

## Хімічні засоби захисту (пестициди)

### Лекція 6. Токсичність пестицидів для навколишнього середовища

#### План

1. *Форми дії пестицидів*
2. *Джерела і причини забруднення навколишнього середовища*
3. *Забруднення та поведінка пестицидів у ґрунті*
4. *Вплив пестицидів на ґрунтову мікрофлору*

Навколишнє середовище — це сукупність фізичних, хімічних, біологічних, а також соціальних факторів, здатних впливати безпосередньо або опосередковано, швидко або через певний час на біоту і здоров'я людини.

#### **1. Встановлено такі форми дії пестицидів у біосфері:**

**Локальна дія.** Безпосередня дія на шкідливі організми або опосередковано на інші організми, воду, ґрунт. Ефективність локальної дії пестицидів визначається дозою, формою, способом застосування, вибірковістю дії і швидкістю розкладання у навколишньому середовищі. Післядія близька (ландшафтно-регіональна). За тривалістю та характером впливу пестициду на довкілля вона залежить від рельєфу, ґрунтових і погодно-кліматичних умов.

**Післядія віддалена (регіонально-басейнова).** Характерна для стійких пестицидів, здатних у вигляді розчинів, суспензій або в сорбованому стані з ґрунтовими колоїдами мігрувати у басейни річок, їх заплавами і терасами.

**Післядія дуже віддалена (глобальна)** — вплив на планету в цілому (океани, суша, атмосфера). Це пов'язано з перенесенням стійких пестицидних речовин повітряними течіями, водою, циклонами, штормами, масовими міграціями птахів, тварин і людей, рухом транспортних засобів, перевезенням вантажів, сировини, продуктів харчування тощо.

#### **Результатом впливу пестицидів може бути:**

- формування резистентності у шкідливих організмів;
- вплив на рослини і тварин;
- накопичення і передавання ланцюгами живлення.

Циркуляція пестицидів у навколишньому середовищі може відбуватися за схемами: повітря — рослина — ґрунт — рослина — травоїдна тварина — людина; ґрунт — вода — зоофітопланктон — риба — людина.

Стан навколишнього середовища оцінюється за критеріями хімічного моніторингу з використанням стандартних високочутливих методів аналізу залишків пестицидів.

#### **2. ДЖЕРЕЛА І ПРИЧИНИ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ПЕСТИЦИДАМИ**

У навколишньому середовищі пестициди поширюються через повітря, воду, рослини, тварин, а також людьми, які з ними працюють.

Охорона природи і раціональне використання її ресурсів — одна із важливих проблем сучасності, від правильного вирішення якої значною мірою залежить успішний розвиток економіки, безпека життєдіяльності і збереження навколишнього середовища в екологічно чистому стані.

При сучасному рівні хімізації сільськогосподарського виробництва в умовах значного збільшення кількості і розширення асортименту пестицидів охорона навколишнього середовища від забруднення має надзвичайно важливе значення і потребує встановлення суворих регламентів і чітко організованої системи контролю за їх дотриманням. Причини забруднення навколишнього середовища пестицидами полягають у порушенні регламентів їх застосування, використанні персистентних препаратів та інших технологічних факторів.

Передозування пестицидів. Особливі ситуації забруднення об'єктів навколишнього середовища виникають при підвищених нормах витрати пестицидів. Використання максимальних норм витрати пестицидів є найбільш поширеною причиною забруднення навколишнього середовища. На оброблених площах розрізняють локальне забруднення (смуги перекриття, проходів і поворотів агрегату, використання невідкаліброваних або несправних розпилювачів) і суцільні передозування (спричинені помилками при розрахунку необхідної норми витрати пестициду і робочої суміші тощо). Систематичне використання персистентних пестицидів без урахування самоочисної здатності ґрунту може призвести до їх поступового накопичення і перевищення МДР.

Використання забруднених обприскувачів або тари є однією із причин пошкодження або знищення залишками гербіцидів чутливих культур, токсична доза для яких менша за 1 г/га, — кукурудзи, цукрового буряку, соняшнику, сої, картоплі, рапсу та ін. Для застосування гербіцидів необхідно використовувати окремі обприскувачі. Ці вимоги не можна виконати при використанні спецавіації, тому необхідно ретельно очищати апаратуру від гербіцидних залишків. При відмиванні апаратури від гербіцидів використовуються водні розчини карбонату натрію, аміаку та інші електроліти, для ефірів та інших гідрофобних препаратів — мінеральні масла та водні розчини ПАР. До негативних наслідків може призвести використання неякісно очищеної тари з-під пестицидів.

Використання неперевіраних сумішей пестицидів або комбіноване їх застосування з іншими агрохімікатами. У сучасних технологіях вирощування сільськогосподарських культур широко застосовуються суміші пестицидів і агрохімікатів. За відсутності необхідної інформації про сумісність компонентів їх застосування може стати однією з причин негативного впливу на культурні рослини з непередбачуваними наслідками післядії в агроценозах. Оскільки не мо-

жна передбачити дію всіх поєднань препаратів при використанні їх у сумішах, перед застосуванням рекомендується провести дослідження пестицидних сумішей з метою визначення їх фітотоксичної дії на рослини за конкретних умов. Згідно з чинними нормативними актами з питань захисту рослин, суміші агрохімікатів, офіційно не дозволені для застосування, категорично заборонено використовувати.

Помилки при виборі пестицидів можуть бути пов'язані з відсутністю етикетки на тарі, порушеннями при зберіганні та безвідповідальністю фахівців при виконанні цієї роботи. Серед пестицидів є група препаратів, які необхідно зберігати тільки при плюсовій температурі. При замерзанні в них відбуваються фізико-хімічні зміни, що спричиняють втрату пестицидної дії або появу фітотоксичності для культурних рослин.

Забруднення пестицидами атмосферного повітря. Рух і переміщення частини пестициду з місця використання повітряними потоками називається знесенням. Основним джерелом надходження пестицидів у повітряне середовище є обробка сільськогосподарських культур, лісових насаджень і наступне випаровування з поверхні об'єктів. Розсіювання пестицидів, інтенсивність забруднення ними атмосферного повітря визначається особливостями і способом застосування препарату, його леткістю, кількістю обробок, метеорологічними факторами (температурою, швидкістю вітру тощо). Вивітрювання пестицидів з поверхні ґрунту проходить значно швидше, ніж при внесенні препаратів у ґрунт, де вони утримуються ґрунтовими колоїдами. Одна й та сама речовина з поверхні ґрунту вивітрюється з різною швидкістю залежно від температури і вологості, концентрації і швидкості вітру. Легкі частинки пилоподібних препаратів або змочуваних порошків легко переносяться повітрям. Гранули і брикети важчі, тому мають тенденцію швидше осідати. Розпилювальний наконечник високого тиску та малий наконечник утворюють дуже маленькі краплини, які легко зносяться. Розпилювальний наконечник низького тиску та великий наконечник утворюють більші краплини з меншою здатністю до знесення. Можливість знесення частини краплин пестициду залежить від способу його застосування. При нижчій висоті розсіювання робоча суміш меншою мірою потрапляє в повітряні потоки та менше зноситься, і навпаки.

Забруднення атмосферного повітря пестицидами характеризується таким показником, як гранично допустима концентрація (ГДК). Відповідно до санітарних норм максимально допустимі рівні вмісту пестициду в повітрі робочої зони становлять 0,001 – 0,05 мг/м<sup>3</sup>.

Забруднення та поведінка пестицидів у водоймах. Пестициди можуть потрапляти у водойми безпосередньо із ґрунту або атмосфери. У відкриті водойми вони потрапляють зі стічними й талими водами, при авіаційних і наземних обробках сільгоспугідь і лісових

насаджень, а також при безпосередньому знищенні бур'янів, водоростей, молюсків тощо.

Із атмосфери у воду пестициди потрапляють з опадами, при вітрюванні та вимиванні з поверхні в глибші шари ґрунту. Рух пестицидів до води відбувається внаслідок стікання з оброблюваної поверхні або внаслідок вилуговування у нижні шари з поверхні ґрунту. Стікання і вилуговування трапляються, коли на поверхню потрапляє надлишок рідкого пестициду або на поверхню, яка містить залишки пестициду, потрапляє забагато дощової чи іригаційної води. Стічна вода може потрапляти в дренажні канали, струмки, ставки або в річки, по яких пестициди можуть переміщуватися на великі відстані. Пестициди також вилуговуються у нижні горизонти ґрунту, досягаючи підґрунтової води. Стікання пестициду може завдати значної шкоди рибі та іншим гідробіонтам у ставках, струмках, озерах і річках. Розподіл пестицидів у товщі води залежить від їх фізико-хімічних властивостей (об'ємної маси, розчинності), препаративних форм тощо. На швидкість руйнування пестицидів у воді впливає її температура, рН, рівень загального забруднення, властивості діючої речовини.

Пестициди, які потрапили до водойм, можуть руйнуватися, або, якщо вони стабільні, мігрувати і накопичуватися у гідробіонтах і мулі, що визначає їх небезпеку для водного середовища. Для характеристики стабільності препарату у воді визначають  $t_{50}$  і  $t_{95}$  розпаду. Стабільність оцінюється за шкалою: перший клас — високостабільні препарати ( $t_{95}$  понад 30 діб), другий — стабільні (11 – 30), третій — середньостабільні (6 – 10) і четвертий — малостабільні (до 5 діб). Від тривалості зберігання пестициду у воді залежить його дія на водойми та екологічні наслідки, тому при підборі асортименту препаратів слід враховувати і показники стабільності. Стабільність речовини, крім її хімічної природи, залежить також від препаративної форми, норми витрат, погодних умов.

Особливістю пестицидів як забрудників навколишнього середовища є їх біологічний вплив на нецільові організми, а також здатність проявляти небажану опосередковану дію.

### **ЗАБРУДНЕННЯ ТА ПОВЕДІНКА ПЕСТИЦИДІВ У ҐРУНТІ**

У ґрунт пестициди потрапляють в усіх випадках їх використання. Надалі певна їх частина розкладається на нетоксичні продукти протягом кількох місяців і не залишає помітного негативного впливу, інша частина зберігається роками і потрапляє в систему колообігу речовин у природі. Пестициди потрапляють в атмосферу при випаровуванні, а потім випадають з дощем, вимиваються опадами або ґрунтовою водою в глибокі підґрунтові шари, виносяться коренями рослин на поверхню із ґрунтовим розчином, у мікрокількостях надходять у продукти харчування і знову в ґрунт. Тривалість цих процесів залежить від природних і антропогенних факторів, які впли-

вають на розпад пестицидів у ґрунті.

**Природні фактори.** Біологічні процеси є основними в розкладанні більшості пестицидів. Біологічна активність ґрунту визначається його типом, генетичним шаром, рН, вмістом органічної речовини, гідротермічним режимом, умовами аерації тощо. Особливості поширення ґрунтових мікроорганізмів пов'язані з географією основних типів ґрунтів. У міру просування із півночі на південь біогенність ґрунтів зростає. Різну мікробіологічну активність ґрунтів визначає температурний режим.

Швидкість інактивації і розкладання пестицидів залежать від типу ґрунту, ступеня його окультуреності, мінерального і механічного складу тощо. Нерівномірна локалізація мікрофлори у різних генетичних горизонтах ґрунту та їх неоднакова біологічна активність впливають на повноту деградації пестицидів. Тому для навколишнього середовища найбільш небезпечними є інертні та персистентні пестициди з високою міграційною здатністю. Такі препарати після проникнення у глибші шари ґрунту тривалий час можуть зберігатися без істотних змін.

**Кислотність ґрунту.** Для більшості ґрунтових мікроорганізмів оптимальний показник рН = 6,5 – 7,5 (нейтральне середовище). Можна передбачити, що в межах цих показників рН мікробіологічна трансформація (розкладання) пестицидів у ґрунті повинна проходити найбільш інтенсивно. Проте, як свідчать дослідження, значення рН середовища по-різному впливають на трансформацію окремих пестицидів. Пестицидна активність зменшується завдяки адсорбції препаратів і продуктів їх деградації ґрунтовими колоїдами. Ступінь адсорбції пестицидів значною мірою залежить від вмісту гумусу в ґрунті. Ґрунтами з високим вмістом органічної речовини адсорбується більша кількість пестицидів порівняно з суглинковими та піщаними.

**Вологість ґрунту.** Якщо у ґрунті більше води, ніж він може поглинути, вона разом з пестицидами легко проникає до підземних вод. Злива або надмірне зрошення можуть спричинити таке явище.

**Аерація ґрунту.** Більшість ґрунтових мікроорганізмів є активними в аеробних умовах, тому найчастіше аерація позитивно впливає на розкладання пестицидів.

**Норми витрати препаратів.** Пестициди як біологічно активні речовини не повинні накопичуватися у ґрунті в концентраціях, які негативно впливають на життєдіяльність мікроорганізмів. Тому застосовувати пестициди необхідно згідно з регламентом, особливо дотримуватися норми витрати препаратів, що є надзвичайно важливим для самоочищення ґрунту.

Леткість пестицидів залежить від температури та вологості ґрунту і повітря. Наприклад, через 15 хв після застосування ептаму витрати його з сухого ґрунту становлять 20 %, з вологого — 27, з сиро-

го — 44 %. Це стосується й інших летких препаратів, які вносяться у ґрунт. Адсорбція пари летких пестицидів сухим ґрунтом значно вища, ніж вологим. Це дає змогу застосовувати їх при сухому ґрунті без ризику зменшення ефективності.

Детоксикація пестицидів у ґрунті й інших середовищах значною мірою залежить від властивостей ґрунту, погодно-кліматичних факторів (опадів, температури, інсоляції). Вони можуть змінюватися залежно від обробітку ґрунту, зрошення, використання добрив, культури і способу застосування препаратів. З підвищенням температури і активності сонячної інсоляції швидкість розкладання збільшується. Термін збереження пестицидів у ґрунті залежить від виду і масштабів їх застосування.

Одним з основних факторів, здатних запобігати забрудненню ґрунту пестицидами, є науково обґрунтоване зменшення норм витрати препаратів, кратності обробок та оптимізація їх застосування. Заміна суцільних обробок смуговими і крайовими, застосування бакових сумішей значно зменшують витрати препаратів на одиницю площі, а відтак — і забруднення ґрунту.

### **3. ВПЛИВ ПЕСТИЦИДІВ НА ҐРУНТОВУ МІКРОФЛОРУ**

Пестициди при безпосередньому внесенні в ґрунт або при проникненні в ґрунт з опадами можуть зберігатися в ньому протягом порівняно тривалого часу і певним чином впливати на ґрунтову мікрофлору, якої налічується 80 – 100 млн і більше в 1 см<sup>3</sup> ґрунту. Характер і ступінь цього впливу різні і залежать від властивостей і норми витрат самого препарату, тривалості його збереження у ґрунті, видового складу мікроорганізмів, механічного складу і структури ґрунту, температури, вологості, мікробіологічної активності ґрунту і інших факторів.

Дію пестицидів оцінюють на основні групи ґрунтових мікроорганізмів шляхом визначення наявності їх у ґрунті і співвідношення мікроорганізмів з різних груп до і після обробки його пестицидами. Пряма дія на ґрунт оцінюється за кількома показниками, які використовуються у ґрунтознавстві. Обов'язково оцінюється дія препаратів на основні групи ґрунтових мікроорганізмів, що здійснюється шляхом визначення наявності їх у ґрунті і співвідношення мікроорганізмів різних груп до обробки та після обробки його пестицидом. Крім того, визначається активність нітрифікуючих бактерій, а також фіксатора азоту — азотобактера. Пригнічення нітрифікуючих бактерій спричинює порушення азотного обміну та накопичення у ґрунті токсичних нітратів.

Ґрунтові мікроорганізми мають різну чутливість до дії інсектицидів. При ускладненні клітинної структури мікроорганізмів спостерігається підвищення чутливості до цих сполук. Чутливість окремих груп мікроорганізмів до інсектицидів зростає у ряду: бактерії, актиноміцети, гриби. Навіть серед бактерій нітрифікуючі і деякі аеробні

бактерії, що розкладають целюлозу, більш чутливі до інсектицидів, ніж азотобактер. Тому тривале та систематичне застосування інсектицидів може викликати деяку перебудову мікробного ценозу ґрунту і накопичення в ньому целюлози рослинних решток.

Фунгіциди, які застосовуються для протруювання насіння, негативно впливають на ґрунтову мікрофлору. Препарати, які використовуються для захисту рослин від хвороб у період вегетації, не впливають на чисельність ґрунтових мікроорганізмів.

Гербіциди порівняно швидко розкладаються у ґрунті і застосування їх у рекомендованих нормах в цілому не впливає негативно на мікрофлору ґрунту. При безпосередньому внесенні їх у ґрунт, особливо у підвищених дозах, спостерігається тимчасове перегрупування у складі мікрофлори. Інколи настає недовгий період депресії активності мікрофлори, яка відновлюється завдяки появі стійких мутантних форм або за рахунок утворення ферментів, які гідролізують препарат.

Залежно від швидкості розкладання в об'єктах навколишнього середовища всі сучасні препарати поділяються на шість груп:

1) строк розкладання менше трьох місяців; 2) від трьох до шести місяців; 3) від шести до дванадцяти місяців; 4) від дванадцяти до вісімнадцяти місяців; 5) до двох років; 6) препарати з довготривалістю повного розкладання більше двох років.

Цілком очевидно, що швидкість розкладання пестициду залежить не тільки від його фізико-хімічних властивостей і будови, а й від ґрунтово-кліматичних умов регіону. Так, розкладання будь-якого органічного пестициду відбуватиметься значно швидше у жаркому і вологому кліматі, ніж у холодному й сухому. В зв'язку з цим наведена вище класифікація пестицидів за швидкістю їх розкладання у навколишньому середовищі носить умовний характер, адже той самий препарат у різних кліматичних умовах буде розкладатись за різний період часу (рис. 6).

Залежно від середовища змінюються фактори, що впливають на розкладання токсиканту. В атмосфері пара пестициду зазнає дії сонячного випромінювання, води і кисню повітря, а в деяких випадках — й озону. Головними реакціями розкладання пестицидів в атмосфері є: гідроліз парою води, окиснення киснем і озоном, а також фотохімічні перетворення. Чим інтенсивніше освітлення, тим швидше відбуваються процеси розкладання препарату в атмосфері. Крім того, частина препарату розсіюється у верхніх шарах атмосфери. У більшості випадків розкладання препаратів відбувається досить швидко і завершується протягом кількох годин. Однак не завжди фотохімічне розкладання відбувається з утворенням найпростіших продуктів окиснення початкового пестициду. У деяких випадках утворюються складні продукти конденсації, які потім потрапляють у водойми і в ґрунт, де і відбувається їхня подальша деструкція. Це

особливо часто спостерігається для складних азотовмісних сполук типу заміщених сечовин або динітроанілінів.

У водних системах у розкладанні пестицидів беруть участь не тільки хімічні фактори (реакції окиснення і гідролізу), а й гідробіонти, в організмі яких відбуваються процеси розпаду препаратів. Персистентні препарати здатні накопичуватись в організмі гідробіонтів, що у деяких випадках негативно позначається на життєдіяльності, а інколи призводить до їхньої загибелі. У водному середовищі швидко руйнуються органічні сполуки фосфору, синтетичні піретроїди, ефіри карбонових кислот, похідні карбам

Поряд з гідролізом і окисненням пестицидів у водних системах відбувається сорбція їх донними відкладами.

Фотохімічне розкладання пестицидів у водному середовищі відбувається у найрізноманітніших напрямках, але здебільшого — з утворенням в остаточному підсумку найпростіших продуктів.

Пестициди у ґрунті видозмінюються або зовсім розкладаються також у результаті фізико-хімічних процесів, мікробіологічного розкладання, поглинання вищими рослинами, ґрунтовою фауною. Вони видаляються з ґрунту в результаті вивітрювання, випаровування з парою води, вимивання водою, винесення рослинами.

Значною мірою окремі процеси розпаду пестицидів у ґрунті залежать не тільки від їх властивостей, а й від властивостей ґрунту, кліматичних і екологічних факторів.

Пестициди, що вносяться у ґрунт, знижують свою біологічну активність завдяки адсорбції їх ґрунтовими колоїдами. Ступінь адсорбції більшості інсектицидів і гербіцидів посилюється у ґрунті, що містить перегній, порівняно з суглинком. Встановлено залежність адсорбції від рН і гідролітичної кислотності ґрунту.

Опади і температура також впливають на адсорбцію токсикантів.

Це має практичне значення, оскільки внесення у ґрунт гербіцидів у холодну і сиру погоду супроводжується адсорбуванням їх у поверхневому шарі ґрунту, завдяки чому вони зберігаються від вимивання і розкладання.

Втрата пестицидів з ґрунту за рахунок випаровування з водяною парою в основному характерна для гербіцидів з високою пружністю пари, таких як гезагард, дуал, ерадикан, трефлан. Загортання таких препаратів одразу після обприскування ґрунту значно скорочує їх втрати у пароподібній формі.

Пестициди можуть розкладатися під впливом сонячного світла.

При цьому у процесі фотоокиснення деяких із них, а також метаболітів істотна роль належить довгохвильовому ультрафіолетовому сонячному випромінюванню (290 – 400 нм). Під впливом сонячної радіації втрачають свою токсичність і гербіциди, й інсектициди.

Механізм метаболізму пестицидів під впливом ґрунтових мікроорганізмів зводиться до таких основних реакцій: дегалоїдування,



дезалкілування, окиснення, відновлення, гідролітичне розщеплення ефірного зв'язку.