

# Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

## Pedosféra

### (06)

## Zemědělství a pesticidy

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>**

# Dynamika procesů v půdách

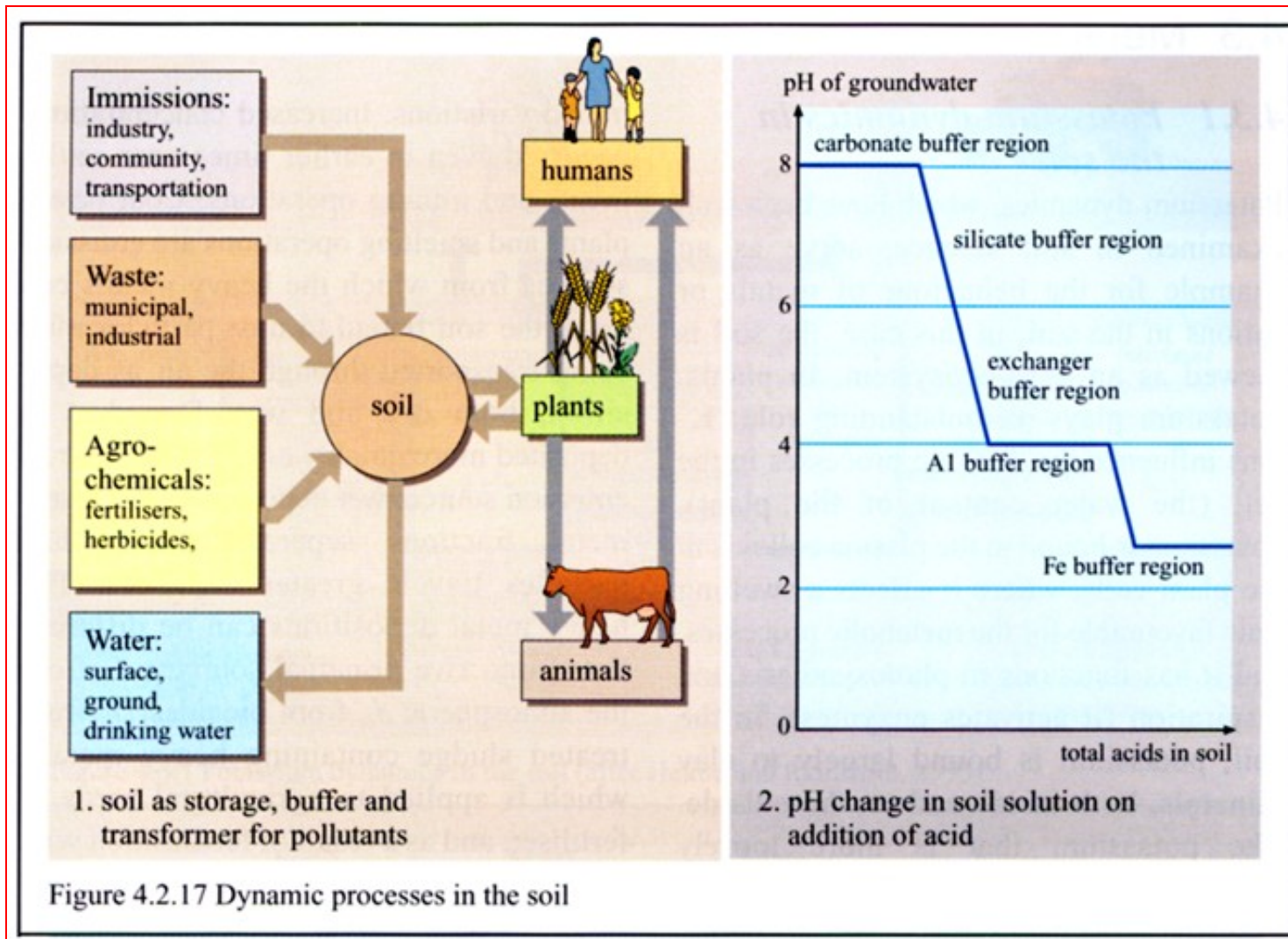


Figure 4.2.17 Dynamic processes in the soil

# Zemědělství

Zajištění produkce potravin - 7 mld - 10 - 11 mld (2100)

Současná situace: přibližně polovina populace nemá dostatečnou výživu

Vyšší produkce potravin:

Účelnější využití zemského povrchu pro zemědělskou velkovýrobu - obtížné, plocha zemědělské půdy je limitována

Intenzifikace zemědělství na existující obhospodařované půdě

Pěstování monokultur - optimální prostředí pro rozšíření škůdců a chorob rostlin

# Zemědělství

## Chemizace zemědělství

Použití  
průmyslových  
hnojiv

Použití chemických  
prostředků na ochranu  
rostlin - pesticidy

# Zemědělství

Použití průmyslových hnojiv a jejich vliv na prostředí:

Biogenní prvky:

- ↪ makrobiogenní - C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe (Na, Si)
- ↪ mikrobiogenní - stopové - B, Mn, Zn, Cu

Příjem:

C, H, O - bez problémů

N - jen některé rostliny přímo (luštěniny), další N -  $\text{NH}_3$ ,

N -  $\text{NO}_3$

P - rostlinné bílkoviny, tuky, NK; spolu s K, Ca, Mg, Fe, S - součást nerostů →  
zvětrávání hornin → uvolnění → roztoky minerálních rozpustných solí  
→ vstřebávání rostlinami +  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  - z odumřelých organismů,  
popř. po působení nitrifikačních

# Zemědělství

**Množství živin** uvolněných přirozenou cestou - při dnešním způsobu intenzivního hospodaření - nedostatečné

**Použití hnojiv** - dodání chybějících živin - udržení úrodnosti polí, vzrůst rostlinné produkce

**Přírodní hnojiva** - malá koncentrace NPK, nesprávný poměr, vedou však k tvorbě humusu

**Průmyslová hnojiva** - minerální soli, průmyslová produkce

# Zemědělství

## Vliv hnojení na prostředí:

- ↪ vzduch - výroba, transport, aplikace
- ↪ voda - OV z výroby a použití, splachy z polí

## Transport z půdy do vody:

- ↪ rozpustnost - čím je větší, tím je transport živin rychlejší a snazší
- ↪ sorpční vlastnosti živin
- ↪ vytěsňování - náhrada jinými ionty, vliv CO<sub>2</sub> (Ca, Mg)
- ↪ snížení migrace - se vzrůstající hloubkou orničního profilu, snížení průsaku atmosférických srážek, nižší mikrobiální činnost

**Povrchový splach živin (N, P) - eutrofizace jezer, rybníků, vodních nádrží, pomalu tekoucích řek.**

# Zemědělství

## Perspektivy:

### výroba hnojiv v optimálních aplikačních formách:

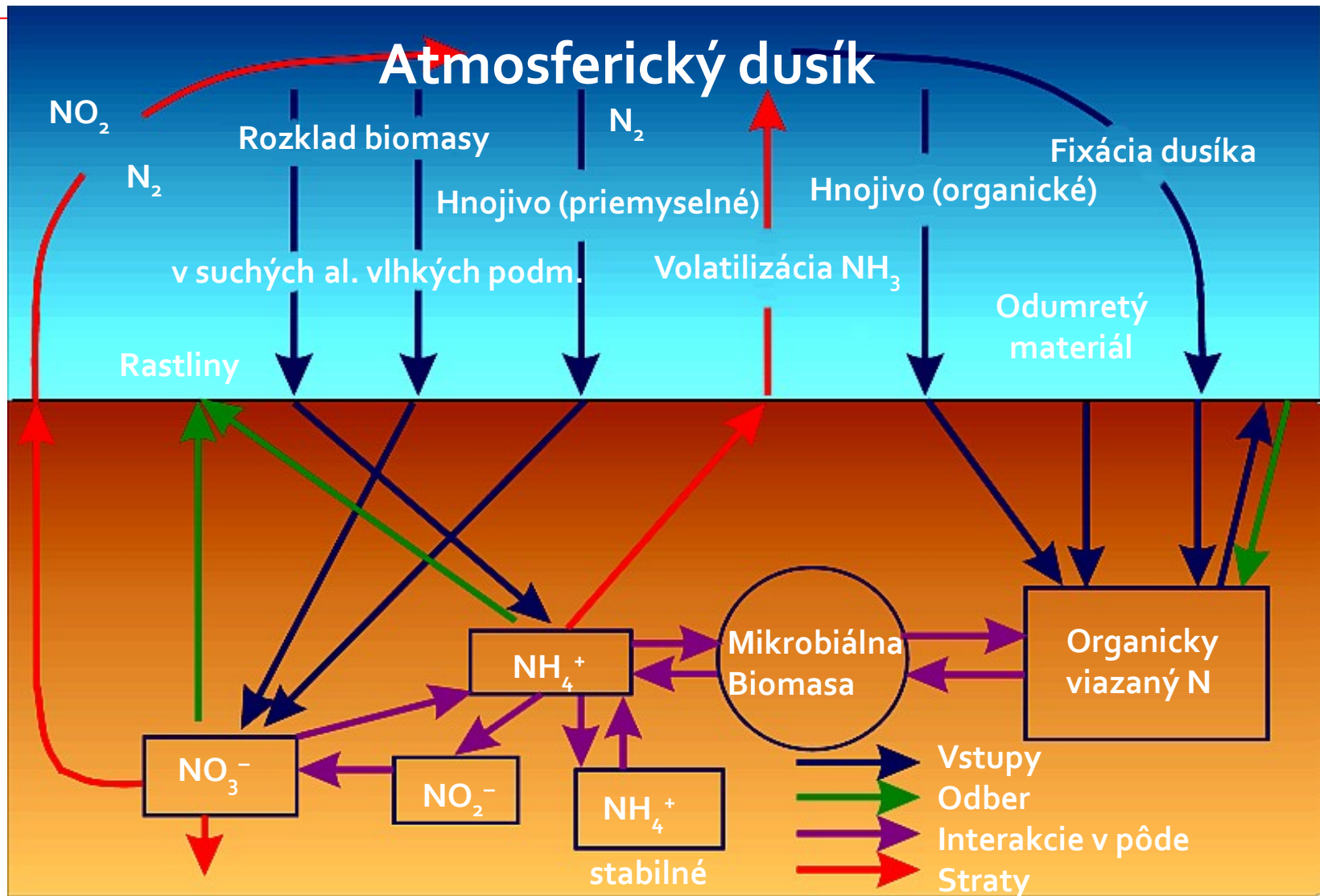
- ↪ kapalná forma - aplikace postřikem (hnojení na list)
- ↪ výroba granulí - účinná látka vázaná na inertní nosič

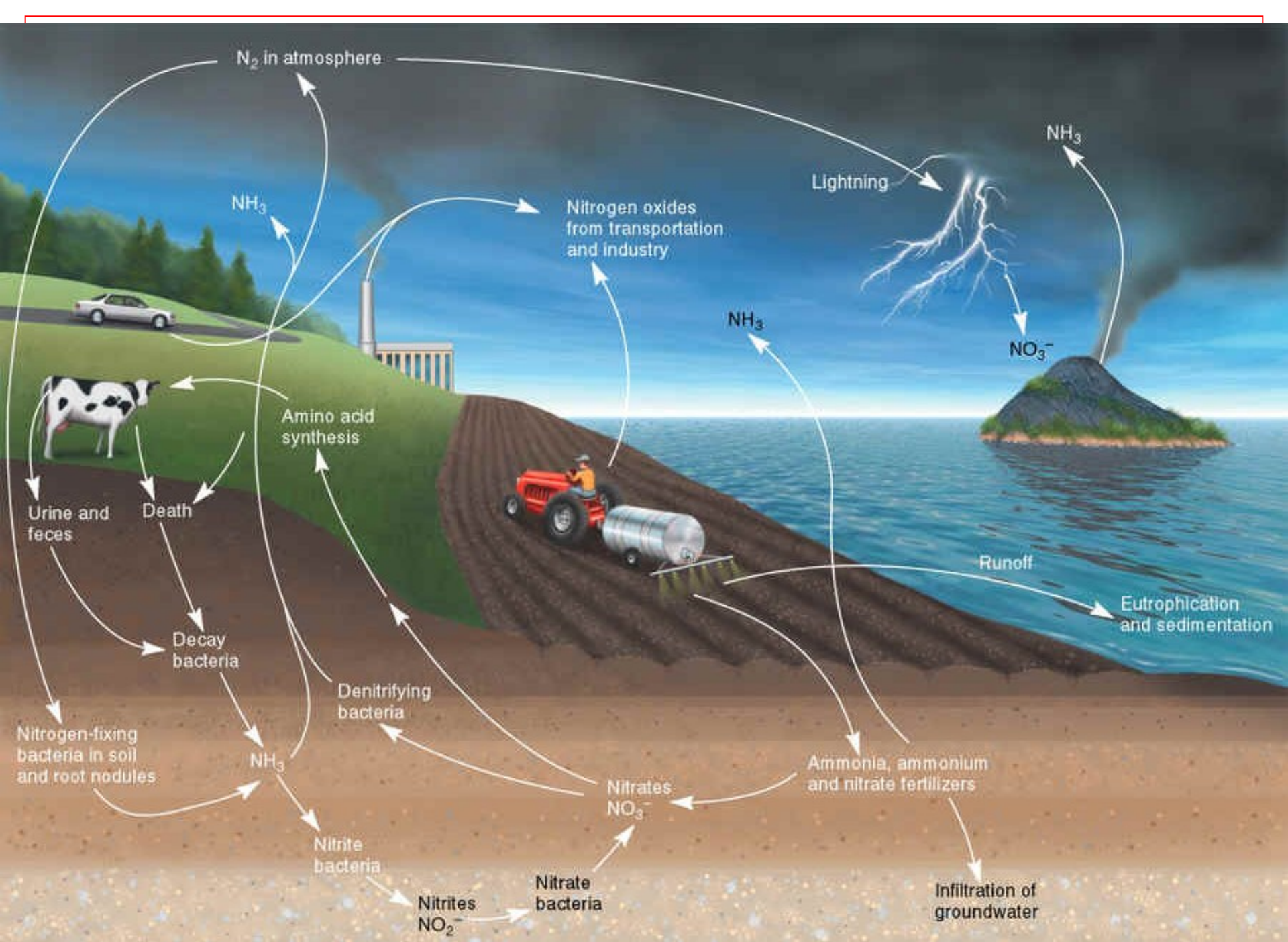


# Dusičnany ( $\text{NO}_3^-$ ) a dusitany ( $\text{NO}_2^-$ )

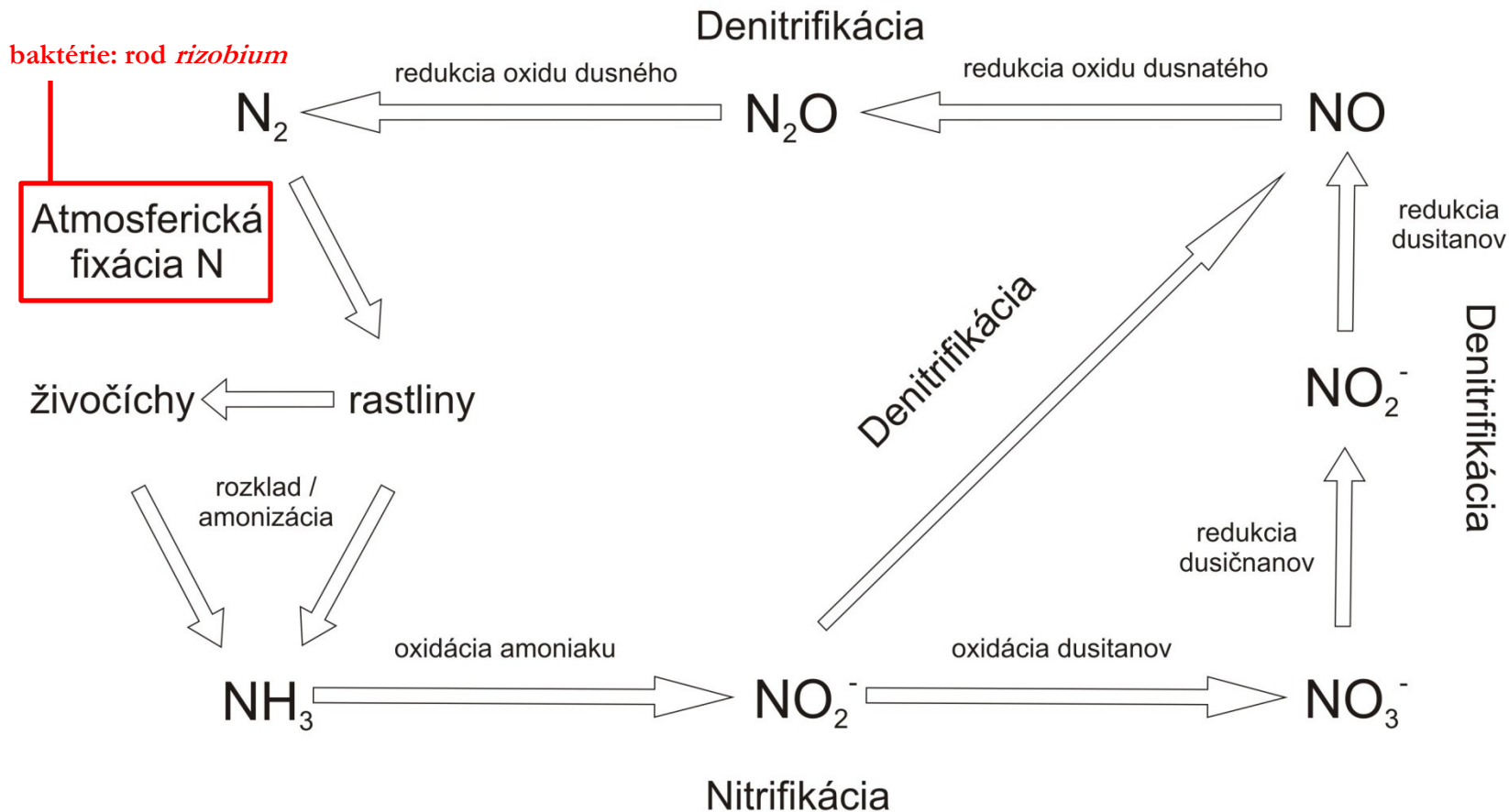
- ↪ **Přítomné** v atmosféře, půdě, vodě a potravinách (zejména v zelenině, ale i v masných výrobcích), vznikají kromě jiného v trávicím traktu živočichů (včetně člověka)
- ↪ Vedle ropných látek a jejich derivátů patří **k častým kontaminantům povrchových a podzemních vod**
- ↪ **Jde o vysoce rozpustné soli, které nejsou sorpčním komplexem půd zadržované**
- ↪ Jsou produkty rozkladu organických látek - nitrifikace
- ↪ Problém jejich zvýšené koncentrace v životním prostředí (především ve vodách) je spojen **s intenzívním zemědělstvím**
- ↪ Jejich **největším zdrojem** pro půdy jsou hnojiva (hlavně průmyslová); významným zdrojem jsou i atmosférické srážky, obsahující v průměru  $8-20 \text{ mg kg}^{-1} \text{ NO}_3^-$  (což přispívá také k **acidifikaci půd**)

# Biogeochemický cyklus dusíku





# Biogeochemický cyklus dusíku



# Vliv dusičnanů na zdraví člověka

- ↪ Přes rozšířený názor o nepříznivém vlivu dusičnanů na lidské zdraví, existují v této oblasti určité nesrovnalosti resp. zjištění které si navzájem odporují.
- ↪ Dusičnany se samy o sobě vyznačují **relativně nízkou mírou toxicity**, avšak přibližně **5%** všech požitých dusičnanů se v slinách a trávicím traktu transformuje na **více toxické dusitany** (vznikají díky redukci bakteriálními enzymy).
- ↪ Problematickým metabolitem dusičnanů jsou **nitroso-sloučeniny** (u cca. 40 druhů zvířat byly prokázány karcinogenní účinky); vznikají reakcí dusitanů s aminy nebo amidy
- ↪ **Dusitany a nitroso-sloučeniny** dále reagují s různými látkami přítomnými v trávicím traktu člověka za vzniku různých **toxických produktů**.

# Vliv dusičnanů na zdraví člověka

**Riziko poškození trávicího traktu v důsledku příjmu  $\text{NO}_3^-$   $\text{NO}_2^-$  je podmíněné:**

- ↪ **množstvím dusičnanů** obsažených zejména v pitné vodě, méně v potravě
- ↪ **jejich vylučováním** (v moči) → jak rychle se tělo dokáže zbavovat nitrátů
- ↪ **výskytem atrofického zápalu žaludku** - ti co trpí „žaludečnými vředy“ jsou náchylnější na toxicity  $\text{NO}_3^-$  resp.  $\text{NO}_2^-$

**Vitamín C** tlumí karcinogenní účinek dusičnanů resp. dusitanů a nitróso-sloučenin → konzumace zeleniny nemusí být z tohoto pohledu nebezpečná

Existuje podezření že vyšší příjem dusičnanů může negativně ovlivňovat **funkci štítné žlázy** – blokuje příjem jódu → zvětšení (hypertrofie) štítné žlázy

# Vliv dusičnanů na zdraví člověka (methemoglobinemie)

- ↪ **Akutní intoxikace dětí** (hlavně kojenců) dusičnany (nebo přesněji řečeno dusitany)
- ↪ **Nejznámější účinek dusitanů na zdraví člověka** - spočívá v schopnosti  $\text{NO}_2^-$  reagovat s hemoglobinem (oxyHb) za vzniku methemoglobinu (MetHb) a dusičnanu:



- ↪ V důsledku tvorby metHb se zásobování jednotlivých orgánů a tkaniv kyslíkem stává omezeným
- ↪ Když poměr metHb dosáhne 10% normální hladiny Hb, objevují se klinické příznaky (od cyanózy - modrého zabarvení kůže v důsledku okysličené krvi až po udušení – asfyxiu)

# Vliv dusičnanů na kojence

**Novorozenci, batolata** - nejohroženější skupina - důvod:

- ↪ Přítomnost tzv. **plodového oxyHb v krvi**, který se oxiduje snadno na metHb v porovnání s oxyHb, který je přítomný v krvi dospělých (resp. starších) lidí
- ↪ Přijímají **vyšší obsah dusičnanů** prostřednictvím pitné vody vzhledem na jejich tělesnou hmotnost
- ↪ Mají **nižší žaludeční kyselost** → je u nich vyšší míra redukce dusičnanu na dusitan



# Chemická ochrana rostlin

Významný faktor intenzifikace zemědělské výroby

**CÍL:** ochrana kulturních rostlin a zásob potravin a materiálů proti rostlinným a živočišným škůdcům a ochrana zdraví rostlin, zvířat a lidí proti přenašečům chorob a parazitům - pesticidy

Z 800 000 existujících druhů hmyzu asi 10 000 způsobuje významné ekonomické ztráty, z 30 000 plevelných rostlin, 1 800 vážně ohrožuje produkci obilí.

**VÝZNAM:**

- ↪ pro produkci potravin
- ↪ snížení výskytu epidemií

# Chemická ochrana rostlin

**PESTICIDY:** látky nebo směsi látek vyráběné pro prevenci, likvidaci, přitahování, postřiky a kontrolu jakéhokoliv hmyzu a nepotřebných druhů rostlin nebo zvířat během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit nebo zvířecích krmiv nebo které mohou být použity u zvířat pro kontrolu ektoparazitů.

Pojem zahrnuje je použití jako rostlinné regulátory, defolianty, inhibitory růstu a látky aplikované na potraviny před a po transportu.

# Rozdělení pesticidů dle biologických účinků

## Zoocidy:

- ↪ **Insekticidy** - proti škodlivému hmyzu, proti určitým vývojovým stádiím
- ↪ **Rotenticidy** - proti škodlivým hlodavcům
- ↪ **Nematocidy** - proti červům (v půdě, kořenovém systému rostlin)
- ↪ **Akaricidy** - proti roztočům
- ↪ **Moluskocidy** - proti škodlivým měkkýšům
- ↪ **Avicidy** - proti škodlivým ptákům

# Rozdělení pesticidů dle biologických účinků

## Fungicidy:

- ↪ Proti chorobám vyvolaným **houbami** - ochrana již vzrostlých rostlin

## Herbicidy:

- ↪ **K hubení plevelu**

## Rozdělení dle způsobu účinku:

- ↪ **Kontaktní** - toxický účinek je vyvolán dotykem
- ↪ **Požerové** - působí přes zažívací ústrojí škůdce
- ↪ **Dýchací** - působí přes dýchací ústrojí
- ↪ **Systémové** - pronikají do rostlinných šťáv - toxické pro rostlinné škůdce

# Typy pesticidních látek - příklady

Pesticidy dle aplikace	Příklady
<b>INSEKTICIDY</b>	
<b>Organochlororové</b>	aldrin, dieldrin, endosulfan, DDT, dicofol, chlordane, endrin, HCH, heptachlor, lindan, methoxychlor, toxaphene
<b>Nesystémové</b>	
<b>Organofosfáty</b>	acephate, azinphos methyl, diazinon, dichlorvos, ethion, fenitrothion, fomofos, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, malathion, mecarbam, mevinphos, methidathion, parathion ethyl, parathion methyl, phosalone, pirimiphos-methyl, quinalphos, sulfotep, terbufos, tetrachlorvinphos, tolclofos-methyl, triazophos,
<b>Karbamáty</b>	carbaryl, fenoxycarb, formethanate, methiocarb, methomyl, propoxur
<b>Amidiny</b>	amitraz, pymetrozine
<b>Systémové</b>	
<b>Organofosfáty</b>	acephate, dimethoate, disulfoton, formothion, heptenophos, methamidophos, mevinphos, phorate, phosphamidon, thiometon, trichlorphon, vamidothion
<b>Karbamáty</b>	aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbofuran, carbosulfan, ethiofencarb, furathiocarb, pirimicarb, pyrethrins, methomyl, oxamyl
<b>Syntetické pyretridy</b>	acrinathrin, allethrin, bifenthrin, bioresmethrin, cyfluthrin, lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, flucythrinate, fluvalinate, permethrin, piperonyl butoxid, tau-fluvalinate,

# Historie pesticidů

History of pesticides : Its development and usage.	
PERIODS	PESTICIDE DEVELOPMENT AND ITS USAGE
<b>BC</b>	
<b>8000</b>	Beginning of the Agriculture.
<b>2500</b>	The Sumerians used sulphur as an acaricide and insecticide.
<b>1200</b>	China used the chalk and wood ash to control the insects. They also used the plant extracts for the control of stored grain pests and arsenic sulphide to control human lice.
<b>1000</b>	Homers refer the use of sulphur compounds.
<b>320 -325</b>	Chinese use ants in citrus groves to control caterpillars.
<b>100</b>	The Romans apply hellebore for control of rats, mice and insects.
<b>AD</b>	
<b>70</b>	The use of sulphur as an insecticide. Arsenic, soda, olive oil was used for the treatment of legumes.
<b>900</b>	Chinese use arsenic to control garden insects.
<b>1600 -1700</b>	Introduction of botanicals such as pyrethrum, rotenone, derris and tobacco leaf infusion.
<b>1765</b>	The first organic insecticide was nicotine, it was applied in its natural form as crushed tobacco leaves for the control of aphids.
<b>1800</b>	Petroleum, Kerosene, Creosote and Turpentine were introduced as insecticides.
<b>1860</b>	Paris green, which is copper salt of arsenic was used to control colorado potato beetle, codling moth and other leaf-eating insects.
<b>1873</b>	DDT was first made in laboratory by Otto Ziedler.
<b>1880</b>	Lime Sulphur used in California against San Jose Scale insect.
<b>1892</b>	Lead arsenate was introduced as one of the most effective inorganic insecticides for the control of pests such as gypsy moth, apple maggot, and various soil insects.

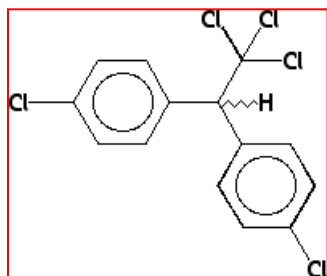
# Historie pesticidů

1900	Sulphur, arsenicals, fluorides, soaps, kerosene and various botanicals such as nicotine, rotenone, pyrethrum, sabadilla and quassia were used as insecticides.
1939	The discovery of insecticidal properties of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by Paul Muller of J.R. Geigy Company, Switzerland. It was first used to control malaria and typhus by the Western allies during World War II.
1940	BHC insecticidal properties were discovered in France and England.
1940	Synthesis of organophosphorous insecticides was subsequently done on a world wide scale (starting from Germany). Three of these compounds HETP, Parathion and Schradan attributed to Gerhard Schrader, were extensively used.
1944	Phenoxy acetic acids were discovered as first selective herbicide e.g. 2,4-D
1949	Captan, first dicarboximide fungicide was introduced.
1950	American insecticide carbaryl was introduced. Malathion was introduced as safest organophosphorus insecticide.
1951	First carbamate insecticides are introduced.
1949 to 1970	The development of a number of synthetic pyrethroids.
1972	<i>Bacillus thuringiensis</i> (Bt) registered as insecticide.
1976	The first synthetic pyrethroid was introduced and since then they have become the second largest class of insecticide used today.
<b>Recent developments in</b>	These include the insect growth regulators (IGR), such as chitin synthesis inhibitors, juvenile hormone mimics, ecdysone agonists, pymetrozine, and other novel agents such as pheromones,

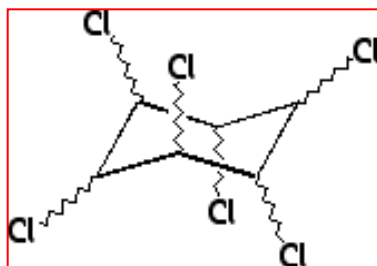
<b>pesticide usage</b>	<i>Bacillus thuringiensis</i> , avermectins, formamidines. Insecticides with novel mode of action such as Imidacloprid, Buprofezin, Benzoylphenyl urea, Cyromazine, Pyrrole insecticides.
<b>December, 2000</b>	122 nations, including US signed a treaty to phase out completely POPs including DDT. Many pesticides are withdrawn or banned for use due to toxicity and persistence in environment.

# Organochlorové POPs insekticidy

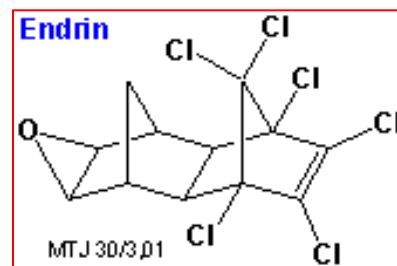
DDT, driny (endrin, aldrin, dieldrin), endosulfan, HCH (lindan), toxafen - řada zakázána, rozvojové země – stále se užívají, persistence !



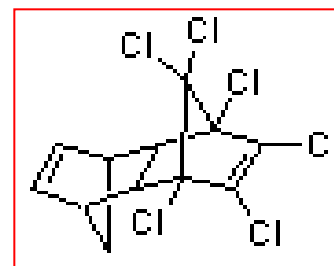
**DDT**



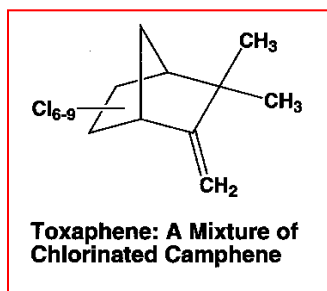
**Lindan**



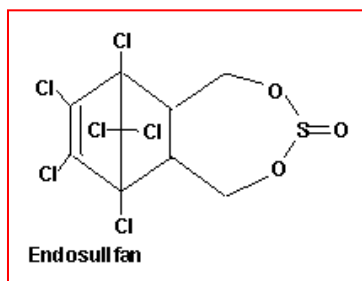
**Endrin**



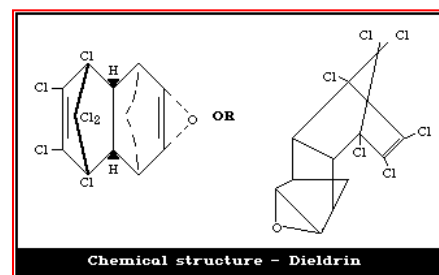
**Aldrin**



**Toxaphene: A Mixture of Chlorinated Camphene**



**Endosulfan**

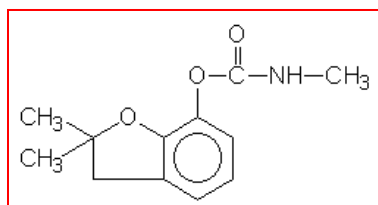


**Dieldrin**

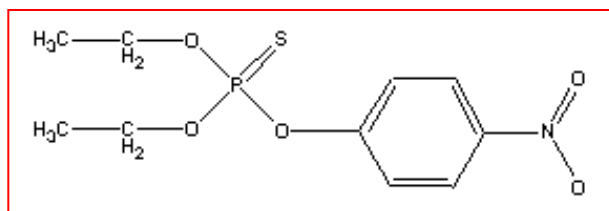


# Pesticidy : insekticidy (nehalogenované)

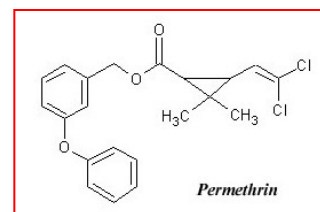
- ↪ **Karbamáty:** adicarb, phorate, carbofuran, carbaryl
- ↪ **Organofosfáty:** acephate, dichlorvos, dicrotophos, trichlofon, chlorpyrifos, diazinon, malathion, parathion
- ↪ **Pyrethroidy:** pyrthrum, permethrin, cypermethrin, flumethrin



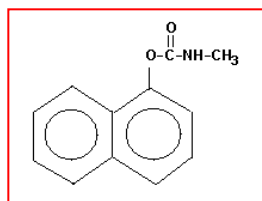
**Carbofuran**



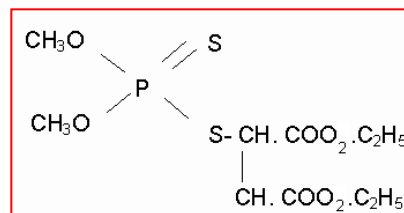
**Parathion**



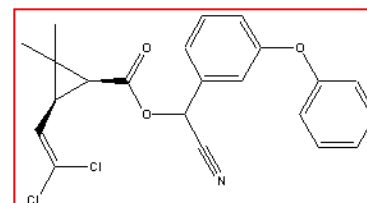
**Permethrin**



**Carbaryl**



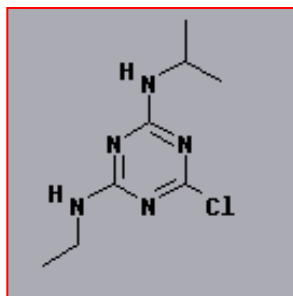
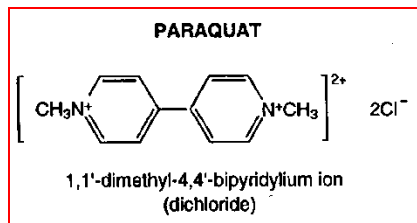
**Malathion**



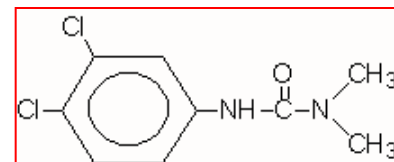
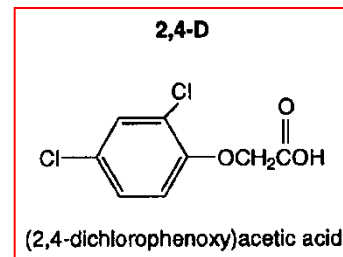
**Cypermethrin**

# Herbicidey

- ↪ **Anorganické - sodium chlorate**
- ↪ **Bipyridylum - paraquat, diquat**
- ↪ **Phenoxy kyseliny - 2,4-D, 2,4,5-T, Mecoprop, Fenprop**
- ↪ **Další organické kyseliny - haloxyfop, dicamba**
- ↪ **Substituované aniliny - alachlor, propachlor, propanil**
- ↪ **Močoviny a thiomčoviny - diuron, linuron, monolinuron**
- ↪ **Nitrily - ioxynil, bromoxynil**
- ↪ **Triaziny - atrazin, simazin**
- ↪ **Triazoly - amitrol**
- ↪ **Organofosfáty - glyphosate, glufosinate**



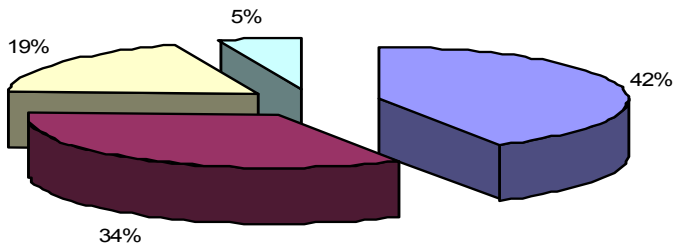
**atrazin**



**Diuron**

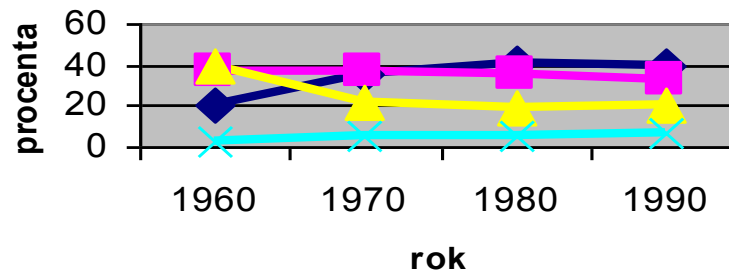
# Světová produkce a použití pesticidů

■ herbicidy ■ insekticidy □ fungicidy □ ostatní



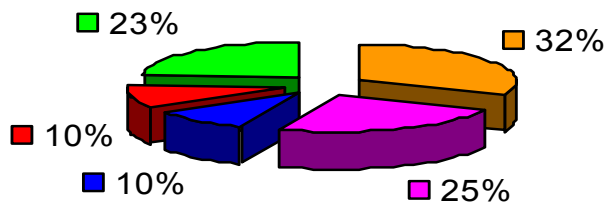
Obr. 3 - Podíl jednotlivých skupin pesticidů na celkové celosvětové produkci v roce 1978

◆ herbicidy ■ insekticidy ▲ fungicidy × ostatní

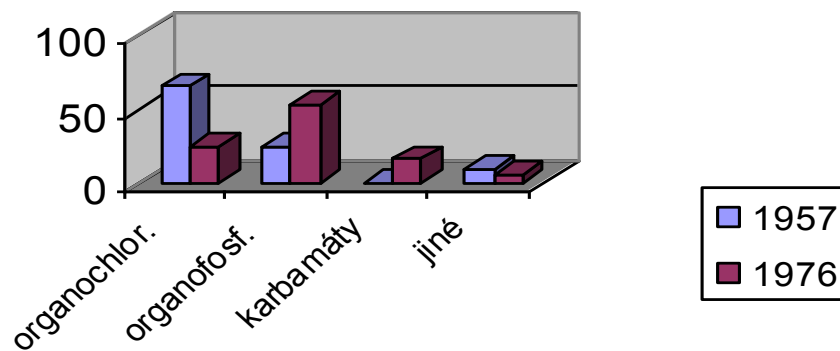


Obr. 4 - Vývoj v používání jednotlivých skupin pesticidů

# Světová produkce a použití pesticidů



obr 5: Podíl na produkci pesticidů v roce 1990 dle oblastí



Obr. 6 -Vývoj zastoupení jednotlivých skupin pesticidů

# Rozdělení dle molekulového mechanismu účinku

- ↪ narušení dýchání
  - ↪ narušení fotosyntézy
  - ↪ inhibice acetylcholinesterázy
  - ↪ neuroaktivita
  - ↪ narušení růstu rostlin
  - ↪ narušení reakcí biosyntézy
  - ↪ nespecifický účinek
  - ↪ neznámý účinek
- ➔ Kolem 500 povolených přípravků (ČSSR 1979 - 470)
  - ➔ Celosvětová produkce - ca 2 mil. t (ČSSR - 250 000) - ca 0,5 kg na osobu - 34 % USA, 45 % Evropa, 21 % zbytek

# Chemická ochrana rostlin

## Způsob aplikace:

- ↪ postřiky:
- ↪ roztoky (vodné, organická rozpouštědla)
- ↪ disperze (emulgované nebo dispergované koncentráty)
- ↪ aerosoly
- ↪ popraše
- ↪ granule
- ↪ návnady
- ↪ součást průmyslových hnojiv

# Chemická ochrana rostlin

## Aplikace:

- ↪ **Dávka** -  $\text{kg, l.ha}^{-1}$
- ↪ **Reziduum** - maximální limit reziduí (MLR) [ $\text{mg.kg}^{-1}$ ] - nejvyšší přípustná koncentrace reziduí pesticidů na sklízených plodinách
- ↪ **Ochranná lhůta** - minimální interval (ve dnech) mezi posledním ošetřením a sklizní (event. termínem ošetření a setím či jinou manipulací s rostlinou)
- ↪ **Přípustná denní dávka (ADI)** - denní dávka chemických látek, jež je neškodná při celoživotní expozici [ $\text{mg.kg}^{-1}.\text{den}^{-1}$ ]
- ↪ **Zanedbatelné riziko** - množství rezidua neškodné po celou dobu působení

# Chemická ochrana rostlin

**Přípustné množství - přípustná koncentrace rezidua v/na**

**potravě:**

[mg.kg<sup>-1</sup> ž. hm.]

průměrná  
hmotnost  
spotřebitele

průměrná denní  
spotřeba sledované  
potravin

$$PM [ppm] = ADI * G / E$$

**Dovolená mez - dovolená koncentrace v/na potravě (přihlíží se k rozmezí reziduí, které skutečně zůstávají na/v potravě v době nabídky ke konzumaci a k přípustnému množství)**

**Přípustné množství > dovolená mez**

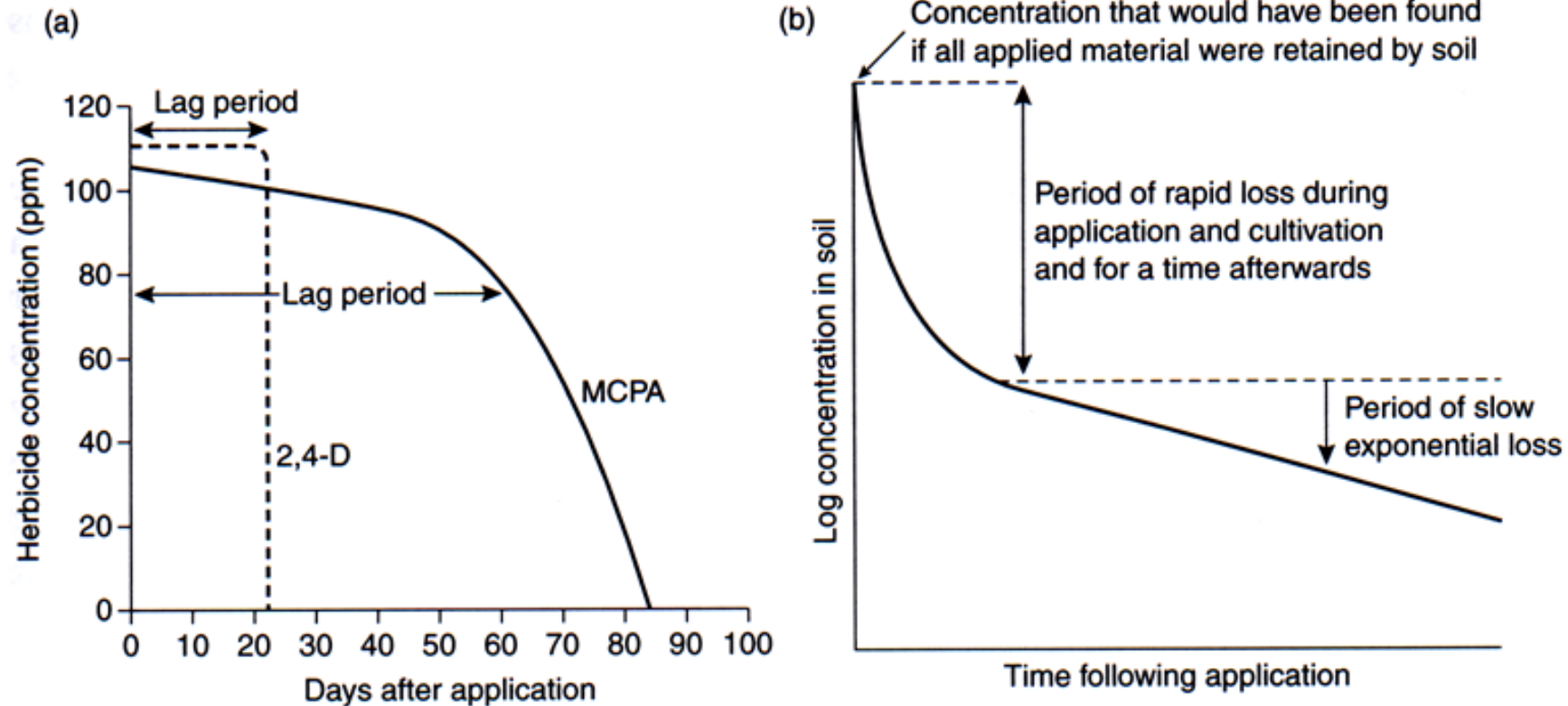
**Akutní toxicita, chronická toxicita**

**Persistence**

**Bioakumulace**



# Ztráty pesticidů z půd



**FIGURE 4.3** *Loss of pesticides from soil. (a) Breakdown of herbicides in soil. (b) Disappearance of persistent organochlorine insecticides from soils. From Walker et al. (2000).*

# Chemická ochrana rostlin

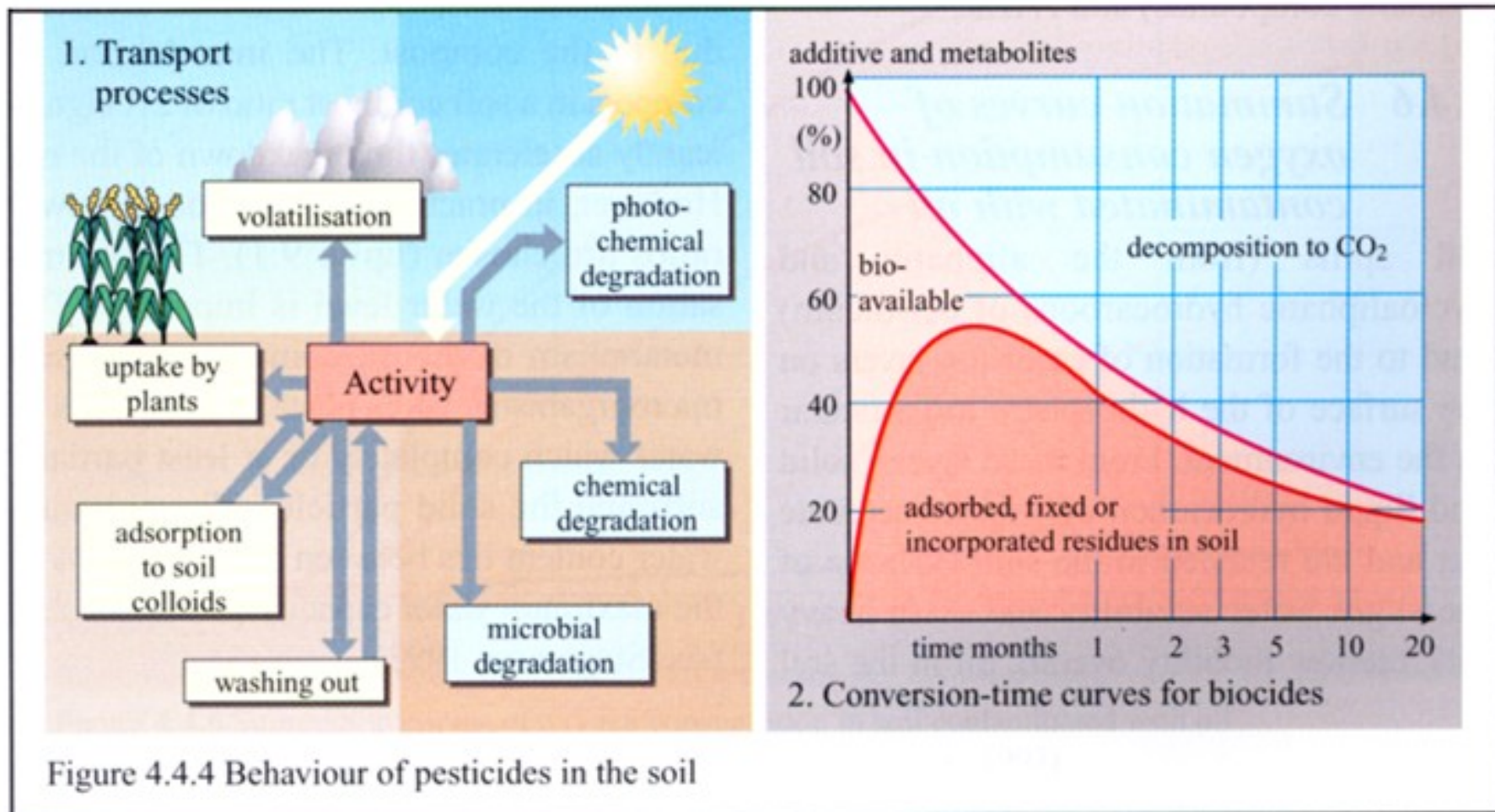
## RIZIKA:

- ↪ **toxicita pesticidů pro užitečný hmyz, užitkový hmyz, člověka**
- ↪ **toxické degradační produkty**
- ↪ **riziko biologické přizpůsobivosti - adaptace organismů - rezistence škůdců vůči pesticidům - zvyšování dávek - zvyšování reziduí**
- ↪ **persistence v prostředí - adsorpce půdní organickou hmotou - snížení pohyblivosti, biodostupnosti, sekundární kontaminace**

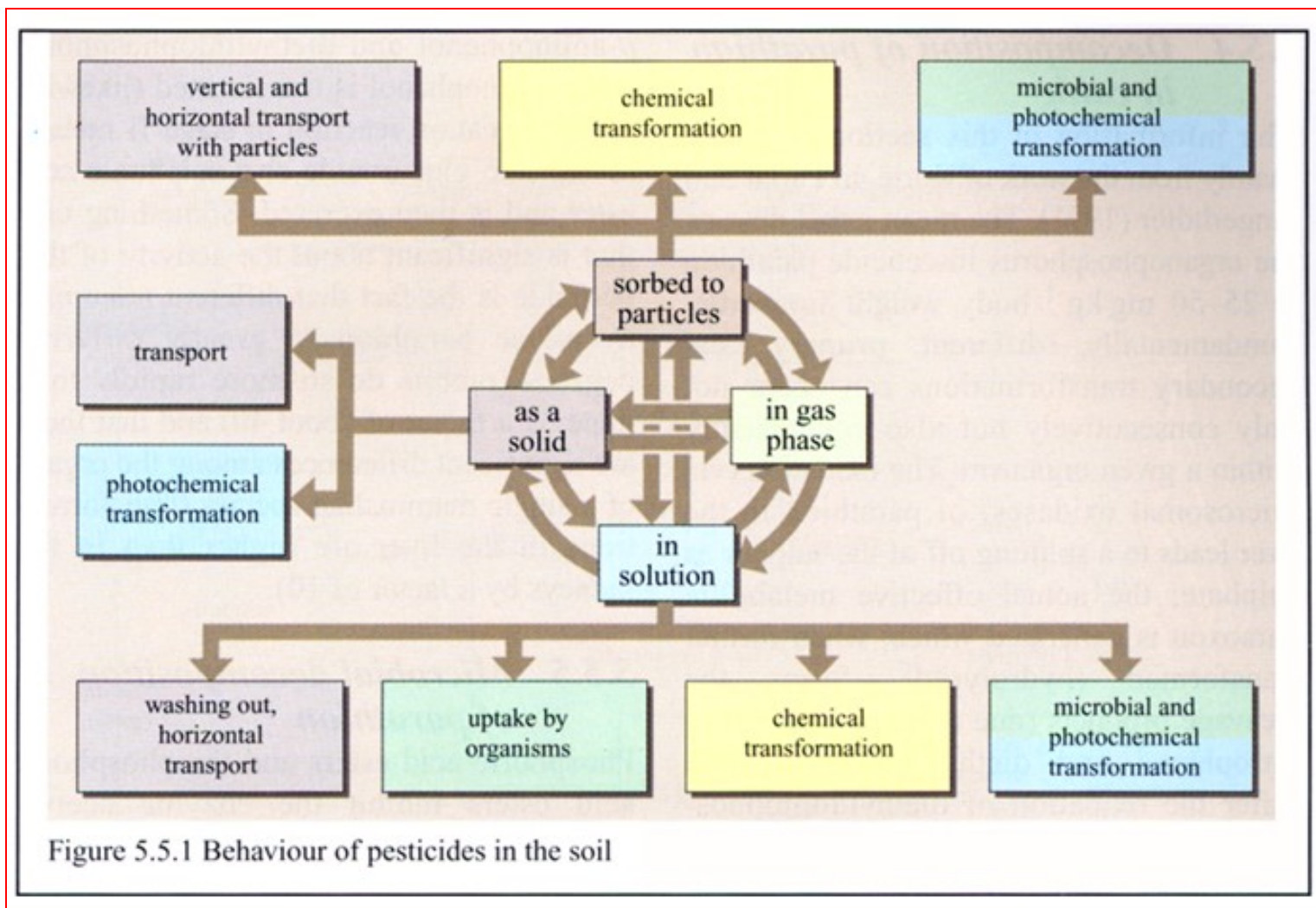
# Zdroje, vstupy do prostředí, osud v prostředí

- ↪ **Organické sloučeniny používané v zemědělství - DDT, HCHs, PCCs, chlordany, cyklodieny, atraziny**
- ↪ **Vedlejší produkty průmyslových aktivit - HCB, PeCP**
- ↪ **Produkty chemických transformací - DDE a DDD z metabolismu DDT, dieldrin oxidací aldrinu**
- ↪ **Produkty biochemických transformací - methyl-sulfonylové deriváty**

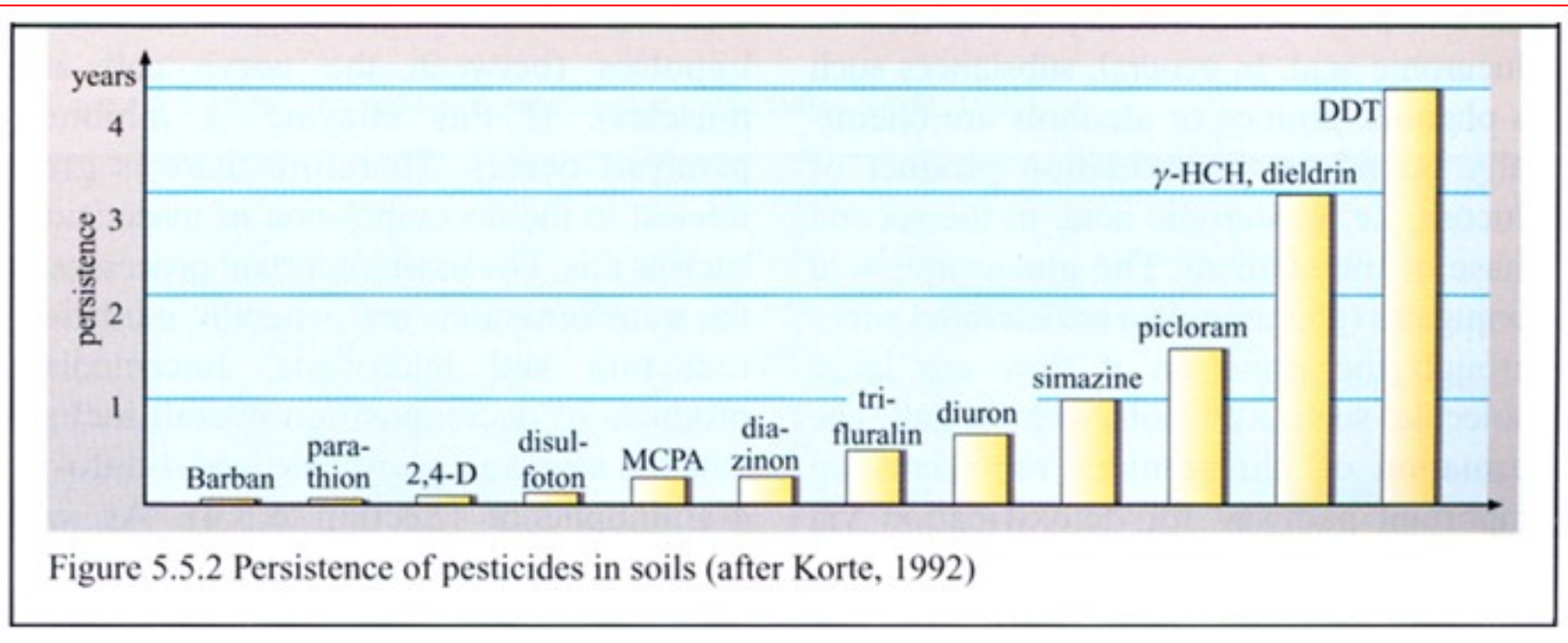
# Chování pesticidů v půdách



# Chování pesticidů v půdách



# Persistence pesticidů v půdách



# Faktory ovlivňující vstupy pesticidů do prostředí

- ↪ typ, složení, forma a množství aplikovaných pesticidů
- ↪ typ, složení, forma a množství aplikovaných kalů
- ↪ vlastnosti půdy
- ↪ množství aktivní biomasy
- ↪ množství srážek
- ↪ teplota vzduchu
- ↪ množství slunečního záření

# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

## Obecně:

- ↪ výroba
- ↪ použití
- ↪ environmentální kontaminace
- ↪ likvidace odpadů a materiálů obsahujících daný pesticid
- ↪ vytěkávání ze skládek a půd

## HCHs (izomery, technická směs):

- ↪ použití při chovu hospodářských zvířat
- ↪ použití v dřevařském průmyslu

## HCB:

- ↪ spalování odpadů
- ↪ použití jako meziprodukt



# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

## Aplikace a těkání pesticidů

↪ Letecká aplikace - ztráty až 50 %

## Depozice na:

↪ **povrch půdy** - postupná adsorpce na půdní organickou hmotu, desorpce - vymývání do spodních vrstev a kontaminace podzemních vod

↪ **povrchu vegetace** - adsorpce (jiný mechanismus) - při zemědělských aplikacích usnadněno přidavkem různých smáčedel do aplikovaného roztoku.

# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

Půdy jsou největší zásobárnou pesticidů a dalších POPs prostředí.

Vzduch je ale primární cestou, kterou se dostávají k člověku:

- ↪ ze vzduchu kondenzují na povrchu zemědělských plodin
- ↪ ty jsou konzumovány dobyt看em a koncentrují se v jeho tukových tkáních a v mléčném tuku

Výměna plynných pesticidů mezi půdou a vzduchem je důležitý proces pro expozici lidí.

# Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

Depozice na půdu snižuje obsah kontaminantů ve vzduchu a tím i riziko expozice, naopak rezidua z půdy mohou být remobilizována, vstoupit do potravního řetězce a zvýšit riziko expozice.

Tato výměna hraje také důležitou roli v teorii distribuce pesticidů a dalších SVOCs globální „destilací“.

Výměna polutantů v plynném stavu mezi atmosférou a půdou je difusní proces.

# Biodegradace pesticidů

- ↪ **Mikrobiální degradace** nejlépe probíhá ve svrchní, provzdušněné vrstvě půdy za dostatečné vlhkosti a teploty.
- ↪ **Za anaerobních podmínek je vždy nižší a uplatňuje se např. denitrifikace.**
- ↪ **Produktem biodegradací jsou ale mnohdy látky ještě více persistentní a toxické než původní pesticid.**

# Biodegradace pesticidů

- ↪ Někdy lze přítomnosti těchto produktů použít jako důkaz biodegradace a stanovit i její míru např. poměr **DDD+DDE/DDT**.
- ↪ **Biodegradabilita chlorovaných fenolů** klesá v tomto pořadí 2,4 > 4 > 3,5 > 2,6 > 3 nebo 5 nebo 2, trichlorfenoly 2,3,6-, 2,4,5-, 3,4,5- jsou biodegradabilní pouze za aerobních podmínek.
- ↪ **Méně chlorované fenoly**, včetně monochlorovaných derivátů jsou více rezistentní než pentachlorfenol (PeCP) vůči biodegradáčnímu potenciálu aklimatizované PeCP degradující bakteriální kultury.
- ↪ V tomto případě zvýšení stupně chlorace nevede ke zvýšení perzistence.
- ↪ Obecně ale lze potvrdit, že **chlorace v pozicích 3 a 5 zvyšuje perzistenci**.

# Biodegradace pesticidů

Metabolické přeměny v rostlinách, mikroorganismech, hmyzu a živočiších:

Hlavní degradační strategie:

- ↪ **ko-metabolismus** - biotransformace pesticidů probíhající-cí simultánně s normálními metabolickými dráhami v mikrobiálních buňkách
- ↪ **katabolismus** - pesticidy jsou využity jako zdroj živin nebo energie mikroorganismy, zejména bakteriemi, následuje opakované použití utilizované molekuly pesticidu jako jediný zdroj C nebo N

# Biodegradace pesticidů

## Hlavní biodegradační procesy:

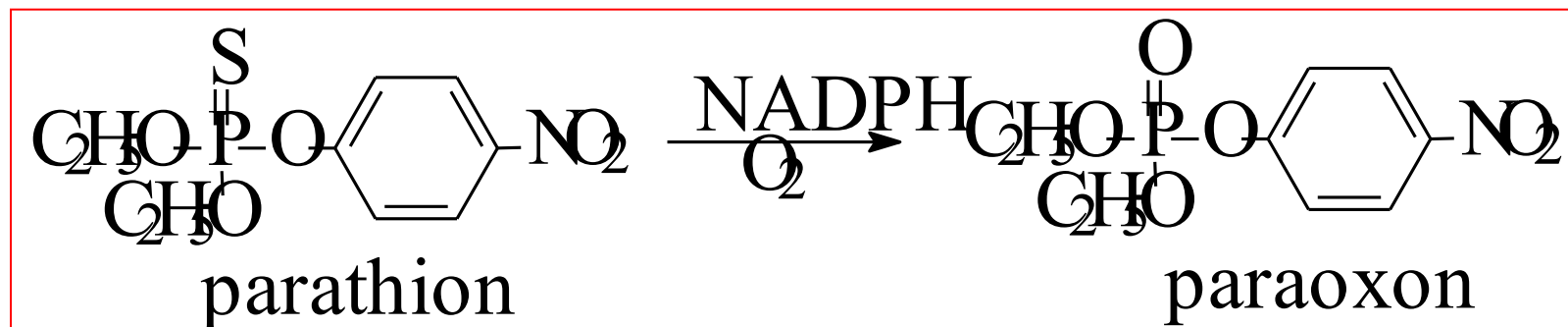
- ↪ **oxidace** - hydroxylace, oxidace bočního řetězce, štěpení etherů, tvorba sulfoxidů, tvorba N-oxidů
- ↪ **dehydrogenace, dehydrohalogenace**
- ↪ **redukce**
- ↪ **konjugace** - tvorba amidů, komplexy kovů, glukosidy a glukuronidy, sulfáty
- ↪ **hydrolýza** - esterů, amidů
- ↪ **výměnné reakce**
- ↪ **izomerace**

# Biodegradace pesticidů

Sekundárními reakcemi se značně zvětšuje počet chemických individuů v prostředí.

Řada pesticidů je hydrofobních a jsou biotransformovány na polárnější molekuly během fáze I (hydroxylázy, oxidázy) - fáze detoxikace molekuly.

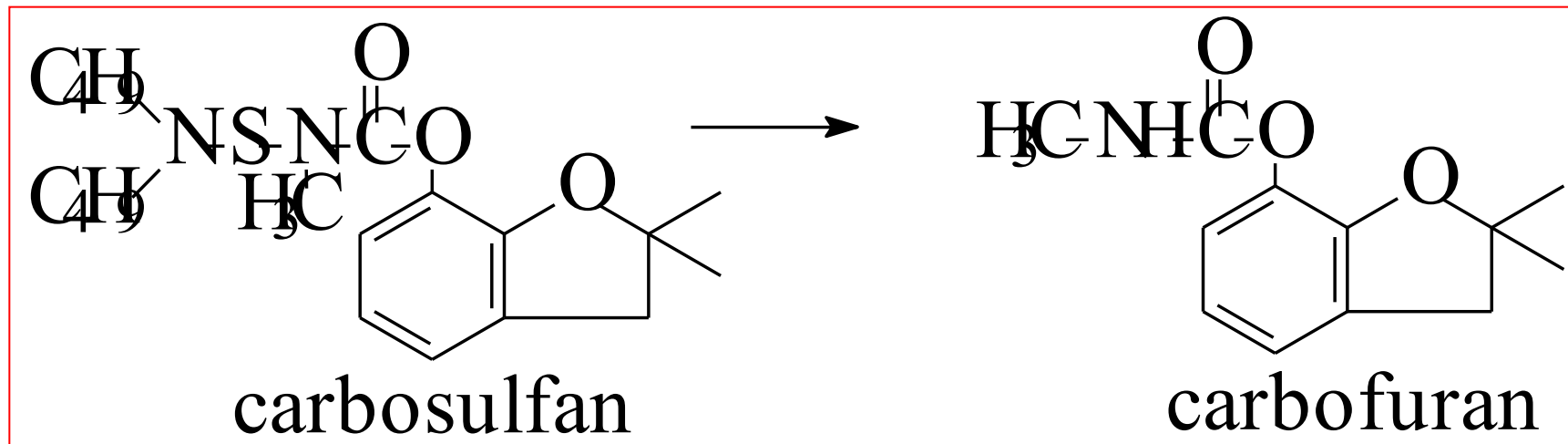
Řada produktu biotransformací může být toxičtější než mateřská sloučenina - typickým příkladem jsou organosfosfáty:





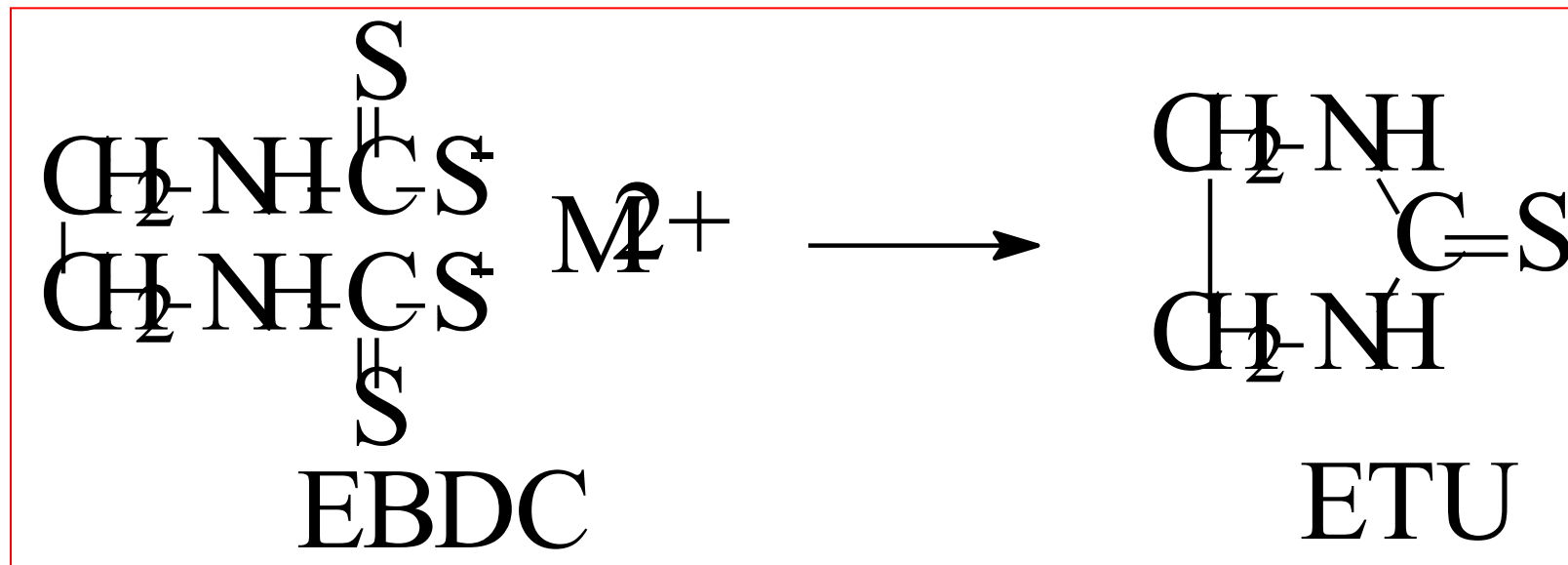
# Biodegradace pesticidů

Látky, jež jsou určeny pro aktivaci jako výsledek degradačních reakcí jsou nazývány proinsekticidy - například deriváty karbofuranu jsou určeny pro hydrolýzu karbofuranu v hmyzu, ale ne v savčích systémech (příklad selektivity):



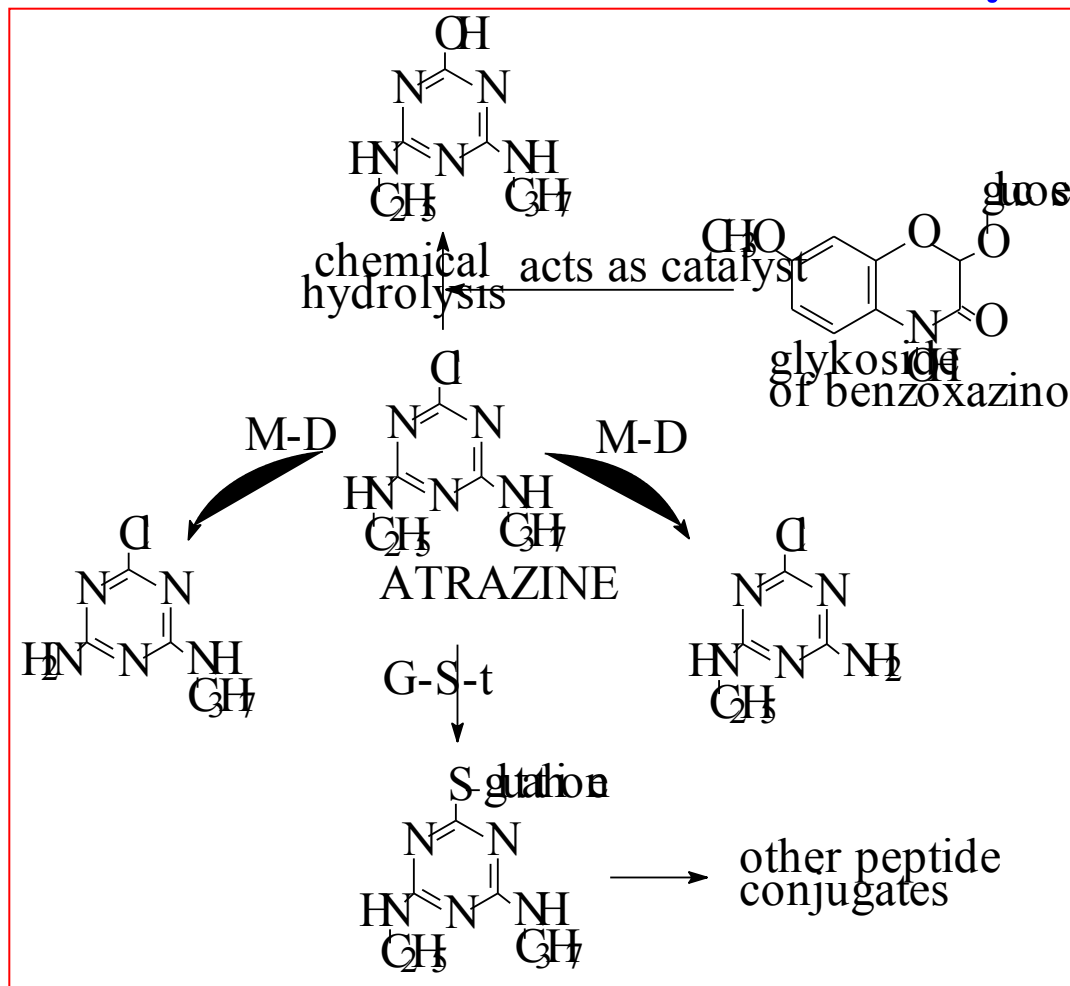
# Biodegradace pesticidů

Za určitých okolností (vaření..) mohou některé mateřské látky být transformovány na mutageny nebo karcinogeny - vznik ethylthiomočoviny (ETU) z ethylene-bisdithiokarbamátů (EBDCs) široce používané proti patogenním houbám u řady obilovin:



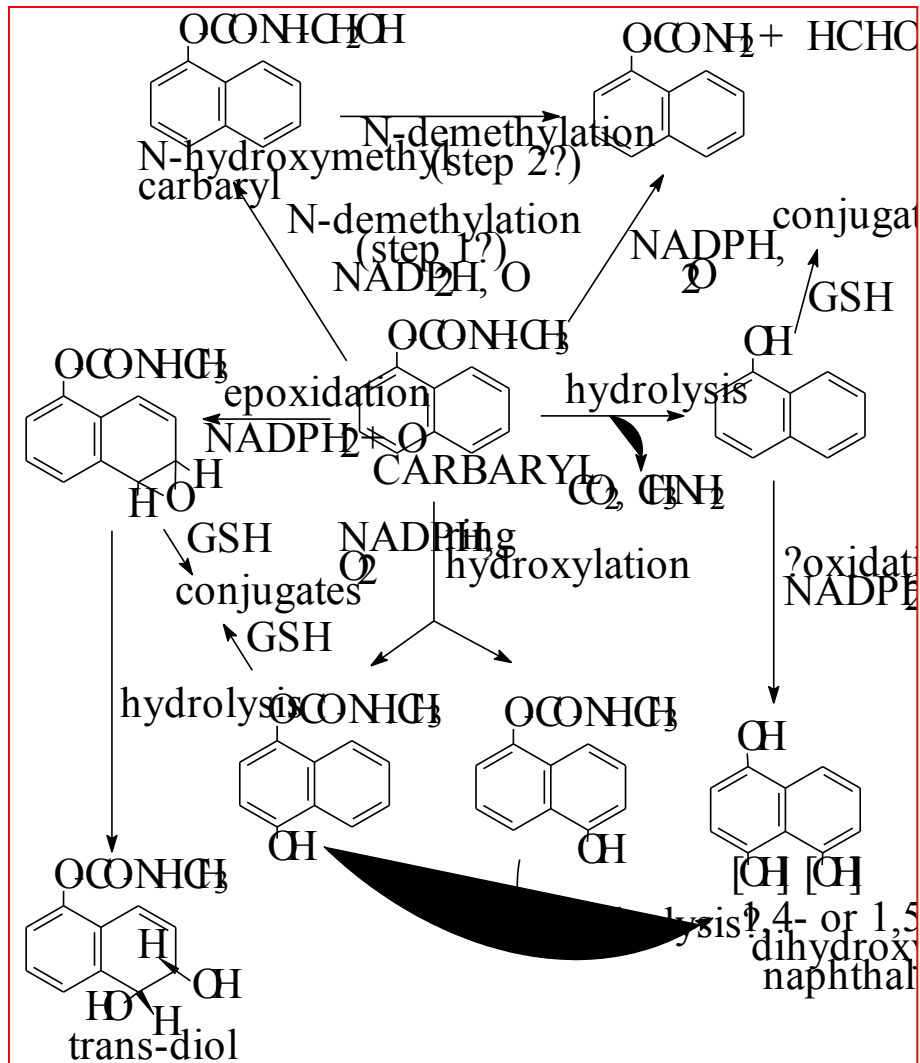
# Biodegradace pesticidů

## Biodegradace herbicidu atrazinu - tři hlavní cesty:

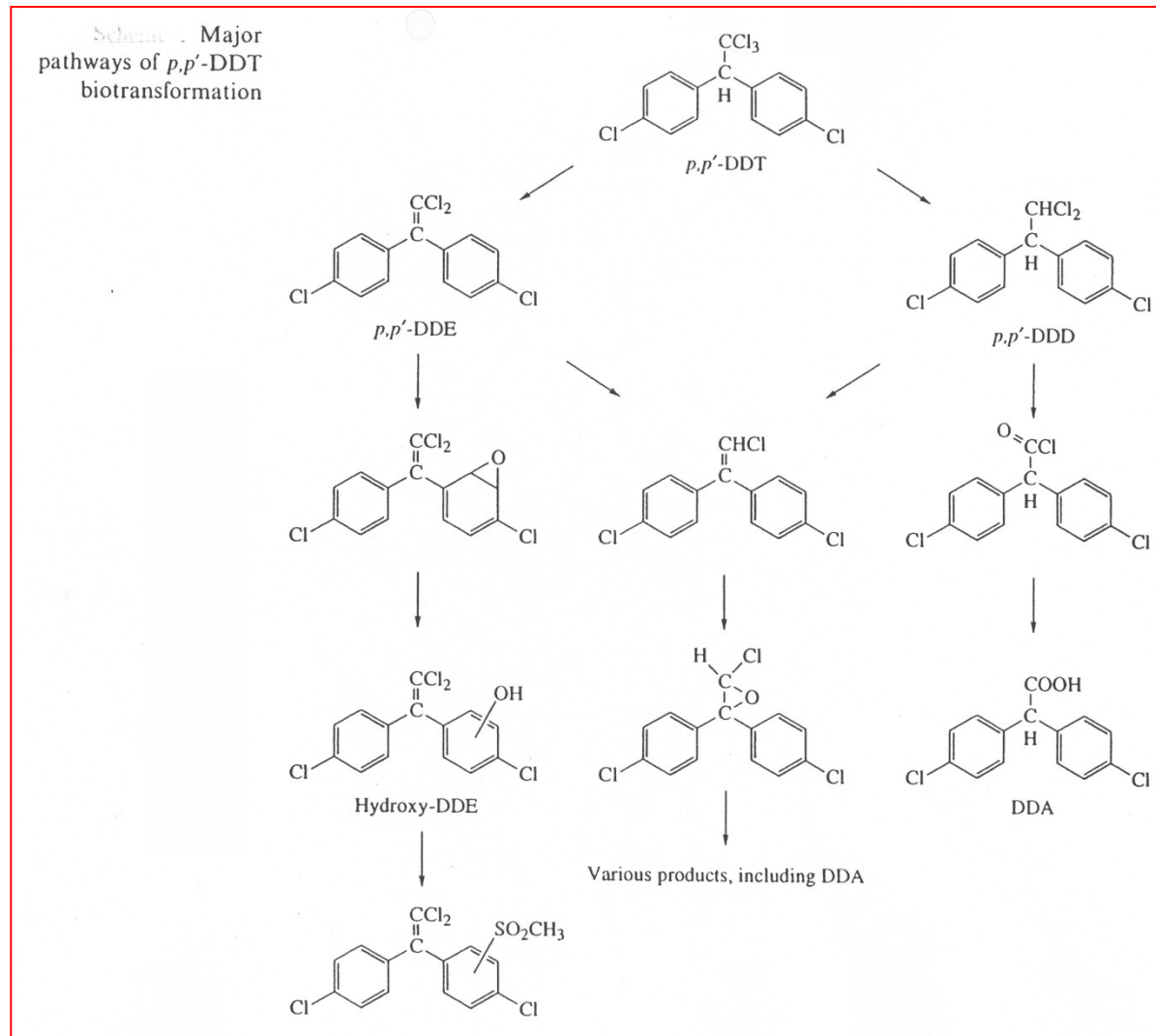


# Biodegradace pesticidů

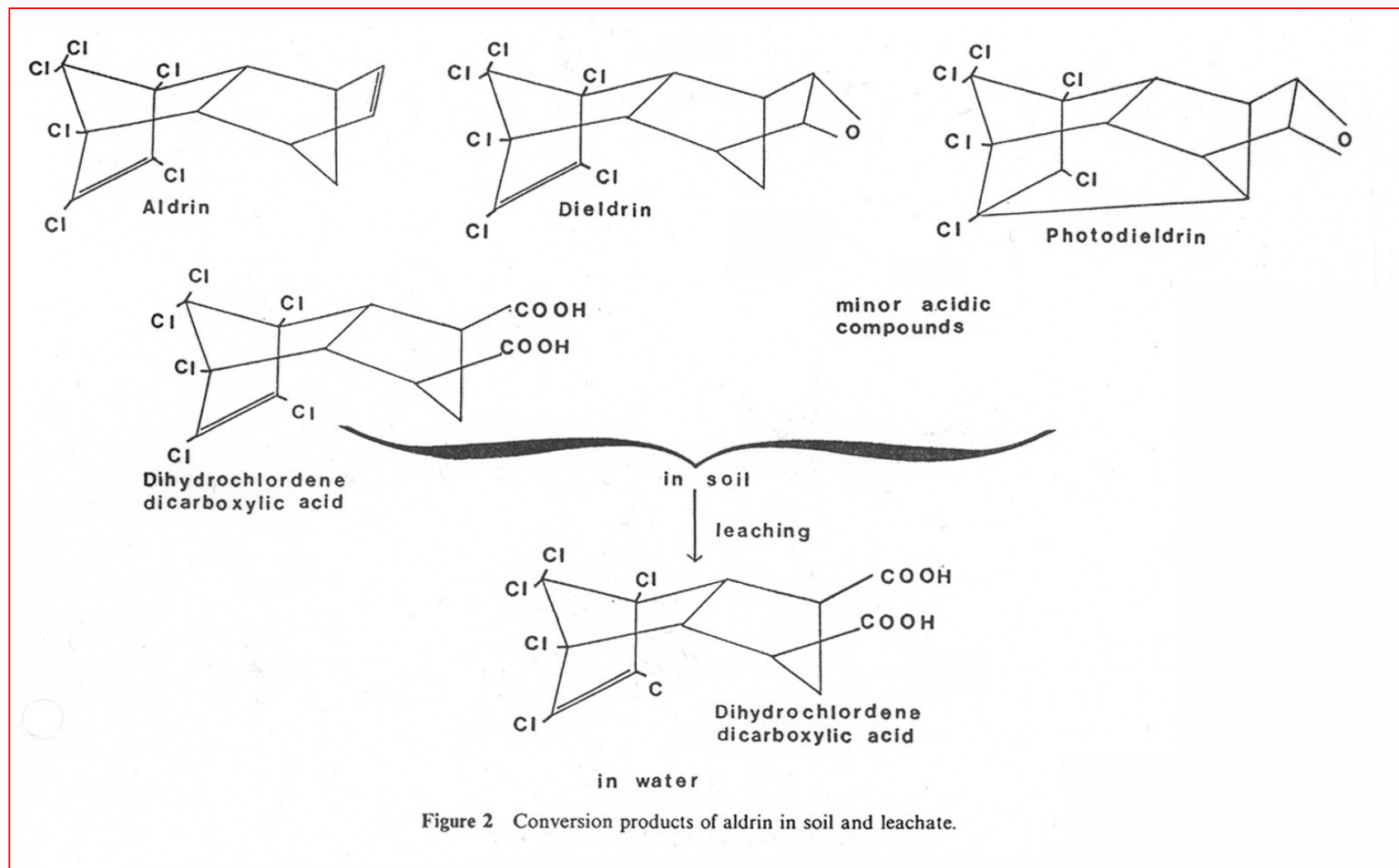
## Biodegradace karbarylů:



# Hlavní cesty biotransformací DDT



# Konverze produktů aldrinu v půdách a výluzích



# Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

- ↪ Good Agriculture Practice
- ↪ opatření proti riziku akutní a chronické otravy při výrobě a aplikaci pesticidů - dodržování bezpečnostních opatření při výrobě a aplikaci
- ↪ opatření proti riziku akutní a chronické otravy zapříčiněné požíváním potravin ošetřovaných pesticidními látkami - každý pesticid má určenou ochrannou lhůtu a je stanoven maximální limit reziduí
- ↪ ochrana proti znečištění vod pesticidy - hygienická pásma ochrany
- ↪ vývoj nových typů pesticidů

# Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

Vývoj nových typů pesticidů:

↪ **pesticidy 1. generace** - sloučeniny As, F - dnes bez významu

↪ **pesticidy 2. generace** - většina dosud používaných, možné způsoby zkvalitnění - nové typy by měly:

- mít malou nebo vůbec žádnou toxicitu
- mít vysoce specifický účinek
- být biodegradabilní
- mít netoxické degradační produkty
- mít možnost výroby vhodné aplikační formy

↪ **pesticidy 3. generace**



# Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

## Pesticidy 3. generace:

↪ **juvenilní hormony** - produkovány hmyzem v určité fázi jeho života - regulace růstu, metamorfóza hmyzu ze stadia larvy do kukly a dospělého jedince

Musí být sekretovány pouze v určitých fázích života hmyzu, v jiných naopak nesmí být produkovány - podání v této fázi - organismus se vyvíjí abnormálně - jedinec bez schopnosti vyvíjet se a rozmnožovat.

**Nemají žádný účinek na jiné organismy**, ani pro vlastní hmyz nejsou toxické v běžném pojetí - místo zabití jedince porušují normální mechanismus vývoje a hmyz odumírá sám - hmyz se nemůže stát rezistentní na svůj vlastní hormon.

# Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

Pesticidy 3. generace:

↪ **feromony** - látky vylučované živočichem a ovlivňující chování jiného jedince téhož druhu

Bourec morušový - feromon bombykol - vyloučený samičkou - sameček jej registruje na vzdálenost **11 km** (citlivé přístroje na registraci **OL** - stovky m)



# Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

Další směry vývoje:

- ↪ použití pathogenních bakterií
- ↪ genetické metody
- ↪ vyhubení škůdců
- ↪ integrovaná ochrana rostlin