

# Pesticidi - utjecaj i posljedice

---

**Dronjak, Daria**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:679395>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ**

**Daria Dronjak**

**PESTICIDI – UTJECAJ I POSLJEDICE**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac**

**Dr. sc. Dajana Kučić, znan. sur.**

**Izv. prof. dr. sc. Zvezdana Findrik Blažević**

**Zagreb, srpanj 2016.**

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Mariji Vuković Domanovac na ukazanom povjerenju i pruženoj pomoći tijekom izrade završnog rada.*

*Od srca se zahvaljujem svojoj majčici na pruženoj podršci i savjetima tijekom studija. Dečku Marineru također hvala na podršci.*

## **SAŽETAK**

Industrijskim razvojem i nekontroliranim iskorištavanjem prirodnih bogatstava dolazi do poremećaja prirodne ravnoteže na Zemlji. Tlo, voda i zrak postaju onečišćeni kao i ljudska hrana čime je ugroženo ljudsko zdravlje. Pesticide treba uzeti kao nužno zlo koji u ovom trenutku pomažu čovječanstvu osigurati dovoljan izvor hrane, ali pravi izazov upravo je u traženju načina proizvodnje koji neće tlo, vodu i zrak onečistiti tim spojevima. U ovom radu prikazane su pozitivne i negativne strane pesticida te njihova transformacija od samog razvoja do konzumacije.

Ključne riječi: pesticidi, bolesti, rizici, GMO, procesi uklanjanja

## **SUMMARY**

Industrial development and the uncontrolled exploitation of natural resources lead to disturbance of the natural balance on Earth. Soil, water and air become contaminated as well as a human food and thereby a human health is threatened. Pesticides should be taken as a necessary harm, which is at the moment helping mankind to provide a good source of food, but the main challenge is a search for the technology that won't pollute soil, water and air. This work shows the positive and the negative sides of pesticides and their transformation from the development to the consumption.

Key words: pesticides, diseases, risks, GMO, removal processes

## SADRŽAJ

|                                                            |           |
|------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. UVOD.....</b>                                        | <b>1</b>  |
| <b>2. OPĆI DIO .....</b>                                   | <b>3</b>  |
| <b>2.1. PESTICIDI .....</b>                                | <b>3</b>  |
| 2.1.1. Povijest pesticida .....                            | 4         |
| <b>2.2. INSEKTICIDI .....</b>                              | <b>5</b>  |
| 2.2.1. Organski spojevi fosfora .....                      | 6         |
| 2.2.2. Paration .....                                      | 7         |
| 2.2.3. Klorirani ugljikovodici.....                        | 8         |
| 2.2.4. Karbamati.....                                      | 10        |
| 2.2.5. Piretrini i piretroidi .....                        | 10        |
| <b>2.3. HERBICIDI.....</b>                                 | <b>11</b> |
| 2.3.1. Dinitrofenoli .....                                 | 12        |
| 2.3.2. Ariloksialkylkarboksilna kiselina.....              | 13        |
| 2.3.3. Triazini .....                                      | 14        |
| 2.3.4. Derivati uree .....                                 | 15        |
| <b>2.4. FUNGICIDI.....</b>                                 | <b>16</b> |
| 2.4.1. Spojevi bakra .....                                 | 17        |
| 2.4.2. Sumpor i sumporovi spojevi .....                    | 18        |
| 2.4.3. Organski fungicidi .....                            | 18        |
| <b>2.5. RODENTICIDI .....</b>                              | <b>19</b> |
| <b>2.6. NEMATOCIDI.....</b>                                | <b>20</b> |
| 2.6.1. Fumiganti .....                                     | 20        |
| 2.6.2. Sintetski organski spojevi .....                    | 20        |
| <b>3. PREGLEDNI DIO .....</b>                              | <b>21</b> |
| <b>3.1. RIZICI ZA ČOVJEKA .....</b>                        | <b>21</b> |
| <b>3.2. VOĆE I POVRĆE .....</b>                            | <b>23</b> |
| <b>3.3. GENETSKI PREINAČENA HRANA (GMO) .....</b>          | <b>24</b> |
| <b>3.4. NAJČEŠĆA TROVANJA PESTICIDIMA U HRVATSKOJ.....</b> | <b>25</b> |
| <b>3.5. BUDUĆNOST PESTICIDA.....</b>                       | <b>27</b> |
| <b>3.6. POSTUPCI UKLANJANJA PESTICIDA.....</b>             | <b>27</b> |
| 3.6.1. Niskotemperaturna toplinska desorpcija.....         | 28        |
| 3.6.2. Spaljivanje .....                                   | 28        |
| 3.6.3. Bioremedijacija.....                                | 28        |
| 3.6.4. Fitoremedijacija .....                              | 29        |
| <b>4. ZAKLJUČAK.....</b>                                   | <b>30</b> |
| <b>5. LITERATURA .....</b>                                 | <b>31</b> |

## 1. UVOD

Uvođenje pesticida početkom dvadesetog stoljeća dovodi do najvećeg oslobađanja sintetskih spojeva u ekosustav ikada. Predviđanje posljedica koje nosi ovaj fenomen na zdravlje živih organizama zahtijeva razumijevanje ne samo bioloških učinaka tih spojeva, već i način na koji priroda i antropogeni procesi i faktori mogu utjecati na koncentraciju spojeva pesticida na zrak, vodu i tlo.<sup>1</sup>

Pesticidi su definirani kao toksične kemikalije koje su namjerno uvedene u okoliš s ciljem ubijanja živih organizama, uključujući životinje, biljke, bakterije i gljive. Sveprisutni su u okolišu i onečišćuju gotovo svaki izvor pitke vode i većinu izvora hrane.<sup>2</sup> Iz tog razloga se intenzivno istražuju, a njihova kemijska te toksična svojstva već su dobro poznata. Mogu se kategorizirati prema više parametara, uključujući kemijsku strukturu, način izlaganja te primjenu. Postoje -herbicidi, -insekticidi, -fungicidi, -rodencidi te druge kategorije. Najčešće korišteni pesticidi u komercijalne svrhe su insekticidi, rodencidi, herbicidi.<sup>3</sup> Gotovo uvijek se koriste kao mješavine. Međutim, pojedinačno ne uzrokuju istu toksičnost. Dok njihove mješavine mogu prouzročiti različite toksične učinke.<sup>4</sup>

Toksični učinci niskih doza mješavine pesticida na ljudsko zdravlje mogu biti vrlo opasni. Izlaganje može dovesti do akutnog trovanja pesticidima. Kod kroničnog trovanja javljaju se bolesti kao što su leukemija, limfomi, sarkom mekog tkiva i mozga, kostiju te rak želudca, bolest koja zahvaća poljoprivredne djelatnike. Sve češća je veza između roditelja oboljelih od raka i djece na koju se taj isti prenosi što je prijavljeno u provedenim studijama na ljudima. Pesticidi mogu igrati ulogu u nastanku Parkinsonove bolesti i poteškoća u razvoju. Procjenjuje se da godišnja stopa oboljelih poljoprivrednih djelatnika iznosi 18,2 na 100 000 stalno zaposlenih i 7,4 milijuna djece školske dobi.<sup>4</sup> Izloženost pesticidima također sa sobom nosi posljedicu neplodnosti te prirodene abnormalnosti.<sup>2</sup>

Iako sa sobom povlači negativne utjecaje, poljoprivredni prinosi snažno ovise o mjerama zaštite usjeva. Glavna svrha upotrebe pesticida je povećati sigurnost hrane, uz sekundarni cilj koji je povećanje životnog standarda. Iako potencijalno mogu izazvati štetne nuspojave, sudbina pesticida u okolišu je drugačija. S obzirom na klimatske promjene, osim usjeva bit će pogođeni i sami pesticidi. Stoga se provodi detaljna analiza utjecaja klimatskih promjena na korištenje pesticida. Povećana uporaba pesticida očekuje se u obliku većih količina, doza ili vrsta proizvoda na koje

se primjenjuju. Klimatske promjene smanjit će koncentraciju pesticida u okolišu zbog kombinacije povećanog isparavanja, visokog sadržaja vlage, povišene temperature i izravnog izlaganja suncu.<sup>1</sup>

U ovom radu prikazat će se pozitivne strane samih pesticida kao kulture koja doprinosi porastu proizvodnje u poljoprivredi te smanjenju potpune propasti čitavih godišnjih žetvi do negativnih strana kao što su u prvom redu spojevi toksični za čovjeka i životinje. Primarni fokus ove rasprave je upotreba pesticida i njihova transformacija od samog razvoja do konzumacije.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. PESTICIDI

Pojam *pesticid*, (latinski: *pestis*-kuga i *occidere*-ubiti) uključuje sve kemikalije koje su namjerno i ilegalno unesene u okoliš s ciljem prevencije, uništavanja i smanjenja nepoželjnih štetočina. To su toksične kemikalije koje se uvode u okoliš isključivo u svrhu ubijanja živih organizama. U prvom redu to su preparati za zaštitu bilja od štetočina, tj. od životinjskih i biljnih organizama koji oštećuju ili uništavaju korisne biljke i njihov urod u toku rasta ili nakon žetve. Izvori izloženosti pesticidima uključuju poljoprivredu, dezinfekciju kuća i zgrada, korištenje vrta i travnjaka, neadekvatno zbrinjavanje otpada. U tragovima se nalaze u hrani i vodi od čega su mnogi hlapivi pri čemu izazivaju probleme s disanjem.<sup>5,6</sup>

Primjenjuju se u količini za koju se smatra da nije letalna za samog čovjeka. Daljnjim istraživanjima pokazano je da ova pretpostavka nije točna. Pesticidi kao endokrini ometači itekako su štetni za čovjeka u malim dozama, kada se pojavljuju kao mješavine. Primjena pesticida ima velikih nedostataka i krije u sebi mnoge opasnosti. S obzirom na navedeno potrebno je razlikovati toksičnu od letalne doze. Toksična doza je minimalna količina spoja sposobna da uzrokuje trovanje organizma, dok je letalna doza minimalna količina toksičnog spoja koja, unesena u organizam uzrokuje smrt. Letalna doza (LD50) je količina toksičnog spoja dovoljna da uzrokuje smrt 50% jedinki koje su ga apsorbirale. Istraživanja se najčešće provode na miševima pri čemu ti podaci služe samo orijentacijski kod ocjenjivanja toksičnosti spojeva na veće toplokrvne životinje i na ljudski organizam.<sup>6</sup> U tu svrhu je istraživanje na embrijima miševa koji su bili izloženi utjecaju mješavine pesticida, šest herbicida, tri insekticida, dva fungocida te amonijevom nitratu. Simulirana je izloženost pesticidima, udisanjem zraka te konzumiranjem podzemnih voda. Kod embrija izloženih ovoj mješavini javljala se apoptoza, programska smrt stanica uz smanjenje rasta broja stanica po embriju i smanjenja razvoja blastocista.<sup>2</sup>

Nedostaci u primjeni pesticida nastoje se ublažiti i djelomično ukloniti suvremenim pristupom u borbi protiv štetočina. To uključuje upotrebu dobro razgradljivih pesticida sa specifično usmjerenim djelovanjem u kombinaciji s ranije provedenom preventivnom biološkom i agrikulturnom zaštitom. Uobičajene vrste pesticida nastoje se zamijeniti novim, koji bi bio manje štetan za okoliš. Takvi su npr.

antimetaboliti, tvari koje djeluju inhibitorски na izmjenu tvari u prehrani štetočina te negativno utječu na njihov rast, razmnožavanje i širenje. Iako postoje mnoge negativne strane upotrebe pesticida postoji i pozitivna strana. Jedna od njih je ublažavanje ili potpuno iskorjenjivanje širenja bolesti koje su tisućljećima harale i uništavale pučanstvo. Primjer za to je malarija, koja je nestala tek uništavanjem njena prenosilaca komarca anofelesa, pomoću insekticida.<sup>1-3</sup>

Kako pojam pesticid označava veliki broj sredstava za uništavanje nametnika, ponekad se umjesto tog pojma primjenjuje pojam koji pobliže opisuje sredstvo, npr. insekticid (sredstvo za uništavanje insekata ili kukaca), herbicid (sredstvo za suzbijanje rasta korova ili algi), fungicid (sredstvo za suzbijanje gljiva i gljivica), nematocidi (sredstvo za suzbijanje nematoda, valjkastih glista), rodenticid (sredstva za suzbijanje glodavaca).<sup>6</sup>

### 2.1.1. Povijest pesticida

Borba ljudi protiv štetočina i nametnika započela je davno kada su ljudi počeli uzgajati na jednom mjestu biljke od kojih su imali koristi. Time je bila narušena prirodna prostorna raspodjela tih biljnih vrsta i stvoreni su posebno dobri uvjeti za razmnožavanje nametnika i štetočina. Kako je potreba za poljoprivrednim proizvodima sve više rasla, tako su i obrađene površine bivale sve veće i veće i opasnost od zaraze se povećavala. Zapisi o najezi štetočina datiraju iz vremena VI egipatske dinastije dovodile su do posljedica koje su bitno utjecale na privredne, sociološke i političke prilike. U početku, metode za suzbijanje štetočina i nametnika bile su ručno odstranjivanje i okopavanje.<sup>6</sup>

Sredstva protiv štetočina dobivena od duhana upotrebljavala su se već prije dvije stotine godina u obliku samljevenog lišća ili ekstrakta. Među prirodne insekticide ubraja se i piretrum koji se nalazi, u cvijetu buhača. Intenzivna upotreba buhača počinje 1840. godine u Dalmaciji, koja je bila njegov glavni proizvođač sve do Prvog svjetskog rata, a poslije rata to postaje Južna Afrika. Fungicidna svojstva sumpora poznata su već tri tisuće godina, kao i djelovanje spojeva bakra, sumpora i žive. Pariško zelenilo, bakrov(II)-acetat-arsenit, koji je ranije služio kao pigment, počeo se upotrebljavati kao sredstvo za borbu protiv krumpirove zlatice oko 1860. godine, a uskoro se pojavilo i tzv. londonsko crvenilo, smjesa kalcijevog-arsenita i kalcijevog-arsenata. Potkraj XIX. stoljeća najrašireniji su bili insekticidi. Insekticidna

svojstva sumpora s vapnom služila su za zaštitu voćnjaka od 1880. godine, a još 1865. upotrebljavao se kerozin za zaštitu narančinih stabala od insekata.<sup>6</sup>

Velika prekretnica u primjeni insekticida bila je 1940. godine, kada je otkriveno vrlo jako i svestrano insekticidno djelovanje DDT-a (dihlor-difenil-trihloretan), što je bio uvod u masovnu i vrlo intenzivnu primjenu sintetskih organskih spojeva u suzbijanju i uništavanju štetnih insekata. Organofosfatni spojevi upotrebljavaju se kao insekticidi od 1945. godine, a sedam godina kasnije tvornica Geigy plasirala je karbamate kao novu vrstu insekticida. Borba protiv korova kemijskim sredstvima razvijala se polako između 1930. i 1942. godine, upotrebom natrij-arsenita za zaštitu željezničkih pruga te upotrebom mineralnih ulja za zaštitu putova. Veliki napredak u ovom području je bio 1942. godine otkrićem djelovanja 2,4-diklorfenoksiocetne kiseline, koja se i danas dosta upotrebljava.<sup>6</sup>

### 2.2. INSEKTICIDI

Insekticidi su kemijski preparati namijenjeni suzbijanju i uništavanju štetnih insekata. Od svih vrsta pesticida upravo se insekticidi najviše i najšire primjenjuju, jer uništavaju najbrojnije i najštetnije štetočine. Do danas je opisano oko 650 000 vrsta insekata, što čini oko 2/3 svih životinjskih vrsta što žive na Zemlji. S obzirom na raznoliko štetno djelovanje insekata, borba protiv njih vodi se u različitim područjima medicine i privrede. Prema načinu svog djelovanja na insekte razlikuju se dvije grupe insekticida. U jednu od njih svrstavaju se insekticidi koji neposredno ubijaju insekte, dok drugu grupu čine sredstva koja insekte uklanjaju ili doprinose njihovu uništavanju, ali ih ne ubijaju izravno. Insekticidi prve grupe najčešće djeluju toksično kada hranjenjem dopijevaju u probavu insekta.<sup>6</sup>

Njihov nedostatak je što su iz istog razloga opasni i za korisne životinje te čovjeka. Neki od tih insekticida prodiru i u unutrašnjost biljke i uništavaju štetočine koje se nalaze unutar lista ili ploda. Nakon što prodru u biljno tkivo, biljni sokovi ih raznesu u sve dijelove biljke. Velika je prednost ovih insekticida što njihovo zaštitno djelovanje traje duže, jer ne ovisi o oborinama i drugim meteorološkim uvjetima. Primjenjuju se i insekticidi u plinovitom stanju, lako hlapive tekućine ili krutina koje sublimiraju, koji i ubijaju insekte ulaženjem kroz stigme u dišne cijevi insekata.

Suvremeni insekticidi najčešće imaju višestruko toksično djelovanje, i digestivno i kontaktno, a često i inhalacijsko. Samo mali broj insekticida djeluje

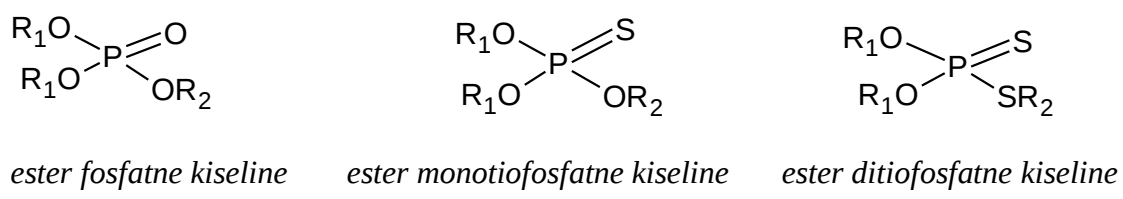
selektivno i uništava samo određenu vrstu ili užu grupu insekata. Većina preparata s insekticidnim svojstvima djelotvorna je u širem rasponu na više vrsta štetočina i nametnika. Insekticidi koji neposredno ubijaju insekte svrstavaju se prema svom kemijskom sastavu u više skupina. Šteta nastala primjenom insekticida još je uvijek nemjerljiva jer ne uviđamo posljedice njihove primjene. Sigurno je da uzrokuju brojne poremećaje prirodne ravnoteže i štetu, zbog čega se danas sve više ograničava njihova primjena te se traže druge metode i tehnologije borbe protiv kukaca.<sup>6</sup>

Od sintetskih insekticida najvažniji su organski spojevi fosfora, karbamati i klorirani ugljikovodici, a od prirodnih piretrini i entomopatogeni mikroorganizmi.<sup>6</sup>

### 2.2.1. Organski spojevi fosfora

Tridesetih godina našeg stoljeća G. Schraderm proučavao je sa suradnicima svojstva organskih spojeva fosfora te ustanovio njihovo insekticidno djelovanje i pripremio prve komercijalne proizvode. Ti su se spojevi pokazali vrlo djelotvornima u uništavanju insekata koji nagrizaju dijelove biljke i isušuju njene sokove. Iako su se prve organifosforne tvari sintetizirale prije više od 80 godina, počele su se upotrebljavati tek poslije Drugog svjetskog rata. Prvi organofosforni insekticidi su bili veoma toksični, a neki od njih korišteni su kao bojni otrovi. Poslije su tražene skupine koje će smanjiti toksičnost na čovjeka, ali ne i kukaca.<sup>6</sup> Organofosfati se dobro apsorbiraju. Njihova je odlika da brzo prodiru u biljno tkivo, lako se razgrađuju i ne stvaraju toksične produkte. Međutim, aril-fosfati, alkil-fosfati i tiofosfati ne djeluju toksično samo na insekte, već i na toplokrvne životinje te na ljude. U plućima se obično apsorbiraju kao aerosoli, a iz aerosola se mogu apsorbirati u svim sluznicama na koje čestice aerosola dopiru. Obično su to sluznice dišnih puteva. Organofosforne tvari dobro prolaze kroz sve barijere i u sva tkiva. Nakupljaju se u različitim tkivima kao što su žlijezde s unutranjim izlučivanjem, jetra, bubrezi i masno tkivo. Vežu se za različite makromolekule inaktivirajući različite enzime, ali je do sada najbolje istraživana njihova interakcija acetilkolinesterazom. Njihovim toksičnim djelovanjem blokira se enzim acetilkolinesteraza, koji u organizmu katalizira hidrolizu acetilkolina i tako uspostavlja mehanizam prenošenja podražaja među živčanim vlaknima. Kada nema slobodnih enzima, acetilkolin se ne hidrolizira i prekida se prijenos podražaja, što ubrzo u organizmu uzrokuje smrt zbog paralize osnovnih živčanih procesa.<sup>6,7</sup>

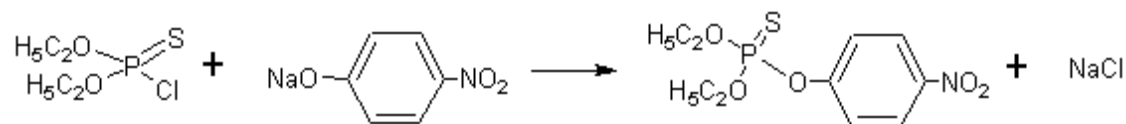
Esteri fosfatne i tiofosfatne kiseline s insekticidnim djelovanjem obično su kristalne krutine ili uljaste tekućine viskog vrelišta koje se ne daju destilirati. U općim strukturnim formulama estera (slika 1.) R1 je obično CH<sub>3</sub> ili C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, dok na mjestu R2 mogu biti grupe vrlo različitih struktura, od jednostavnih alkilnih i vinilnih do aromatskih i složenih heterocikličkih supstituenata.



Slika 2.1. Strukturne formule estera

### 2.2.2. Paration

Paration, (0,0-dietil-0-(4-nitrofenil)tiofosfat) derivat je monotiofosfatne kiseline. Dobiva se reakcijom dietiltiofosforil-klorida s natrijevom soli 4-nitrofenola (slika 2.2.).



Slika 2.2. Paration

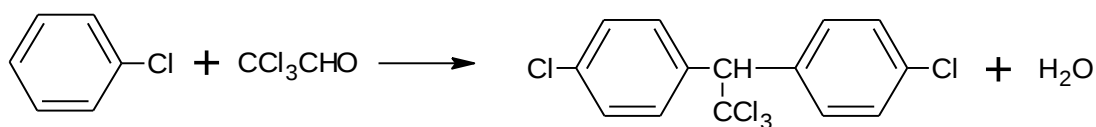
Paration djeluje kontaktno i digestivno, a osim insekticidnog ima i akaricidno djelovanje. Nakon insekticida DDT, paration je insekticid koji je zbog svog širokog raspona djelovanja znatno proširio mogućnosti upotrebe pesticida i njihovu djelotvornost u borbi protiv štetočina i nametnika. U usporedbi s kloriranim ugljikovodicima, njihova je prednost u tome što djeluju i na biljne uši i na gusjenice pa je to bio prvi preparat s kojim se bilje moglo odjednom zaštititi od većine nametnika. Nanosi se na biljke prskanjem ili polijevanjem da bi se uništili štetnici na tlu. Prodire kroz zelene dijelove biljke i ubija skrivene nametnike, ali na krumpirovu

zlaticu ne djeluje. Pri sniženim temperaturama mu smanjena mu je djelotvornost. Toksičan je za pčele i ribe, ali djeluje vrlo toksično i na toplokrvne životnje i ljude.<sup>6</sup>

Primjer djelovanja parationa na čovjeka zabilježen je 1999. godine u Peruu. U selu Taucamarca došlo je do trovanja školske djece koja su za doručak konzumirala mlijeko. Napitak je spravljen iz mlijeka u prahu koje je bilo onečišćeno. Otrovano je 42 djece, a njih 24 je umrlo od akutnog trovanja. Zbog navedenih vrlo toksičnih učinaka paration je zabranjen u nekim zemljama.<sup>8</sup>

### 2.2.3. Klorirani ugljikovodici

Klorirani ugljikovodici najstarija su sintetska skupina insekticida koje su, zbog njihova nakupljanja u masnom tkivu, sve više zamjenjivale druge kemijske skupine. Veliki uspjeh u primjeni kloriranih ugljikovodika, prije svega spoja DDT, posljedica je niza njihovih svojstava kao što je velika toksičnost za insekte, relativno slabo toksično djelovanje na sisavce, širok raspon pesticidnog djelovanja, jednostavna proizvodnja i rukovanje te izrazito dugotrajno djelovanje. Upravo je stabilnost tih spojeva u prorodi i otpornost prema različitim atmosferskim i kemijskim utjecajima, bilo potkraj šezdesetih godina našeg stoljeća uzrokom prvih sumnji i kritika u vezi s njihovom vrlo intenzivnom primjenom. Ustanovilo se, naime, da su se klorirani ugljikovodici nagomilavali u prirodi. Takvo onečišćenje okoliša postalo je neočekivano opasno za mnoge životinjske vrste i za čovjeka zbog sklonosti tih spojeva da se talože u masnom tkivu i u organima koji sadrže lipide. Danas je u mnogim zemljama upotreba kloriranih ugljikovodika ograničena ili potpuno zabranjena. To se u prvom redu odnosi na zemlje koje su razvijene i u kojima potrebe za insekticidima postaju manje. Međutim, u slabije razvijenim zemljama klorirani se ugljikovodici zbog svoje djelotvornosti i niske cijene još uvijek dosta primjenjuju.<sup>7</sup>



Slika 2.3. DDT

DDT (1,1-bis(4-klorfenil)-2,2,2-triklorethan) glavni je predstavnik insekticidnih kloriranih ugljikovodika s difeniletanskom strukturom. DDT prvi je sintetizirao O. Zeidler 1874. godine. Proizvodi se kondenzacijom klorbenzena i klorala pod djelovanjem sulfatne kiseline ili oleuma (slika 2.3.). To je krutina u obliku bezbojnih, u vodi topivih kristala. Čisti spoj se tali pri temperaturi od 109 °C a tehnički se proizvod ponaša poput voska i omekšava oko 90 °C. Otporan je na svjetlu i na zraku te na djelovanje kiselina, ali ga alkalije i soli teških metala razgrađuju u produkt bez insekticidnih svojstava.<sup>6</sup>

Insekticidno djelovanje DDT-a ustanovio je 1939. švicarski kemičar P. Muller. Njegova fitotoksičnost i toksično djelovanje na veće toplokrvne životinje je slabo, ali je njegov učinak na insekte vrlo jak. DDT nije hlapiv, pa djeluje kao kontaktni i digestivni otrov. U organizmu se sporo širi te napada izravno živčani sustav.<sup>6</sup>

Iako je vrlo rezistentan, ipak doživljava svoju transformaciju u derivate diklor-difenil-diklorethan (DDD i DDE) koji su vrlo stabilni u tkivu. Dokazano je opasan za reprodukciju, uništava pokretljivost spremija, zametni razvoj i razvoj živčanog sustava te dovodi do učestale pojave tumora.<sup>8</sup>

Šezdesetih godina prošlog stoljeća uočena je pojava izumiranja nekih vrsta ptica zbog djelovanja DDT-a na omekšavanje ljuske jajeta i ptići se nisu mogli izležiti u gnijezdu, jer su se jaja razbijala pod težinom ptica.<sup>7</sup> Drugi razlog nepovoljnog učinka na reprodukciju ptica je činjenica da uzrokuje nakupljanje DDT-a u žumancetu jajeta.<sup>8</sup>

DDT se primjenjivao i za vrijeme Domovinskog rata. Kao sredstvo je bio dobar protiv prptene uši i svraba, što se pojavljuje i u iznimno lošim higijenskim uvjetima i među ljudima koji žive u skupinama, kao u ratu. Korišten je DDT koji je u velikim količinama pronađen u oslobođenim vojarnama. Međutim, jedna od prednosti primjene DDT-a je iskorjenjenje malarije, pjegavog tifusa i žute groznice. Pjegavi tifus ili pjegavac teška je zarazna bolest prouzročena mikroorganizmom *Rickettsia prowazekii*, praćena jakom glavoboljom, visokom temperaturom i osipom. Prenose je uši, a javlja se povremeno kao epidemija u nehigijenskim uvjetima.

Nakon intenzivne i rasprostranjene primjene DDT-a, praktički je danas u skoro u čitavom razvijenom dijelu svijeta, njegova upotreba smanjena i ograničena.<sup>6</sup>

### 2.2.4. Karbamati

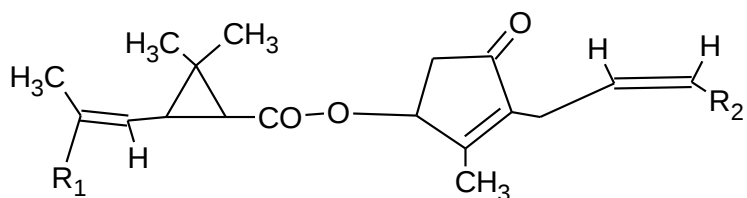
Karbamati su spojevi monometil i dimetil karbaminske kiseline ( $\text{HOOC-NH}_2$ ) odnosno za pesticide se koriste monometilkarbamati i dimetilkarbamati. Imaju insekticidno, fungocidno i herbicidno djelovanje. Insekticidni karbamati u građi sadrže metilnu skupinu,  $\text{R-OCO-NH-CH}_3$ , gdje je R supstituirani aromatski prsten ili dio molekule nekog oksima. Tiokarbamati imaju jedan atom sumpora i većinom su herbicidi. Ako sadrže dva atoma sumpora i metilnu skupinu su fungicidi.<sup>6,8</sup>

Karbamati su razvijeni s namjerom da se pronade zamjena za do tada mnogo upotrebljavane klorirane ugljikovodike, koji su zbog svoje toksičnosti i onečišćenja okoliša bili vrlo neprikladni insekticidi. Osim toga, s karbamatima se postigao vrlo dobar rezultat u borbi protiv štetočina i nametnika koji su otporni na djelovanje ostalih vrsta insekticida. Nepostojani su na višim temperatura te se pokazalo da djeluju fiziološki jednako kao i organski spojevi fosfora, tj. da se vežu na acetilkolinesterazu i tako blokiraju taj vrlo važan enzim, što paralizira neuroendokrini sustav i ubrzo uzrokuje smrt.<sup>6</sup>

Toksična svojstva karbamata gube se nakon nekoliko uzastopnih biotransformacijskih reakcija, konjugacija odnosno hidrolize. Dobro prolaze kroz svu krvnomoždanu i posteljičnu barijeru. Izlučuju se zajedno s nastalim metabolitima u mlijeku, a pohranjuju se u jajima ptica. Iz tijela se izlučuju mokraćom. Simptomi akutnog trovanja isti su kao i kod trovanja organofosfornim preparatima.<sup>8</sup>

### 2.2.5. Piretrini i piretroidi

Piretrini su esteri (+)-trans-krizantemske kiseline i (+)-trans-piretrinske kiseline s općom strukturom prikazanom u slici 2.4.



Slika 2.4. Strukturna formula piretina

Pojedini esteri razlikuju se po sastavu supstituenta R1 i R2. To su optički aktivne, bezbojne tekućine visokog vrelišta. Dobivaju se ekstrakcijom iz osušenih i smrvljenih cvjetova Dalmatinskog buhača koji sadrži do 3% piretrina.<sup>8</sup>

Piretrini djeluju kao nervni otrovi. Iako je njihova toksičnost na toplokrvne organizme malena, vrlo brzo obaraju insekte koji lete, ali ih teže ubijaju. Taj se nedostatak uklanja dodatkom tvari sa sinergičkim djelovanjem kao što je piperonil-butoksid. To su tvari koje same nisu otrovi, ali povećavaju toksičnost insekticida tako što sprječavaju enzimsku razgradnju toksina u organizmu. Zbog niske toksičnosti za ljude, piretrini se najčešće upotrebljavaju za uništavanje insekata u kućanstvima.<sup>6</sup>

Piretroidi su sintetski piretrini, ali zbog visoke cijene, iako niske toksičnosti i brze fotolitičke razgradnje, u manjoj su upotrebi. Danas se upotrebljavaju u higijenskoj dezinfekciji i zaštiti hrane od kukaca.<sup>8</sup>

Piretrini i piretroidi su visokoselektivno toksični za kukce, a niskotoksični za toplokrvne životinje. Nažalost, djeluju neurotoksično na poikilotermne organizme, posebno na ribe. U te se životinje resorbiraju liposolubilni piretrini i piretroidi kroz škrgni epitel. Topivi su u mastima, lagano prelaze kroz kutikulu kukaca, odnosno kroz kožu životinja. Slabo se apsorbiraju u probavilu, izlučuju kroz mokraću i žuč te se ne nakupljaju u mišićima i unutarnjim organima. Stanicama blokiraju Na/K crpku, stoga ubijaju kukce brzo. U vodi piretroidi ubijaju beskralježnjake kojima se hrane pojedine vrste riba.<sup>6,8</sup>

### 2.3. HERBICIDI

Herbicidi su kemijska sredstva za sprečavanje porasta ili za uništavanje korova, tj. neželjene vegetacije. Prvi herbicidi, željezovsulfat, natrijevklorid i bakrovsulfat počeli su se upotrebljavati u 19. stoljeću. Prvi organski herbicid bio je dinitro-ortokrezol (DNOC), koji se pojavio tridesetih godina prošlog stoljeća. Međutim, otkrićem 2,4-diklorfenoksioktene kiseline(2,4-D) i njenih izvanrednih herbicidnih svojstava, 1944. započela je prva industrijska proizvodnja i primjena herbicidnih svojstava.

Herbicidi se mogu okarakterizirati i razvrstati na više načina. Prema mjestu svoga djelovanja razlikuju se kontakti (razaraju vanjsko biljno tkivo na mjestu dodira) i translocirani (apsorbiraju se i prenose po cijeloj biljci). Primijeniti se mogu nanošenjem na lišće ili tlo, kada djeluju kroz korijen. Sredstvo kad dospije na list

mora prodrijeti kroz kutikulu, epidermu, palisad sve do floema. Onda se putem škrob sistemčno translocira do mjesta djelovanja. Nasuprot tome, herbicid može dospjeti i putem tla, odnosno kroz korijen. Kiša s površine tla premjesti herbicid u zonu korijena korovne biljke koji kroz epidermu, korteks i endoderm dopijeva do ksilema, odakle, putem vode ulaznim kretanjem dopijeva do mjesta djelovanja. Prema rasponu djelovanja herbicidi mogu biti selektivni ili neselektivni.<sup>6,8</sup>

Selektivni herbicidi su kemijska sredstva koja služe za suzbijanje (korovne) biljne vrste, a da se pritom značajnije ne ošteti kultura. Selektivni učinak najčešće se temelji na različitoj apsorpciji, translokaciji, metabolizmu i biokemijskom djelovanju između kulture i korova. Selektivnost se može temeljiti i na različitom vremenu i načinu aplikacije. Selektivnost nikad nije apsolutna. Herbicidi se mogu selektivno primijeniti prije sjetve, nakon sjetve te nakon nicanja kulture. Prije sjetve, mogu se koristiti i kontakti herbicidi koji će spržiti iznikle jednogodišnje korove. Primjena se obično obavlja nekoliko dana prije sjetve što ovisi o tipu herbicida. Translocirani herbicid suzbit će jednogodišnje i višegodišnje korove. Primjena se obavlja u jesen.

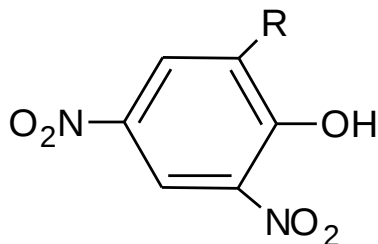
Neselektivni herbicidi su skupina herbicida u koju se ubrajaju preparati koji potpuno uništavaju svu vegetaciju na tlu. Primjenjuju se kada je potrebno prirediti neki teren bez raslinja, npr. radi sprečavanja širenja požara, zatim uz rub ceste.

Fitotoksičnost herbicida temelji se na narušavanju biokemijske ravnoteže u biljci. Pri tome se obično radi o smetnjama i kočenju klijanja, fotosinteze, enzimskih procesa. Međutim, takvo djelovanje herbicida veoma je ovisno o svojstvima i vlažnosti tla, temperaturi i svjetlu, pa se sve to mora uzeti u obzir želi li se postići djelotvornost i selektivnost herbicida.<sup>6</sup>

### 2.3.1. Dinitrofenoli

Dinitrofenoli se kao pesticidi koriste još od 1892. kada su se prvi put sintetizirali i već dugo se koriste kao herbicidi. Klorirani derivati nestali iz upotrebe. Zadržali su se derivati 2,4-dinitrofenol (slika 2.5.), gdje je R metil, s-butil, s-amil, s-oktil. To su žuta ulja s insekticidnim, herbicidnim i fungocidnim djelovanjem: dinitrobutilfenol, DNBP ili dinoseb, dinitroortokrezol, DNOC, i dinosebacetat DNC koji je samo herbicid. Toksično djeluju tako da blokiraju metaboličke puteve i sintezu ATP-a, osobito u staničnom disanju. Kod većih koncentracija dovode do metaboličke

smrti. Simptomi su povišena temperatura, povećanje frekvencije srca, anoksija, acidoza.<sup>8</sup>



Slika 2.5. Supstituirani 2,4-dinitrofenol

Dinitroortokrezol, DNOC, najrašireniji je derivat koji se dobiva nitriranjem o-krezola. Netopiv je u vodi pa se prevodi u soli. Kako su soli u suhom stanju eksplozivne, priređuju se u vodenim otopinama ili pomiješane s inertnim punilima. Čisti preparat oblikuje se kao koncentrat za emulziju. Bio je to prvi organski herbicid. Toksičan je za ljude, pogotovo ako je primijenjen u ulju, jer ono olakšava njegovo prodiranje kroz kožu. Loša svojstva spoja DNOC donekle su umanjena u derivatu DNBP, koji umjesto metilne skupine sadrži s-butilnu grupu. Toksičnost DNBP smanjuje se acetiliranjem. Proizvodi se kao koncentrat za emulziju i služi za suzbijanje širokolisnih korova.<sup>6</sup>

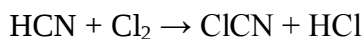
### 2.3.2. Ariloksialkylkarboksilna kiselina

Herbicid, ariloksialkylkarboksilna kiselina, formira se različito, najčešće kao slobodna kiselina ili topiva sol u obliku koncentrirane otopine. S aminima mogu se dobiti soli topive u organskim otapalima. Derivati fenoksioktene i fenoksiopropinske kiseline dobivaju se kondenzacijom soli monoklorokiseline i fenolata, a klorirati se može prije ili poslije nastanka fenoletera. Među derivatima fenoksioktene kiseline najviše se koriste spojevi 2,4-D (diklorfenoksioktena kiselina) i 2,4,5-T (triklorfenoksioktena kiselina). 2,4-D najpoznatiji spoj ove skupine koristi se za suzbijanje korova u kulturama žitarica, kukuruza. Proizvodi se kao vodena otopina svojih soli te uljnih otopina pripadajućih amida i estera tijekom čije se proizvodnje stvaraju veće ili manje količine dioksina. Preparati služe za suzbijanje širokolisnih korova u žitima, na livadama. Spoj 2,4,5-T primjenjuje se u nekoliko preparata za uništavanje drvenastog šiblja i izdanaka šumskog drveća pri obnovi šuma.<sup>6</sup>

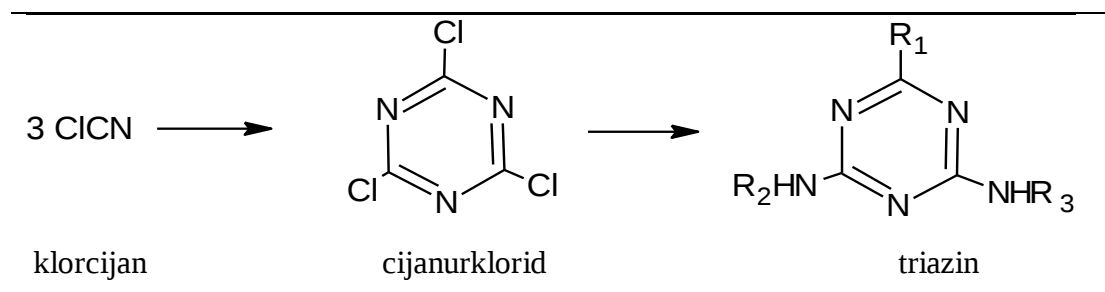
Šezdesetih godina prošlog stoljeća navedeni herbicidi koristili su se kao bojni otrovi. „Agent Orange“ mješavina je herbicida 2,4-D i 2,4,5-T kojeg je koristila američka vojska u ratu u Vijetnamu kao herbicide koji vojnicima omogućuju ogoljavanje šuma radi lakšeg pronalaska neprijatelja. On je sadržavao visoku koncentraciju toksičnog spoja derivata dioksina TCDD koji nastaje tijekom sinteze 2,4-D i 2,4,5-T. Na čovjeka ti preparati djeluju neurotoksično preko acetilkolinesteranih receptora. Utječu na modulaciju ekspresije gena, što povlači niz metaboličkih promjena. Djeluje nepovoljno na endokrini sustav, uzrokuje manjak vitamina A. Primjena „Agent Orange“ u ratne svrhe dovela je do učestalijeg pojavljivanja Hodgkinova i NonHodgkinova limfoma, raka pluća i prostate, raznih neuroloških smetnji. Derivati fenoksiotene kiseline brzo se fotolitički razgrađuju u biljkama i u tlu, što znatno smanjuje štetni učinak tih herbicida na korisnu faunu.<sup>8</sup>

### 2.3.3. Triazini

Triazini<sup>8</sup> su skupina od 15 spojeva koji se koriste kao herbicidi za suzbijanje rasta i uništavanje većine biljaka. To su krutine slabo topljive u vodi. Početne sirovine za sintezu su cijanovodik i klor uz nastajanje spoja klorcijan:



Njihovom ciklizacijom nastaje cijanuklorid, koji se supstituira različitim aminima, natrij-metanolatom ili natrij-tiometanolatom (slika 2.6.) stvarajući triazine koji se međusobno razlikuju prema svojim supstytutima (tablica 1).



Slika 2. 6. Stvaranja triazina

Triazini u biljku ulaze kroz korijen, a djeluju tako da sprječavaju fotosintezu u stupnju fotolize vode, a utječu na disanje, sintezu šećera i povećanje količine slobodnih aminokiselina, to rezultira povećanim sadržajem proteina.

Tablica 2.1. Najvažniji triazini s herbicidnim djelovanjem.

| Triazin     | Supstituent      |                                 |                                                  |
|-------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|
|             | $R_1$            | $R_2$                           | $R_3$                                            |
| Simazin     | Cl               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    |
| Atrazin     | OCl              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                  |
| Prometon    | OCH <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                  |
| Desmetrin   | SCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                  |
| Prometrin   | SCH <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                  |
| Terbutrin   | SCH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                  |
| Metoprotrin | SCH <sub>3</sub> | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> |

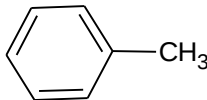
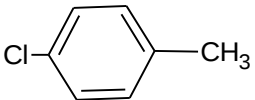
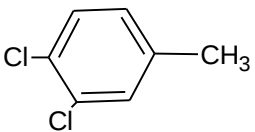
U svijetu se triazini najviše koriste za uništavanje korova kod kukuruza, a u Europi za zaštitu žitarica. Slabo su toksični, ali u životinjskom organizmu remete metabolizam ugljikohidrata i reakciju glukoneogeneze. Djeluju također na smanjenje transporta joda u štitnjaču, što rezultira smanjenom produkcijom tiroksina i smanjenim općim metabolizmom. Triazini oštećuju timus, jetru, bubrege i slezenu. Iz tijela čovjeka i životinja izlučuju se brzo mokraćom. U prirodi dolaze u tlu, vodi za piće i hrani, dok se u tijelu transformiraju i prelaze u N-nitrozoatrazin, spoj koji je dokazano kancerogen i mutagen. Naročito je opasan tijekom trudnoće jer je embriotoksičan.<sup>6,8</sup>

#### 2.3.4. Derivati uree

Herbicidi, koji predstavljaju derivate ureje<sup>6</sup>, upotrebljavaju se najviše u poljoprivredi kao umjetno gnojivo. Proizvode se adicijom monoalkilamina ili dialkilamina na fenilizocijanate pa je njihova opća strukturna formula Ar-NH-CO-N(CH<sub>3</sub>)R, u kojem je Ar supstituira benzenska jezgra, a R je grupa CH<sub>3</sub> ili OCH<sub>3</sub>

(tablica 2.2.). Kod većih koncentracija koriste se kao totalni herbicidi, a u manjim koncentracijama kao selektivni. U upotrebi su od 1954. u više od 25 derivata. Svi derivati ureje su nisko toksični herbicidi. Međutim, za toplokrvne životinje veće akutne dozu mogu biti smrtonosne. Simptomi trovanja počinju gubitkom teka, malaksalošću i teturanjem, te otežanim disanjem i proljevom.<sup>8</sup>

Tablica 2.2. Najvažniji derivati uree.

| Derivati uree | Supstituenti                                                                        |                 |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
|               | Ar                                                                                  | R               |
| Fenuron       |    | CH <sub>3</sub> |
| Monuron       |   | CH <sub>3</sub> |
| Diuron        |  | CH <sub>3</sub> |

U vodi su praktični netopivi, kao i u tijelu vodozemaca i riba zbog slabe aktivnosti detoksikacijskih enzima. Biljke ih apsorbiraju svojim korijenom, a nadalje se prenose kroz ksilem. Zbog osjetljivosti na oborine, lako se prenose na tlo. Ako su prisutni u prevelikim količinama, mogu oštetiti usjeve pa je potreban poseban oprez pri njihovoj primjeni. Biološki se relativno brzo razgrađuju.<sup>6</sup>

## 2.4. FUNGICIDI

Fungicidima se nazivaju kemijska sredstva namijenjena za suzbijanje gljivičnih bolesti u zaštiti bilja, medicini i veterini. U tehničkoj primjeni podrazumijevamo i sredstva koja gljive ne ubijaju izravno, već sprečavaju klijanje spora, usporavaju i ometaju rast. Po potrošnji su u svijetu fungicidi među pesticidnim sredstvima s 15%-tnim udjelom na trećem mjestu (iza herbicida i insekticida). Najveća upotreba je u poljoprivredi za zaštitu biljaka i njihovih proizvoda.<sup>6</sup>

Prema djelovanju, fungicide svrstavamo u protektivne, kurativne i eradikativne. Protektivni štite biljku od infekcije prije njezine pojave i to uništavanjem spora prije razvoja. Kurativni fungicidi primjenjuju se nakon inicijalne infekcije, obično u ranom stadiju infekcije kako bi se mogao zaustaviti razvoj bolesti. Eradikativni fungicidi primjenjuju se kad je infekcija već uznapredovala kako bi se spriječilo daljnje širenje bolesti.<sup>7</sup>

Gljive pripadaju biljnom svijetu, ali nemaju pravo korijenje ni lišće, ne sadrže klorofil, heterotrofne su i nesposobne za asimilaciju. Zbog toga se kao saprofiti hrane organskim tvarima uginulih organizama ili žive kao paraziti crpeći hranu iz živih organizama. Biljke se inficiraju gljivičnim sporama koje raznosi vjetar i kiša. Pod povoljnim uvjetima spore počinju klijati, prodiru svojim dijelovima kroz biljku i rastu u njoj hraneći se biljnim sokovima. Zbog gubitka hranjivih tvari, blokiranja njihovih strujanja te poremećaja u enzimskom sustavu, biljka ugiba ili se njen rast i prinos bitno smanjuju. Sve donedavno upotrebljavali su se samo fungicidi s površinskim djelovanjem, a nanosili su se na biljke prskanjem. Njihova je uloga bila zaštita prirode, tj. sprečavali su klijanje gljivičnih spora na površini biljke i prodiranje u biljno tkivo. U posljednje vrijeme, sve više se upotrebljavaju sistemski fungicidi, koji ulaze u biljku apsorpcijom kroz površinu lista ili kroz korijen i razdjeljuju se po cijeloj biljci. Njihovo se djelovanje očituje tek nakon klijanja gljivičnih spora, ali mogu već nastale infekcije suzbiti, a nove spriječiti. Prednost im je ta što ne ovise o vanjskim utjecajima i primjenjuju se u manjim količinama.<sup>7</sup>

### 2.4.1. Spojevi bakra

Spojevi bakra ubrajaju se među najstarije i do sada najupotrebljavane pesticide. Iako danas postepeno gube na važnosti, održavaju se i dalje u upotrebi zahvaljujući niskoj cijeni, širokom rasponu djelovanja i neškodljivosti. Fungicidnost bakrenih soli temelji se na djelovanju bakrovog(II)-iona, koji u sporama gljiva blokira enzimske reakcije i sprečava njihovo klijanje. Svojedobno je bila vrlo poznata tzv. bordoška juha, smjesa suspenzije kalcijevog-hidroksida i otopine bakrovog(II)-sulfata (modre galice). Danas se više primjenjuju i drugi spojevi bakra. U našoj zemlji, kao fungicidi, registrirani su bakrov-hidroksid, bakrov-oksiklorid, bakrov-sulfat i smjese tih spojeva s cinkom, cinkovim-sulfidom i cinebom. Služe za suzbijanje plamenjače vinove loze, nametničkih gljivica iz porode peronospora, te za zaštitu šećerne repe.<sup>6</sup>

### 2.4.2. Sumpor i sumporovi spojevi

Fungicidno djelovanje sumpora i njegovih spojeva poznato je odavno, a uvelike se primjenjuje od polovice prošlog stoljeća za suzbijanje pepelnice. Elementarni sumpor formira se kao koncentrat za suspenzije. U našoj su zemlji ti preparati poznati pod nazivom Cosan, Kolosul i Mikrolux.

Djelotvorni su pri temperaturama između 18 °C i 28 °C, dok se na višoj temperaturi ne smije upotrebljavati zbog povećane fitotoksičnosti. Mehanizam djelovanja na gljive nije potpuno poznat, ali se pretpostavlja da sumpor u stanicama konkuriše kisiku kao akceptor vodika i tako remeti energetske važne redoks-reakcije.

Osim sumpora, fungicidno djelovanje imaju i polisulfidi. Ti spojevi lako otpuštaju sumpor, pa je njihovo fungicidno djelovanje posve slično onome što se postiže upotrebom preparata sa sumporom.<sup>6</sup>

### 2.4.3. Organski fungicidi

Prvi organski fungicidi pojavili su se na tržištu tridesetih godina prošlog stoljeća. Od tada je na moguće fungicidno djelovanje ispitano mnoštvo organskih spojeva različite strukture. Kao najvažniji fungicidi upotrebljavaju se ditiokarbamati, tiurami, aromatski spojevi (heksaklorbenzen i pentaklorfenol).

Ditiokarbamati su danas vrlo važni i najviše upotrebljavani fungicidi. Pripremaju se reakcijom nekog amina s ugljikovim-disulfidom u lužnatoj otopini, a zatim se ditiokarbamat dobiven u obliku natrijeve soli prevede u pripadajuću sol teških metala. Tako se proizvode poznati fungicidi cineb odnosno maneb (s manganom umjesto cinka). Cineb se u našoj zemlji upotrebljava u 16 preparata, uglavnom kao prašivo i koncentrat za suspenziju. Služi za suzbijanje plamenjače, najviše na vinovoj lozi. Tiurami su također derivati ditiokarbaminske kiseline, a dobivaju se oksidacijom natrij-ditiokarbamata vodik-peroksidom. Služe za suzbijanje kovrčavosti lista breskve, pjegavosti i krastavosti plodova jabuka i krušaka.<sup>6</sup>

Heksaklorbenzen (HCB) je fungicid s jako izraženim toksičnim djelovanjem. Dobro se apsorbira kroz kožu i plućne alveole te prelazi u krvotok. Liposolubiln je te se nakuplja u masnom tkivu. Oslobađa se tijekom dojenja u majčinom mlijeku.<sup>8</sup> Dobro se apsorbira kožom i plućima. Nakuplja se u masnom tkivu, a posebno dobro

prolazi u mlijeko, pa su zabilježeni slučajevi trovanja djece putem majčina mlijeka, čak s letalnim završetkom.<sup>7,9</sup>

Pentaklorfenol (PCP), koristio se kao antibakterijsko i fungicidno sredstvo za zaštitu drva.<sup>10</sup> U njemu se mogu pronaći dioksini nastali u kemijskim procesima njegove pripreme zbog čega se ubraja među zabranjene kemikalije kao i DDT. Kao lipofilna tvar, pentaklorfenol se dobro raspođjeljuje u masnom tkivu i prelazi sve tjelesne barijere. Veže se na proteine plazme, a izaziva i methemoglobinemiju. Nakuplja se u jetri pa otuda određeni hepatotoksični učinci. Čak se 75 % pentaklorfenola izluči bubrezima u nepromijenjenom obliku, dok se dio konjugira sa sulfatima i glukuronskom kiselinom te oslobađa sa žuči u crijevo.<sup>8,9</sup> Utječe na slabljenje imunološke reaktivnosti organizma, a može biti i embriotoksičan.<sup>6</sup>

### 2.5. RODENTICIDI

Rodenticidi su heterogena skupina spojeva koji se koriste za uništavanje štetnih glodavaca. Preparati za suzbijanje štakora su raticidi, a za suzbijanje miševa su miricidi.<sup>10</sup> Rodenticidna sredstva primjenjuju se u obliku suhih ili svježih zatrovanih mamaca, zatrovanih napitaka ili prašaka za posipanje.<sup>6</sup>

Prema toksičnosti, dijele se u tri skupine: 1. visokotoksični (cinkov fosfit, strihnin), 2. umjereno toksični (alfa-naftiltiourea - ANTU) i 3. niskotoksični (antikoagulansi). Cinkov fosfit ( $Zn_3P_2$ ) koristi se kao prah ili kao fumigant (dimeći preparat), pri čemu se oslobađa jako otrovan plin, fosforovodik ( $PH_3$ ), koji ubija glodavce u podzemnim jazbinama. Letalno su toksični spojevi koji ne inhibiraju procese zgrušavanja krvi. Strihnin je jedan od starih moćnih otrova koji je poznat po tome da u nekoliko minuta nakon ingestije može izazvati smrt. Apsorbira se brzo i raspođjeljuje u vanjskom prostoru i prolazi sve tjelesne barijere. Znatno se metabolizira metaboličkim oksidazama i brzo eliminira bubrezima. Alfa-naftiltiourea ANTU uzrokuje poremećaj propusnosti krvnih kapilara u plućima u kojima se nakuplja tjelesna tekućina te nastupa smrt gušenjem. Antikoagulansi su spojevi koji izazivaju poremećaj u fiziologiji zgrušavanja krvi. Otkriveni su slučajno kada su se goveda, hraneći se pljesnivom djetelinom, otrovala, zbog poremećaja u zgrušavanju krvi, dikumarolom, derivatom kumarina, koji je prirodni spoj djeteline. Danas prevladavaju u upotrebi zbog niske toksičnosti i brze razgradivosti. Negativna strana jest to što i neciljani organizmi (ptice, mačke) mogu proći s istim posljedicama.<sup>7</sup>

## 2.6. NEMATOCIDI

Nematocidi su kemijska sredstva za borbu protiv štetnih nematoda, tj. malih, 0,5-3 mm dugačkih, valjkastih glista iz razreda crva. Nematode većinom žive kao paraziti u tijelu čovjeka i životinja ili na biljkama. Kao paraziti neko vrijeme svog razvoja žive u tlu, a zatim uz biljku ili u njejoj unutrašnjosti. Posebno su opasne korijenske nematode, koje svojim štetnim djelovanjem uzrokuju pogubne smetnje u dopremi vode i hranjivih tvari. U upotrebi su dvije vrste nematocidnih sredstava, fumiganti i sintetski organski spojevi.<sup>7</sup>

### 2.6.1. Fumiganti

Primjenjuju se prvi puta od 1940. godine i to su većinom hlapive tekućine ili krutine. Obično su to jednostavni i jeftiniji kemijski spojevi, no loša strana im je što su fitotoksični pa se većina fumiganata smije upotrijebiti samo prije sadnje. Kao tipični fumiganti najčešće se koriste halogenirani ugljikovodici. Vrlo je poznata smjesa 1,3-diklorpropen i 1,2-klorpropana, koji se prodaje u obliku tekućine. Služi za suzbijanje nematoda na zemljištu na kojem se uzgaja duhan, povrće i cvijeće.<sup>6</sup>

### 2.6.2. Sintetski organski spojevi

U ovu grupu ubrajamo karbamate ili estere i amido fosfate i tiofosfatne kiseline koji imaju istodobno izraženo insekticidno i fungicidno djelovanje. Te spojeve biljke lako podnose, ali treba paziti na njihovu prilično visoku toksičnost prema toplokrvnim organizmima. Neki od tih nematocida djeluju i sistemski, ali je takvo djelovanje relativno kratkotrajno.

Od karbamatnih nematocida dobro je poznat aldikarb. Djeluje sistemski, ali ima izrazita insekticidna i akaricidna svojstva, a služi za zaštitu pamuka, šećerne repe i ukrasnog bilja.<sup>6</sup>

### 3. PREGLEDNI DIO

#### 3.1. RIZICI ZA ČOVJEKA

U svijetu je prema procjenama<sup>8</sup> zabilježeno oko 75000 slučajeva trovanja na godinu, kako kod proizvodnje tako i pri upotrebi pesticida, a smrtnost je približno iznosila oko 14000 ljudi. Polovica od ukupno otrovanih i dvije trećine umrlih događi se u zemljama trećeg svijeta, iako se 80 % pesticida proizvede i upotrijebi u industrijski razvijenim zemljama. Svjetska zdravstvena organizacija, WHO, iznijela je podatak da u zemljama „trećeg svijeta“ od pesticida svake minute u prosjeku strada jedna osoba. Najveće onečišćenje pesticidima se događa zbog ljudskog nemara. Ostatke neutrošenih pesticida je stroga zabranjeno zakapati u tlo, jer osim izravnog onečišćenja tla, pesticidi dospjevaju i u podzemne vode.

U Republici Hrvatskoj prihvaćene su vrijednosti najviše dopuštenih količina pesticida<sup>8</sup> u vodi kao što su i u Europskoj uniji: 0,1 µg/L za pojedinačne pesticide, a 0,5 µg/L za zbroj ostataka svih pesticida. Vrlo je teško reći koja količina pesticida štetno djeluje na čovjeka, odnosno koja uzrokuje kod ljudi oboljenja. Pravu zaštitu ljudskog zdravlja omogućava jedino odluka koja u potpunosti odbacuje pesticide u proizvodnji namirnica. Glavni razlog za popuštanje odnosno toleranciju određene količine nitrata u pitkoj vodi je činjenica što u Europi više ne bismo imali gdje crpiti pitku vodu, jer čiste vode više nema. Najveće dopuštene koncentracije pesticida u namirnicama propisalo je Ministarstvo zdravlja. Drži se da tek stotruko veća količina ostataka pesticida ozbiljno ugrožava zdravlje ljudi.

Ljudi premalo znaju o ostacima pesticida u namirnicama te o opasnostima koje prijete ljudima. U SAD-u se iz spoznaje o opasnostima „kemije u namirnicama“ rodio strah, posebno kad su uvidjeli da su osobito ugrožena djeca. WHO, Svjetska zdravstvena organizacija UN-a, ukazala je 1986. godine da je potrebno naročito uzeti u obzir sljedeće opasnosti za dojenčad i malu djecu:<sup>8</sup>

- ❑ dojenčad i mala djeca znatno se razlikuju od starije djece i odraslih po izgledu, po životnim funkcijama, po kemijskih promjenama u organizmu te po ponašanju;
- ❑ razlikuju se u tjelesnoj masi i površini tijela, a budući da imaju drugačiju izmjenu tvari, imaju i drugačije potrebe za kisikom;

- ☐ razlikuju se po povećanim zahtjevima za energijom;
- ☐ u većoj su ovisnosti o mlijeku kao prehranbenom namirnici;
- ☐ dječji organizam lakše i brže prihvaća kemijske tvari;
- ☐ štetne tvari ne izazivaju trenutne posljedice i oštećenja organizma.

Temeljem navedenog Svjetska zdravstvena organizacija je zaključila:

- ☐ djecu treba s posebnom pozornošću zaštititi od pesticida;
- ☐ hitno treba provoditi studije o kancerogenom učinku štetnih tvari na dječji organizam;
- ☐ pri ocjeni štetnih tvari potrebno je uzimati ljudske organizme kada su oni najosjetljiviji.

Postavlja se i dodatno pitanje jesu li liječnici u mogućnosti ustanoviti kronična oboljenja ostataka pesticida u namirnicama, koja su najvjerojatnije uzrokovana štetnim tvarima nakupljenim u organizmu još od najranijeg djetinjstva. Prirodna i najbolja prehrana za dojenčad još uvijek je majčino mlijeko. Ono je za potrebe djeteta optimalno prilagođeno, jer sadrži osim nutritivnih i potrebne obrambene tvari protiv infekcija. Majčino mlijeko u potpunosti zadovoljava prehrambene potrebe djeteta u prvim mjesecima života. Mnogi časopisi u EU redovito ispituju dječju hranu. Među najopasnije pesticide spadaju organoklorni pesticidi koji se postupno nagomilavaju u stočnoj hrani, zatim u kravi i njezinu mlijeku, a potom u ženi dojilji i njezinu djetetu.

Majčino mlijeko je znatno opterećenije ostacima organoklornih pesticida od konzumnog mlijeka. Mlijeko i mliječni proizvodi mogu se onečistiti pesticidima putem životinje ili tijekom prerade mlijeka. Pojava organoklornih pesticida u majčinu mlijeku do sada je malo ispitivana. Koliko djece trpi od ovih opasnih proizvoda i koliko će trpjeti ubuduće, premalo se vodi računa. Činjenica je da je majčino mlijeko dvostruko onečišćenije nego druge namirnice, ponekad čak i do 10-20 puta jače nego kravlje mlijeko. Klorirani ugljikovodici se nakupljaju u masnom tkivu jer su topivi u masti. Nalazimo ih u mozgu, jetrima, bubrezima, srcu i u žlijezdama.<sup>11</sup>

Majčino mlijeko koje dijete dobiva sadrži obrambene tvari koje su osobito važne za dijete, budući da njegov vlastit obrambeni mehanizam počinje funkcionirati tek nakon godine dana. Djeca koja sišu majčino mlijeko mnogo rjeđe obolijevaju, osobito od infekcija želučano-crijevnog trakta i dišnih putova, od djece koja se hrane na bočicu. Ova zaštita djeci ostaje tijekom nekoliko godina. Ako ipak u međuvremenu

dođe do obolijevanja, djeca brže to prebole. Sljedeća prednost majčinog mlijeka je u tome što uopće ne izaziva alergije. Dakle, sve već na prvi pogled govori o prednostima prirodne prehrane.

Unatoč prednostima, majčino mlijeko sadrži štetne tvari. Sve štetne tvari koje uzimamo iz okoliša u kojem živimo talože se u našim tijelima pa ih nalazimo i u majčinu mlijeku. Trudnice bi se trebale hraniti iz biološkog uzgoja, budući da se u tijelo primljeni i sakupljeni otrovi vrlo lagano razgrađuju, dojlje bi godinama trebale jesti biološke proizvode. One žene koje žive u jako onečišćenom području, a hoće dobiti svoje dijete, trebale bi dati ispitati svoje mlijeko na štetne tvari.<sup>10</sup>

## 3.2. VOĆE I POVRĆE

U SAD-u je načinjena studija o ostacima pesticida u prehrambenim namirnicama. Utvrđeno je da je sve ukupno 44 % uzoraka sadrži ostatke 19 različitih pesticida. Količine nisu bile pretežno iznad dopuštene granice, no zaključak studije je bio da je stanje ostataka pesticida u namirnicama unatoč tome neprihvatljivo.<sup>12</sup>

Nitrati i teški metali inače su sastavni dijelovi tla. Prekomjerne količine dopijevaju u tlo industrijskim onečišćenjem, iz ispušnih plinova automobila te prskanjem pesticida. Povrće, primjerice, sadrži jednaku količinu olova kao i goveđe meso, a kadmija čak sedam puta više. Najveće količine olova biljke ne dobivaju putem korijena nego iz zraka, iz automobilskih ispušnih plinova koji se talože na lišću. Nitrati također dopijevaju u biljku putem korijenja. Što biljka uzima više nitrata, uzima i više vode i toliko se njoj smanjuju količine hranjivih tvari i vitamina. U Njemačkoj su 1989. godine promatrane povrtna kulture i na ostatke pesticida te je ispitano 794 uzorka krumpira na 264 različite aktivne tvari (pesticide). U 110 uzoraka utvrđena je koncentracija pesticida koja je iznosila više od 0,005 mg/kg. Također, problemi se javljaju i uzgojem voća. Bez obzira na postojanje zakonskih propisa, o tome koliko se dugo voće ne smije konzumirati nakon prskanja, prečesto se događa da su prekoračene dopuštene količine ostataka pesticida.

Godine 1989. provedena je studija s ciljem utvrđivanja opasnosti ostataka pesticida u namirnicama za djecu. Rezultati studije su glasili da potrošnjom voća i povrća predškolska djeca izložena su opasnim količinama pesticida. Oko 5500 do 6200 američke populacije djece, samo uslijed uzimanja ostataka 8 vrsta pesticida iz

voća i povrća u predškolskoj dobi podliježe oboljenjima od raka. Najmanje 17 % predškolske djece su samo uslijed potrošnje svježeg, neprerađenog voća i povrća izložena značajnom primanju živčanih otrova organofosfornih insekticida.<sup>10</sup>

### 3.3. GENETSKI PREINAČENA HRANA (GMO)

Moderna tehnologija je postupak umjetne manipulacije prijenosa nasljedne genetske osnove između različitih nesrodnih vrsta. Provodi se u svrhu genetskog poboljšanja, kada se dodaje gen koji kontrolira određeno poželjno svojstvo i koje će unaprijediti drugi organizam. Primjerice, crvena boja morskog raka prenosi se na svinju pa će novi organizam biti crvena svinja. Tako nastaju organizmi koji se do sada nisu stvarali u prirodi. Te mutacije su nasljedne promjene DNK. Mutacije mogu prouzročiti rak te će ju naslijediti potomstvo. Hrana koja se sastoji od genetički promijenjenih organizama sadrži sastojke koji se do sada nisu pojavljivali i činili sastavni dio ljudskog hranidbenog lanca. Hrana u kojoj najčešće pronalazimo genetski modificirane sastojke su masti i ulja, kukuruzni i sojini proteini, zaslađivači, dodaci i arome. Bez dugoročnog testiranja ovakve hrane, ne može se sa sigurnošću tvrditi da je ona sigurna za čovjeka.<sup>13</sup>

Javljaju se i transgene biljke, biljke koje same proizvode svoj insekticid te se svrstavaju u pesticide. Ovom hranom konzumirat ćemo više pesticida nego u povijesti čovječanstva. Konkurentnost GMO-a, u odnosu na druge biljke u okolišu, vrlo je velika pa se nove transgene biljke mogu širiti nekontrolirano u prirodi i znatno povrijediti prirodnu ravnotežu. Jednom kad GMO dospije u prirodu, bit će nemoguće zaustaviti ga ili uništiti. Istraživanje koje je provelo Sveučilište Sjeverne Karoline, potvrđuje bojazan ekologa da genetski modificirane biljke prenose svojstva na sljedeće generacije.

Usjevi genetički obrađeni za otpornost na herbicide, poljodjelcu omogućuju obilno prskanje herbicidima kojim uništavaju korov, a usjevi otporni na herbicid preživljavaju. Time se najviše pomaže kemijska industrija. To međutim, povećava onečišćenje tla, vode i namirnica, a već je 80 % SAD-a onečišćeno kemikalijama. Genetska modifikacija predstavlja vrhunac čovjekova vladanja prirodom. Premalo je vremena prošlo da bi se sagledale sve posljedice novih biotehnika, preskaču se mnoge prirodne barijere, a ekološka stabilnost već je došla u pitanje.

Jedna od nedavnih katastrofa primjer je tragedije iz 2013. godine u Indiji gdje je dijeljenje besplatnog obroka uzrokovalo smrt 23-oje djece. Uzrok smrti i obolijevanja bila je velika razina organofosfornog pesticida u ulju za pečenje. Danas je u svijetu gladno 870 milijuna ljudi. Mnogi su danas mišljenja da intenzivnom poljoprivredom, kroz koju se uvode razni preparati za očuvanje biljaka, spašavaju ljude od gladi, ali time samo pogoršavaju opće stanje. Postignuto je samo da šačica moćnika upravlja svijetom.<sup>13</sup>

U Hrvatskoj se uvelike kasni s obrazovnim nastavnim programima na sveučilištima i u srednjem školstvu. U Europi je došlo do izrazito velike potražnje za organsko-biološkom hranom zbog brojnih skandala vezanih uz sigurnost hrane. Najveći skandal se dogodio zbog bolesti kravljeg ludila u Velikoj Britaniji, zatim zbog onečišćenog mesa i mliječnih proizvoda dioksinom u Belgiji, a sve je to posljedica industrijalizacije i profitom motivirane proizvodnje hrane. Primjena genetske tehnologije utjecat će na okoliš, zdravlje, gospodarstvo i društvene sustave. Zagovaratelji genetske tehnologije kao i njeni protivnici biti će odgovorni za rezultate njenog djelovanja.<sup>13</sup>

### 3.4. NAJČEŠĆA TROVANJA PESTICIDIMA U HRVATSKOJ

U razdoblju od 1985. do 1999. godine Centar za kontrolu trovanja je zabilježio ukupno 4736 poziva vezana za akutna otrovanja i izloženost štetnim tvarima. S obzirom na godine, smanjuje se broj trovanja pesticidima, dok udio ostalih trovanja ostaje nepromjenjiv.

Prema rezultatima istraživanja<sup>13</sup> trovanja pesticidima, u razdoblju od 1985.-1999. i 1995.-1999. prikazanih u tablici 3.1. vidljiv je pozitivan trend smanjenja udjela trovanja organofosfatnim pesticidima kao odraz njihova smanjenja prisutnosti na tržištu. Javlja se veći udio trovanja glifosatom, ali i lagani pad trovanja triazinskim herbicidima i derivatima 2,4-D.

Od mogućih slučajeva trovanja pesticidima, oko 51 % se odnosi na slučajno ili namjerno konzumiranje pesticidnih preparata, a 49 % zbog tegoba nastalih tijekom ili nakon primjene, odnosno rukovanja s pesticidnim preparatima.<sup>13</sup>

Tablica 3.1. Najčešća trovanja pesticidima u razdoblju od 1985.-1999. i 1995.-1999.

| <i>PESTICIDI</i>            | <i>1985.-1999.</i> |          | <i>1995.-1999.</i> |          |
|-----------------------------|--------------------|----------|--------------------|----------|
|                             | <i>N</i>           | <i>%</i> | <i>N</i>           | <i>%</i> |
| Organofosforni insekticidi  | 289                | 6,1      | 90                 | 3,6      |
| Antikoagulantni rodenticidi | 142                | 2,9      | 68                 | 2,7      |
| Piretroidni insekticidi     | 111                | 2,3      | 63                 | 2,5      |
| 2,4-D herbicidi             | 85                 | 1,8      | 36                 | 1,4      |
| Organoklorni insekticidi    | 38                 | 0,8      | 25                 | 1,0      |
| Sumpor                      | 21                 | 0,4      | 7                  | 0,3      |
| Karbamati                   | 17                 | 0,3      | 7                  | 0,3      |

N – broj trovanja ; %- od ukupnog broja trovanja

Tablica 3.2. Trovanja pesticidima zabilježena u 2003. godini.

| <i>PESTICIDI</i>            | <i>N</i> | <i>%<sup>1</sup></i> | <i>%<sup>2</sup></i> |
|-----------------------------|----------|----------------------|----------------------|
| Antikoagulantni rodenticidi | 27       | 17,4                 | 2,8                  |
| Organofosforni insekticidi  | 23       | 14,8                 | 2,4                  |
| Glifosat                    | 16       | 10,3                 | 1,6                  |
| Piretroidni insekticidi     | 13       | 8,3                  | 1,3                  |
| Insekticidi                 | 11       | 7,1                  | 1,2                  |
| 2,4-D herbicidi             | 7        | 4,5                  | 0,7                  |
| Triazinski herbicidi        | 3        | 1,9                  | 0,3                  |
| Organoklorni insekticidi    | 3        | 1,9                  | 0,3                  |

% <sup>1</sup> - postotak od ukupnog broja trovanja u prvih šest mjeseci 2003.

% <sup>2</sup> - postotak od ukupnog broja trovanja u drugoj polovici 2003.

Pesticidi se smatraju visoko toksičnim i opasnim preparatima pa im se pridaje veliko značenje i vrlo lako se postavlja samo dijagnoza. Centar za kontrolu trovanja,

kako bi mogao bolje razlučiti potencijalno opasne slučajeve od onih benignih, od 2003. godine (tablica 3.2.) odlučili su izdvojeno promatrati pesticidne pripravke namijenjene za kućanstvo (za suzbijanje komaraca), koji čak i kod gutanja kod male djece ne izazivaju nikakve nuspojave zbog male koncentracije aktivnih tvari. Javlja se i 1 % slučajeva u kojima se zbog miješanja pesticida za zaštitu biljaka sa sigurnošću ne može odrediti i kojoj aktivnoj tvari je riječ, jer se ne može adekvatno procijeniti stvarni rizik izloženosti. Za sprečavanje takvih slučajeva, djelotvorna je edukacija stanovništva, zdravstvenog osoblja, ali i poljoprivrednika koji moraju znati, ne samo koja sredstva primjenjuju, nego i moguće nuspojave.

## 3.5. BUDUĆNOST PESTICIDA

Prema Europskoj uniji<sup>14</sup> preporučuje se uvođenje „zelene etikete“ što bi značilo obilježavanje proizvoda proizvedenih uz smanjeni utrošak pesticida. Predlaže se i uvođenje depozita za kontejnere pesticida kako bi se stimulirao njihov povratak proizvođaču. Radi ograničenja neželjenih posljedica primjene pesticida, predlaže se regulacija prometa pesticida, prodaje, primjene i zbrinjavanja. Izdavanje dozvola za promet pesticidima već se počeo obavljati u zemljama EU, gdje se izrađuje i stalno dopunjava popis aktivnih tvari. Sami proizvođači pesticida moraju imati dozvolu za svoj posao. Dozvola se stiče dokazivanjem svog znanja o bezopasnoj primjeni pesticida te se u tu svrhu organiziraju posebni tečajevi. Sigurnost primjene pesticida može se povećati uvođenjem dozvole za korisnike. Dozvolu bi dobivali samo oni koji dokažu znanje i odgovornost. Zbrinjavanje pesticida predlaže se obvezom kupca da vrati ambalažu, a proizvođač da tu ambalažu preuzme. Takva ambalaža nakon preuzimanja mora biti ispirana na propisan način, tri puta vodom. Ovakvi centri postoje u Francuskoj za pesticide kojima je istekao rok trajanja.<sup>13</sup>

## 3.6. POSTUPCI UKLANJANJA PESTICIDA

Zbog sve većeg problema prisutnosti i zaostajanja pesticida u okolišu razvila su se četiri postupka uklanjanja pesticida: niskotemperaturna toplinska desorpcija, spaljivanje, bioremedijacija i fitoremedijacija pesticida.<sup>15</sup>

#### 3.6.1. Niskotemperaturna toplinska desorpcija

Niskotemperaturna toplinska desorpcija je najprimjenjivaniji postupak uklanjanja pesticida pri čemu se mogu ukloniti poluhlapive i hlapive organske komponente, te pesticidi iz tla, sedimenta i filtarskog kolača. U prvom koraku postupka medij se zagrijava na temperaturu od 150 do 540 °C čime se postiže isparavanje, ali ne i razaranje organske komponente. U sljedećem koraku stvara se organski plin koji prolazi kroz komoru za hlađenje plinova te se hvata na ugljeni filter. Kondenzator pretvara plinovitu frakciju u tekućinu, dok ugljeni filter povezuje produkte. Ovaj postupak nije pogodan za uklanjanje teških metala i anorganskih onečišćenja.<sup>15</sup>

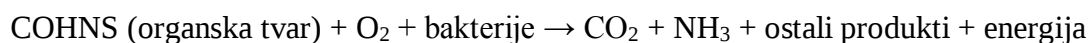
#### 3.6.2. Spaljivanje

Za uklanjanje pesticida iz tla i sedimenta najčešće koristimo postupak spaljivanja koja se pokazala najučinkovitijom. Onečišćeni medij i organske komponente oksidiraju pod utjecajem topline i kisika. U prvom koraku procesa organski otpad se spaljuje, pri čemu nastaju hlapive organske komponente (540 do 990 °C). U sljedećoj fazi, pri temperaturi od 870 do 1200 °C, razara se organska tvar te nastaje pepeo. Prednost spaljivanja je što uklanja onečišćujuću tvar, a nedostatak što je postupak skup i postoji opasnost od onečišćenja pri transportu.<sup>15</sup>

#### 3.6.3. Bioremedijacija

Bioremedijacija<sup>15</sup> je prirodni postupak mikrobiološke razgradnje organske tvari koji se odvija se u tri različita procesa:

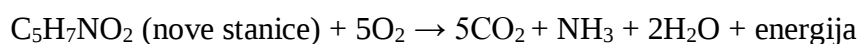
1. oksidacija:



2. biosinteza:



3. autooksidacija:



Krajnji produkti bioremedijacije su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Postupci bioremedijacije dijele se na *ex situ* i *in situ*. Postupci *ex situ* uključuju primjenu bioreaktora, biofiltra i kompostiranje, dok *in situ* uključuju bioventiliranje, bioprskanje i biostimulaciju.

Iako bioremedijacija ima svoje prednosti i obećavajući je postupak za uklanjanje pesticida, još uvijek se nastoji unaprijediti. Za sada se pesticidi poput organofosfornih uklanjaju kompostiranjem i iz onečišćene vode aerobnom obradom u bioreaktoru, a atrazin se može ukloniti bakterijom *Pseudomonas* sp.<sup>15</sup>

#### 3.6.4. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija<sup>15</sup> je tzv. zelena tehnologija u kojoj se primjenom biljaka za razgradnju, asimilaciju, metabolizam ili detoksikaciju različitih onečišćenja provodi obrada ili sanacija tla ili sedimenta. Fitoremedijacija uključuje:

1. fitoekstrakciju: biljka sa sposobnošću akumulacije onečišćenje transportira iz tla i pohranjuje u svoje tkivo;
2. rizofiltraciju: korijen biljke adsorbira ili samo uzima toksine iz vode ili kanalizacije;
3. fitorazgradnju: biljke ili pridruženi mikroorganizmi razgrađuju onečišćenje;
4. fitostabilizaciju: vezanje onečišćenja upijanjem i vezanjem u strukturu biljke, čime se smanjuje migracije kroz tlo.

Fitotransformacija nastaje kada biljka transformira organske onečišćivače u manje toksične, manje pokretne ili manje stabilne molekule. Taj proces uključuje fitorazgradnju, pri čemu biljka metabolizira, odnosno enzimima cijepa organsku molekulu te je izlučuje (isparava) kroz lišće i tako ispušta u zrak.

## 4. ZAKLJUČAK

Na temelju saznanja o utjecaju i posljedicama koje uzrokuju pesticidi može se zaključiti:

- ❑ Industrijskim razvojem i nekontroliranim iskorištavanjem prirodnih bogatstava dolazi do poremećaja prirodne ravnoteže na Zemlji. Tlo, voda i zrak postaju onečišćeni kao i sama ljudska hrana čime je ugroženo ljudsko zdravlje. Sama problematika pesticida je multidisciplinarna. Tretiranjem biljaka pesticidima nastavlja se trend pri čemu se ugrožava zdravlje te potiče razvitak bolesti. Iako tretiranjem biljaka omogućavamo raznovrsnost i dostupnost namirnica tijekom cijele godine, no s druge strane to postaje problem.
- ❑ Pesticide treba uzeti kao nužno zlo koji u ovom trenutku pomažu čovječanstvu da osigura dovoljan izvor hrane, ali pravi izazov upravo je u traženju načina proizvodnje koji neće tlo, vodu i zrak onečistiti tim spojevima. Osnovni problem vezan uz pesticide i njihovu primjenu je poznavanje vrlo uskog kruga negativnog djelovanja, jer korisnik se zadovolji s trenutačnim rezultatom (uništenjem štetočine) i često ne razmišlja o svim interakcijama i međuzavisnostima koje takva akcija ima na duge staze.
- ❑ Činjenica je da ćemo teško opstati bez upotrebe pesticida, ali moguće su zamjene kojima ćemo manje uništavati Zemlju i sami sebe.

## 5. LITERATURA

1. Barbash, J. E., The geochemistry of pesticides, Treatise on Geochemistry, Volume 9, Elsevier, Ireland , 2003., str. 541.
2. Zelinger H., Human toxicology of chemical mixtures, Pesticides, Elsevier, Ireland, 1999., str. 213-217.
3. Horsak, R. D., Enviromental forensics, Contaminant Specific Guide, Pesticides, Academic press, US, 2005., str. 143-165.
4. Fernandez, A. F., Toxic effects of pesticides mixtures at a molecular level: Their relevance on human health, PubMed, Spain, 2005., str. 136.
5. Costa, L. G., Aschner, M., Toxicology of pesticides, Biomedical science, Elsevier Inc., 2014., str. 115-116.
6. Požar, H., Tehnička enciklopedija, Miroslav Krleža, Zagreb, 1986., str. 237-249.
7. Plavšić, F., Žuntar, I., Uvod u analitičku ekotoksikologiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006., str. 215-230.
8. Springer, O. P., Springer, D., Otrovní modrozelení planet, Priručnik iz ekologije, ekotoksikologije i zaštite prirode i okoliš, Meridijan, Zagreb, 2008., str. 115-126
9. Čížek, J., Vajdon, V., Pesticidi i okoliš, Hrvatska paneuropska unija, Zagreb, 2007., str. 13-70.
10. Maceljki, M., Cvjetković, B., Igrc Barčić, J., Ostojić, Z., Priručnik iz zaštite bilja, Zavod za zaštitu bilja i Hrvatsko društvo biljne zaštite, 2002, str. 83-105.
11. Kožul, D., Herceg Romanić, S., Razine i raspodjela OCP-a i PCB-a u zraku, borovim iglicama i majčinu mlijeku, Arhiva za higijenu rada i toksikologiju, (2010) 339-356.
12. Weber, C., Pesticidi u namirnicama posebno opasni za djecu, Bios, Zagreb, 1996., str. 55-60
13. Maceljki, M., Glasilo biljne zaštite, Hrvatsko društvo biljne zaštite, (2004) 337-341.
14. Igrc Barčić, J., Budućnost pesticida u Europskoj uniji, Glasnik zaštite bilja, (1995) 278-281.
15. Đokić, M., Bilandžić, N., Briški F., Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, Kem. Ind. 61 (2012) 341–348.

## **ŽIVOTOPIS**

Daria Dronjak rođena je 17. 08. 1990. u Zagrebu. Osnovnu školu završava u Bjelovaru. Srednjoškolsko obrazovanje postiže u Jezičnoj gimnaziji u Bjelovaru. Godine 2012. upisuje Preddiplomski studij „Ekoinženjerstvo“. Uz studij radi preko Studentskog servisa i povremeno daje instrukcije iz kemije za osnovnu i srednju školu. Daljnje obrazovanje želi nastaviti na spomenutom diplomskom studiju.