

PESTYCYDY

1. Definicja

Połączenie łacińskich słów *pestis* (szkodnik) i *cedeo* (niszczyć). Wszystkie związki chemiczne, przeznaczone do zwalczania organizmów niebezpiecznych dla człowieka lub wytwarzanych przez niego produktów. W węższym ujęciu – wszelkie związki, służące do ochrony upraw roślinnych przed szkodnikami

2. Podział

2.1. Ze względu na zwalczane organizmy:

- **insektycydy** – zwalczające owady
- **herbicydy** – zwalczające rośliny (w tym regulatory wzrostu roślin)
- **fungicydy** – zwalczające grzyby
- **fumiganty** – związki stosowane w formie gazów, służące do niszczenia organizmów w glebach, ziarnie, pomieszczeniach...

2.2. Ze względu na budowę chemiczną:

2.2.1. Związki nieorganiczne – głównie fungicydy

2.2.2. Związki organiczne (**grupy podkreślone należy sobie przyswoić zgodnie ze ściągą w dalszej części tekstu!!!**):

- insektycydy chloroorganiczne
- insektycydy fosforoorganiczne
- piretroidy (insektycydy, pochodne związków izolowanych z kwiatów chryzantemy)
- insektycydy karbaminianowe i pochodne mocznika
- herbicydy – pochodne kwasu fenoksyoctowego
- herbicydy triazynowe
- herbicydy dipirydyliowe
- herbicydy – chloroacetanilidy
- herbicydy fosforoorganiczne (glifosat)

2.3. Ze względu na trwałość w środowisku (rozpad 75-100%):

- bardzo trwałe (nieznany, > 20 – 30 lat)
- trwałe (2 – 5 lat)
- umiarkowanie trwałe (1 – 18 miesięcy)
- nietrwałe (1 – 12 tygodni)

3. Szacowane zużycie na świecie

- **Świat:** herbicydy 860 000 ton, insektycydy 560 000 ton, wszystkie około 2 300 000 ton substancji aktywnych rocznie
- **Polska:** około 22 500 ton substancji aktywnych rocznie; głównie herbicydy i fungicydy

4. Insektycydy chloroorganiczne – dane w każdej książce o chemii środowiska. Tu tylko niewielka część informacji!!!

Spośród 12 trwałych zanieczyszczeń środowiska, aż 9 to pestycydy chloroorganiczne:

- Aldryna
- Dieldryna
- Endryna
- Chlordan
- DDT
- Heptachlor
- Heksachlorobenzen
- Mirex
- Toksafen

Ich charakterystyczne cechy to brak selektywności działania, znaczna trwałość w środowisku oraz zdolność do gromadzenia się w tkankach zwierząt ze względu na wysokie wartości współczynnika podziału oktanol – woda. Większość nie wykazuje znacznej toksyczności ostrej względem kręgowców (patrz *Tabela 1*).

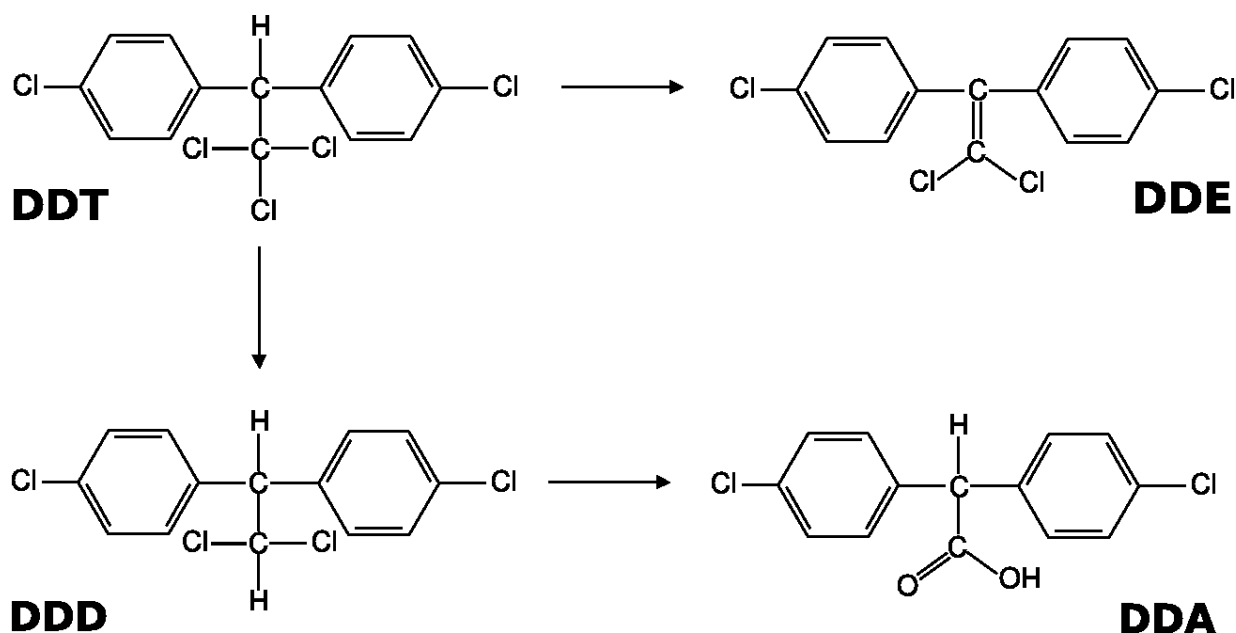
Tabela 1. Toksyczność ostra (szczur, doustnie, LD₅₀, mg/kg) oraz trwałość w glebie (czas zaniku 95% substancji) wybranych insektycydów.

Związek	LD ₅₀ (szczur)	Trwałość (lata)
p,p'-DDT	100-400	4-30
o,p'-DDT	???	4-30 ?
p,p'-DDD	400-3400	4-30 ?
p,p'-DDE	880-1240	4-30 ?
Aldryna	40-60*	1-6
Dieldryna	40-60*	5-25
Heptachlor	70-135*	3-5

Toksyczność wobec organizmów wodnych DDT i pochodnych przedstawiono w *Tabeli 2*, wraz z rozpuszczalnością w wodzie. Wzory DDT i metabolitów przedstawia *Rysunek 1*. Wartości współczynnika podziału znajdują się w *Tabeli 3*.

Tabela 2. Toksyczność DDT i pochodnych wobec organizmów wodnych.

Związek	Rozpuszczalność (µg/l w 25°C)	LC ₅₀ (µg/l)	
		Bezkręgowce	Ryby
DDT	5,5	0,45-2,4	1,5-5,5
DDE	100	28	?
DDD	20	?	?



Rysunek 1. Wzory p,p'-DDT i jego pochodnych/metabolitów

Tabela 3. Wartości współczynnika podziału DDT i pochodnych.

	DDT		DDE		DDD	
	<i>p,p'</i> -	<i>o,p'</i> -	<i>p,p'</i> -	<i>o,p'</i> -	<i>p,p'</i> -	<i>o,p'</i> -
<i>log P</i>	6,91	6,79	6,51	6,00	6,02	5,87

Wpływ DDT na zdrowie człowieka jest niejednoznaczny i budzi wiele wątpliwości. Spośród stwierdzonych możliwych oddziaływań warto wymienić:

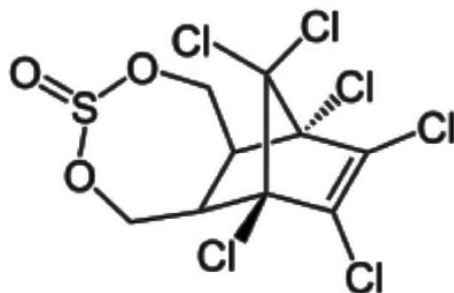
- Wpływ na rozrodczość (wczesne porody, zaburzenia płodności, nieprawidłowy rozwój płodu)
- Możliwy wpływ teratogeny (???) - dowody na wpływ tego typu bardzo ograniczone
- Prawdopodobny mechanizm: podobieństwo DDT i pochodnych do estrogenów
- Obserwowane zaburzenia wydzielania hormonów u zwierząt
- Działanie rakotwórcze zaobserwowane u zwierząt laboratoryjnych przy umiarkowanych dawkach (0,26-85 mg/kg), niejednoznaczne wyniki dla ludzi
- DDT i pochodne są najczęściej wiązane z występowaniem nowotworów:
 - wątroby
 - trzustki
 - piersi
 - białaczki
- Wszystkie wymienione związki silnie gromadzą się w tkankach zwierząt (głównie w tkance tłuszczowej)
- Trwałość DDT u człowieka zakłada się na 6-10 lat
- DDE jest znacznie trwalszy w organizmach i odpowiada za znaczną część efektów zdrowotnych

Stosunkowo największe szkody w środowisku, związane ze stosowaniem DDT, wiążą się z silnym negatywnym wpływem tego związku i jego pochodnych na rozrodczość dużych ptaków drapieżnych:

- Toksyczność ostra wobec ptaków stosunkowo mała (LD_{50} dla p,p' – DDT > 500 mg/kg)
- Poważne zaburzenia gospodarką wapnia (głównie przez p,p' – DDE), prowadzące do osłabienia skorup jaj
- Narażenie podczas rozwoju embrionów na działanie o,p' – DDT skutkuje podobnymi problemami u dorosłych ptaków
- Skorupy jaj niektórych gatunków wciąż są cieńsze niż przed wprowadzeniem DDT

Stosunkowo znaczną toksycznością wobec ssaków na tle innych insektycydów chloroorganicznych charakteryzuje się **endosulfan** (struktura na *Rysunku 2*), stosowany powszechnie na terenie USA:

- Duża toksyczność ostra (LD_{50} 7-160 mg/kg)
- Znaczna toksyczność chroniczna
- Potencjalny mutagen, możliwy wpływ na gospodarkę hormonalną i rozrodczość
- Nie został dopuszczony do użycia na terenie UE



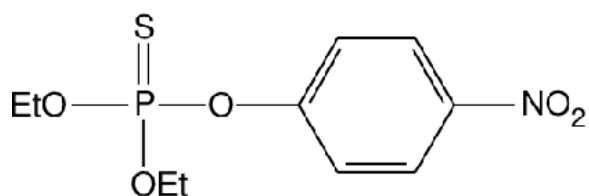
Rysunek 2. Struktura endosulfanu

5. Insektycydy fosforoorganiczne

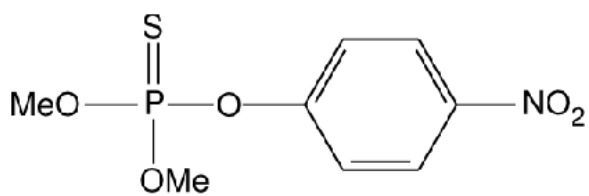
Insektycydy chloroorganiczne zostały obecnie zastąpione głównie przez insektycydy fosforoorganiczne, które charakteryzują się mniejszą trwałością w środowisku, małą toksycznością (choć są łatwo wchłaniane drogą pokarmową, przez skórę oraz układ oddechowy), a także większą selektywnością w stosunku do zwalczanych owadów.

Historycznie, duże znaczenie miały **paration** oraz **metyloparation** (struktury na *Rysunku 3*), przy czym obecnie tylko drugi z tych związków jest używany na terenie USA (w UE **NIE ZOSTAŁ** dopuszczony!). Paration spowodował co najmniej 100 wypadków śmiertelnych tylko na terenie USA. Wysoka toksyczność parationu wynika z szybkiego metabolizowania go do silnie toksycznego paraoksonu (*Rysunek 4*). Podobnie jak inne insektycydy fosforoorganiczne, paration działa poprzez blokowanie enzymu cholinesterazy, która usuwa i rozkłada acetylocholinę z połączeń nerwowych. Objawy zatrucia są zbliżone do zatrucia nikotyną. Dane toksykologiczne parationu i metyloparationu są zawarte w *Tabeli 4*.

Inne popularne insektycydy z tej grupy, stosowane również na terenie UE, to **malation** oraz **chlorpiryfos** (struktury na *Rysunku 5*). Oba charakteryzują się mniejszą toksycznością dla ssaków, ale znaczną dla ryb – w szczególności chlorpiryfos (patrz dane toksykologiczne w *Tabeli 5*). Przypadki zatrucia malationem są związane z toksycznym produktem jego metabolizmu – malaoksonem (LD_{50} 90-160 mg/kg) oraz izomalationem (LD_{50} 113 mg/kg), zanieczyszczeniem technicznego malationu. Struktury obu związków są przedstawione na *Rysunku 6*.

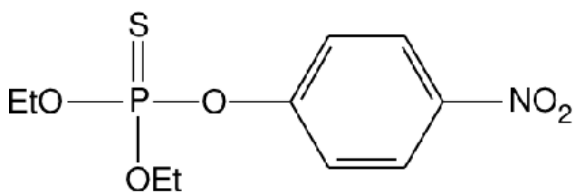


PARATION

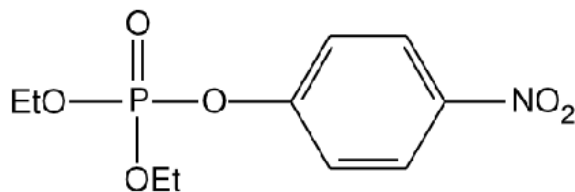


METYLOPARATION

Rysunek 3. Struktury parationu oraz metyloparationu



PARATION

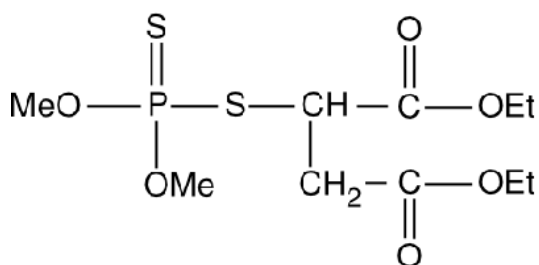


PARAOKSON

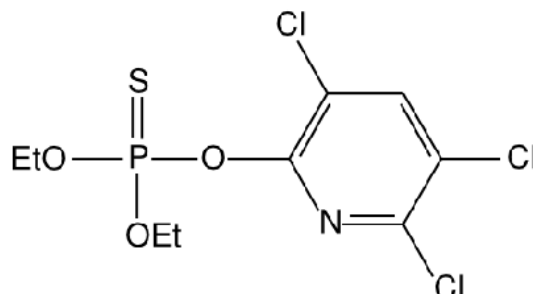
Rysunek 4. Struktury parationu oraz produktu jego metabolizmu – paraoksonu

Tabela 4. Dane toksykologiczne parationu i metyloparationu.

	PARATION	METYLOPARATION
Mucha LD50 (µg/g)	0,9	1,3
Larwy komara LC50 (µg/mL)	0,0032	0,018
Szczur LD50 (mg/kg)	6-24	15
Ryby LC50 (mg/litr)	2,7	nd
Trwałość	niska	niska



MALATION

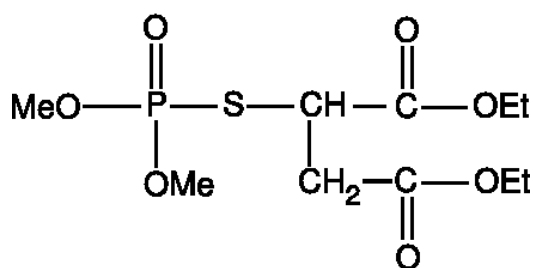


CHLORPIRYFOS

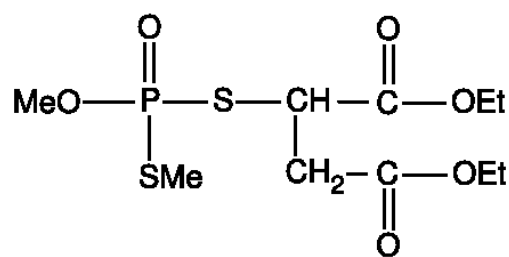
Rysunek 5. Struktury malationu oraz chlorpiryfosu

Tabela 5. Dane toksykologiczne malationu oraz chlorpiryfosu.

	MALATION	CHLORPIRYFOS
Mucha LD50 (µg/g)	27	nd
Larwy komara LC50 (µg/mL)	0,081	nd
Szczur LD50 (mg/kg)	1500-2800	130-160
Ryby LC50 (mg/litr)	<u>0,1</u>	<u>0,003</u>
Trwałość	niska	60-120 dni



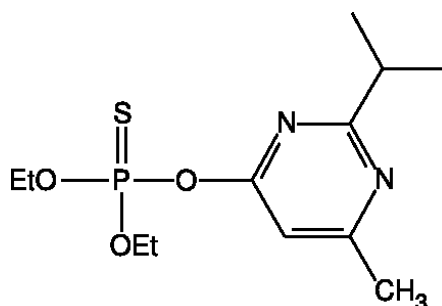
MALAOKSON



IZOMALATION

Rysunek 6. Struktury malaoksonu oraz izomalationu

Kolejnym istotnym związkiem z tej grupy, stosowanym w USA (nie w UE) jest **diazynon** (struktura na Rysunku 7), powszechnym zwłaszcza w zastosowaniach domowych i przydomowych. Związek ten jest silnie toksyczny dla ptaków (patrz Tabela 6) i znane są liczne przypadki masowej śmiertelności małych ptaków owadożernych, związanej z zatruciem diazynonem.



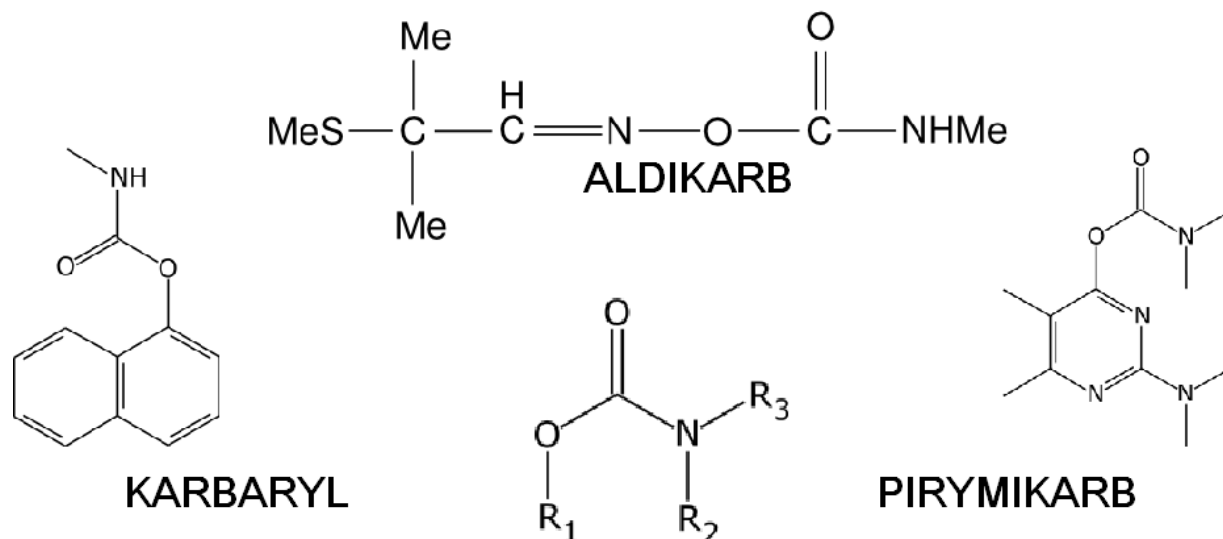
Rysunek 7. Struktura diazynonu

Tabela 6. Dane toksykologiczne diazynonu.

	DIAZYNON
Mucha LD50 (µg/g)	nd
Larwy komara LC50 (µg/mL)	nd
Szczur LD50 (mg/kg)	108-320
Ptaki LD50 (mg/kg)	<u>1,5-7,5</u>
Ryby LC50 (mg/litr)	2,6

6. Insektycydy karbaminianowe

Na *Rysunku 8* przedstawiono struktury powszechnie stosowanych insektycydów karbaminianowych. Związki te, ze względu na małą trwałość oraz niską toksyczność wobec ssaków (poza **aldikarbem**, patrz *Tabela 7*) są kolejną alternatywą dla insektycydów chloroorganicznych. Aldikarb spowodował w latach 80. XX wieku masowe zatrucie w wyniku stosowania do ochrony upraw arbuza (około 1200 osób zatrutych). Karbaryl, poza zastosowaniem w rolnictwie, jest w USA chętnie stosowany do zwalczania wszy, a także pasożytów zewnętrznych zwierząt domowych.



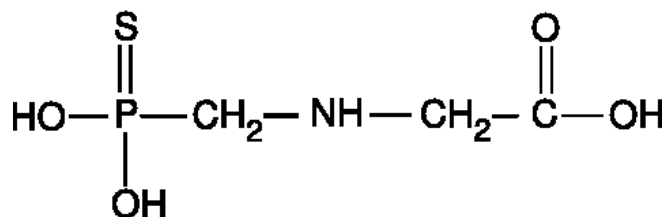
Rysunek 8. Struktury powszechnie stosowanych insektycydów karbaminianowych oraz ich wzór ogólny (w środku)

Tabela 7. Dane toksykologiczne insektycydów karbaminianowych.

	Karbaryl	Aldikarb	Pirymikarb
Szczur LD50 doustnie (mg/kg)	250-850	0,5-7	150
Dopuszczony na terenie UE*	NIE	nie	TAK

7. Herbicydy fosforoorganiczne

Do tej grupy związków należy przede wszystkim **glifosat** (struktura na *Rysunku 9*). Jest to związek praktycznie nietoksyczny dla ssaków, mało toksyczny dla ryb (patrz *Tabela 8*), a jednocześnie mało trwały w środowisku. Jest jednym z najszerzej stosowanych pestycydów na świecie.



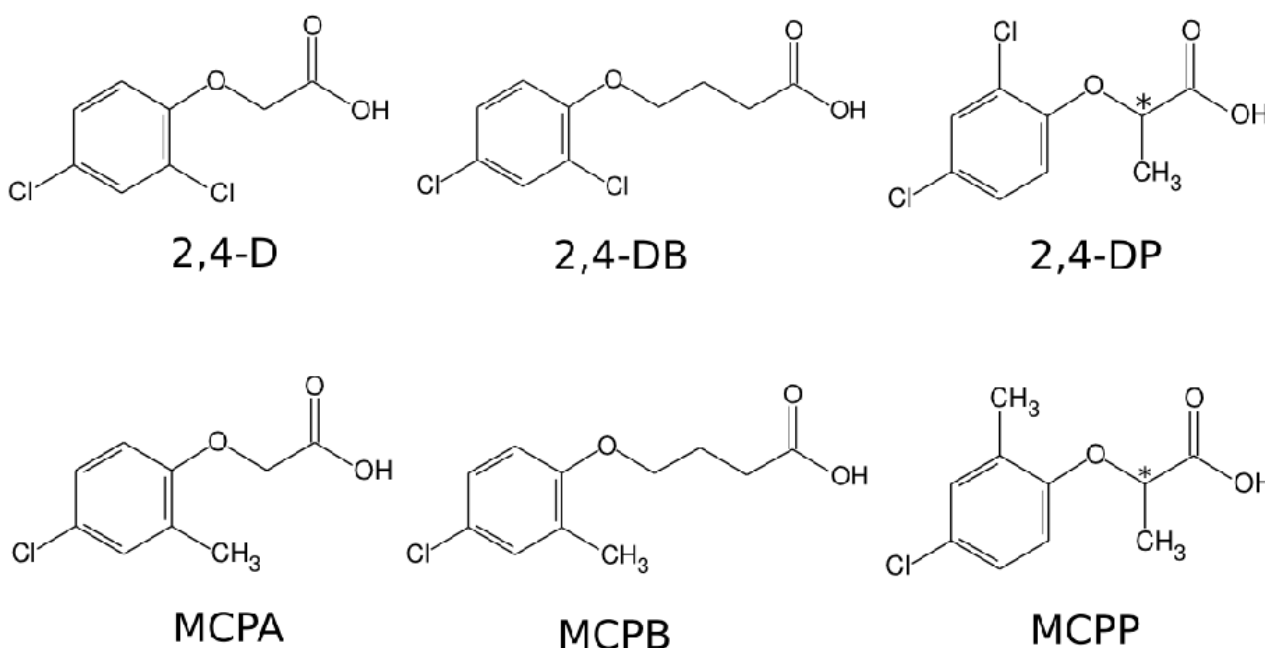
Rysunek 9. Struktura glifosatu

Tabela 8. Dane toksykologiczne glifosatu.

	GLIFOSAT
Mucha LD50 (µg/g)	nd
Larwy komara LC50 (µg/mL)	nd
Szczur LD50 (mg/kg)	5600
Ryby LC50 (mg/litr)	120
Trwałość	niska

8. Herbicydy – chlorowane kwasy fenoksykarboksylowe

Chlorowane kwasy fenoksykarboksylowe to grupa herbicydów działających selektywnie wobec roślin dwuliściennych, przez co są używane głównie do ochrony upraw zbóż. Działają jako syntetyczne auksyny (hormony) roślinne, zaburzając prawidłowy rozwój roślin. Są względnie nietoksyczne dla człowieka (patrz Tabela 9), choć uszkodzają wzrok i mogą działać teratogenicznie/rakotwórczo. Struktury najpowszechniej stosowanych związków są przedstawione na Rysunku 10.



Rysunek 10. Powszechnie stosowane herbicydy z grupy chlorowanych kwasów fenoksykarboksylowych.

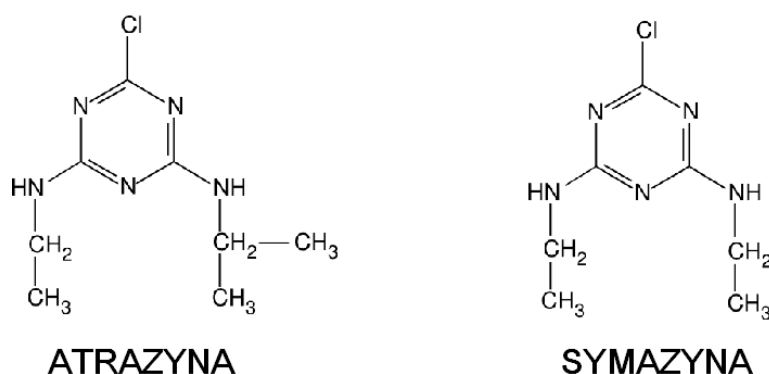
Kwasy fenoksykarboksylowe są dość mobilne w środowisku i łatwo przenikają do wód powierzchniowych. Wykazują niewielką trwałość w warunkach naturalnych ($T_{1/2}$ zwykle do 30 dni). Stosowane zwykle dolistnie, rzadziej doglebowo (zazwyczaj w postaci estrów). Są związkami umiarkowanie lipofilowymi ($\log P$ w zakresie 2,7-3,6). Znaczna toksyczność dla organizmów wodnych (szczególnie 2,4-D) ogranicza stosowanie w pobliżu zbiorników wodnych. Stwierdzono też znaczną ilość incydentów wystąpienia fitotoksyczności wobec roślin jednoliściennych. Pierwszy związek z tej grupy (kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy; **2,4,5-T**) nie jest już stosowany ze względu na powstające podczas jego syntezy dioksyny.

Tabela 9. Dane toksykologiczne (LD₅₀, szczur, mg/kg) chlorowanych kwasów fenoksykarboksylowych.

Związek	Toksyczność	Trwałość
2,4-D	375-666	7
2,4-DB	370-700	7
2,4-DP	825	10-25
MCPA	700-1160	14-30
MCPB	4300 (?)	7-11
MCPD	930-1210	30-60

9. Herbicydy triazynowe

Dwa związki z tej grupy – **atrazyna** oraz **symazyne** (struktury na *Rysunku 11*) – nie są już stosowane na terenie UE, ale należą do najpowszechniejszych herbicydów na terenie USA, głównie w ochronie upraw kukurydzy. Atrazyna i symazyne nie są dopuszczone na terenie UE z powodu łatwości w przenikaniu do wód gruntowych (szczególnie metabolity atrazyny). Dodatkowo, atrazyna jest prawdopodobnie związkiem o charakterze hormonalnym. Podejrzewana jest także o wywoływanie nowotworów piersi i prostaty. Związki te nie wykazują znacznej toksyczności ostrej wobec ssaków, atrazyna jest natomiast umiarkowanie toksyczna wobec ryb (patrz *Tabela 10*).



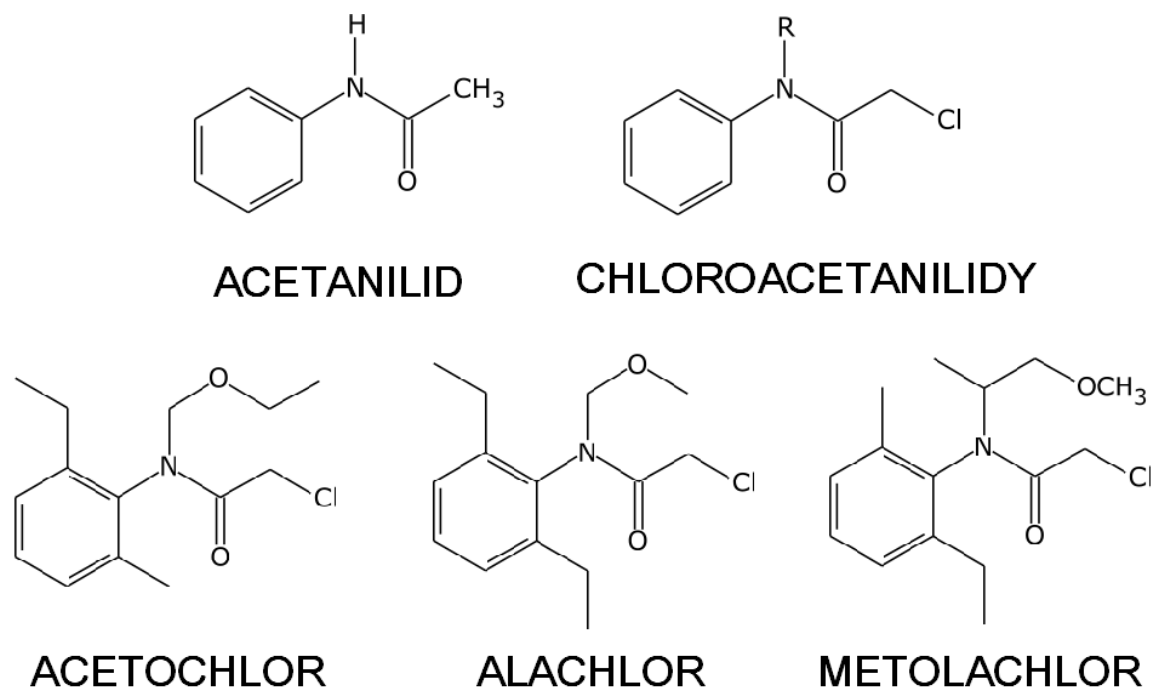
Rysunek 11. Struktury atrazyny oraz symazyny

Tabela 10. Dane toksykologiczne herbicydów triazynowych; trwałość w dniach (T_{1/2}).

	ATRAZYNA	SYMAZYNA
Ssaki LD ₅₀ (mg/kg)	750-3080	5000
Ryby LC ₅₀ (mg/litr)	4,3-8,8	> 100
Trwałość	> 30	75

10. Herbicydy – chloroacetanilidy

Związki z tej grupy nie są stosowane na terenie UE, natomiast wykorzystuje się je w USA, głównie do ochrony upraw kukurydzy oraz soi. Podstawowe struktury zostały przedstawione na *Rysunku 12*. Chloroacetanilidy działają jako inhibitory niektórych enzymów roślinnych, niezbędnych do rozwoju siewek. Uszkodzenia obejmują układ korzeniowy i części nadziemne roślin. Związki te nie zostały dopuszczone na terenie UE ze względu na możliwe powstawanie toksycznych produktów rozpadu oraz zagrożenie dla użytkowników (patrz *Tabela 11*).



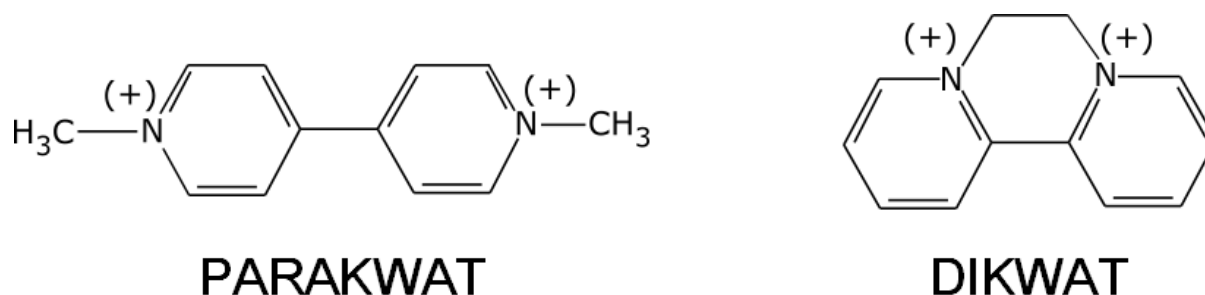
Rysunek 12. Struktury popularnych herbicydów z grupy chloroacetanilidów (na dole) oraz wzory ogólne – acetanilidu oraz chloroacetanilidów (na górze)

Tabela 11. Dane toksykologiczne chloroacetanilidów (1 – acetochlor, 2 – alachlor, 3 – metolachlor).

	(1)	(2)	(3)
Szczur LD₅₀ doustnie (mg/kg)	1400-3000	930-1350	1200-2800
Królik LD₅₀ przez skórę (mg/kg)	4200	7800-16000	2000
Wpływ na rozwój organów wewnętrznych Pies (mg/kg/dzień przez rok)	Jądra, wątroba 12	Wątroba, nerki 1	Wątroba ???
Ryby LC₅₀ (mg/l)	0,45-1,30	2,4-6,5	3-15
Toksyczność dla pszczół	Średnia	Brak	Brak
Trwałość (tygodnie w glebie)	8-12	1	2-10
Dopuszczony na terenie UE	nie	nie	nie

11. Herbicydy dipirydyliowe

Kontaktowe herbicydy odwadniające rośliny o słabym działaniu układowym. Dobrze rozpuszczalne w wodzie (parakwat 620 g/L, dikwat 700 g/L), co ogranicza stosowanie w pobliżu zbiorników wodnych. Znaczne dawki powodują u ssaków ciężkie zapalenia płuc. Dwa powszechnie stosowane związki z tej grupy – **parakwat** i **dikwat** (struktury na *Rysunku 13*) – są umiarkowanie toksyczne wobec ssaków (patrz *Tabela 12*).



Rysunek 13. Struktury parakwatu i dikwatu

Tabela 12. Dane toksykologiczne parakwatu i dikwatu.

	PARAKWAT	DIKWAT
Szczur LD₅₀ (mg/g)	57-113	230-500
Ryby LC₅₀ (mg/litr)	19	nd
Toksyczność dla pszczół	TAK	nd
Trwałość	niska*	niska*
Dopuszczony w UE	TAK**	TAK**

* Zależna od pH środowiska

** Tylko na łądzie, nie w opryskach z powietrza

12. Fungicydy nieorganiczne

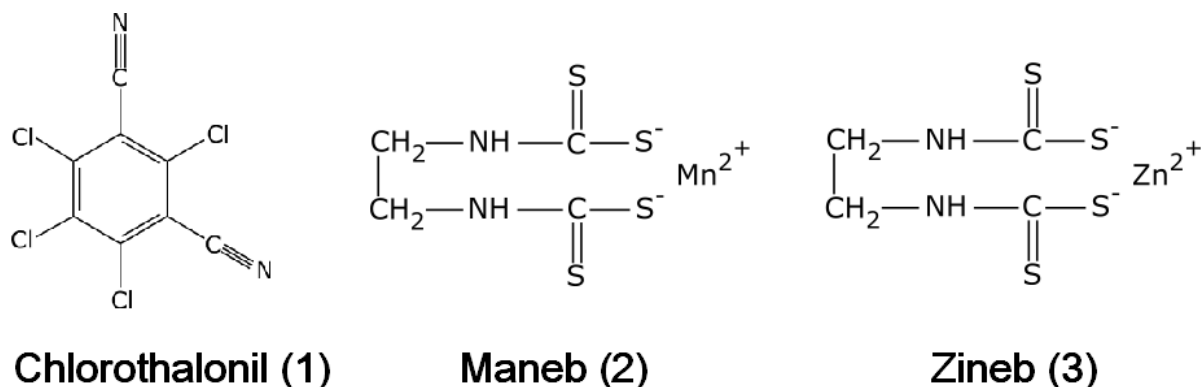
Jako fungicydy stosowane są głównie: **wodorotlenek** i **siarczan (VI) miedzi (II)**, ale także inne sole i kompleksy ze związkami organicznymi. Wodorotlenek miedzi (II) jest słabo rozpuszczalny w wodzie, co ogranicza jego toksyczność wobec ryb (patrz *Tabela 13*). Związki miedzi są dopuszczone jako fungicydy do obrotu na terenie Unii Europejskiej.

Tabela 13. Dane toksykologiczne wodorotlenku i siarczanu (VI) miedzi (II).

	Wodorotlenek	Siarczan
Szczur LD₅₀ (mg/kg)	1000-2000	30
Ryby LC₅₀ (mg/litr)	nd	0,1-10
Ptaki (mg/kg)	500-2000	50-2000

13. Fungicydy organiczne

Na *Rysunku 14* przedstawiono struktury, a w *Tabeli 14* – dane toksykologiczne trzech popularnych fungicydów organicznych. Ze względu na niedostateczne dane dotyczące wpływu zinebu na środowisko, nie jest on obecnie dopuszczony do obrotu na terenie UE.



Rysunek 14. Struktury popularnych fungicydów organicznych

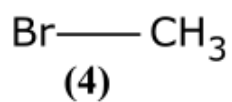
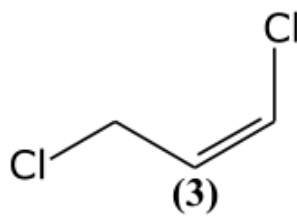
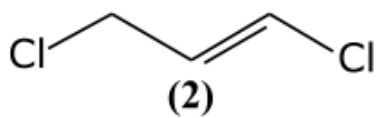
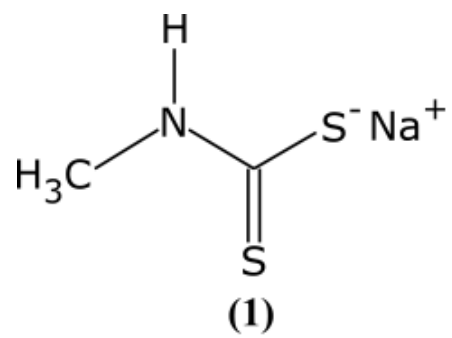
Tabela 14. Dane toksykologiczne chlorothalonilu (1), manebu (2) i zinebu (3).

	(1)	(2)	(3)
Ssaki LD50 (mg/kg)	6000-10000	5000-8000	1850-9000
Ryby LC50 (mg/L)	<u>≤1</u>	1-40	2
Ptaki LD50 (mg/kg)	5000	--	2000
Dopuszczony na terenie UE	TAK	TAK*	NIE

14. Fumiganty

Fumigacja – zastosowanie gazu lub dymu w celu dezynfekcji (tu: usunięcia wszelkich organizmów). Historycznie stosowano m. in. disiarczki węgla (od 1858 r., głównie w celu zwalczania szkodników magazynowych) oraz cyjanowodor (od 1886 r., w celu zwalczania szkodników drzew, a także fumigacji ziarna). Obecnie największe znaczenie w rolnictwie (głównie w USA) ma fumigacja gleby.

Powszechnie stosowany w USA jest tzw. metan sodu (1), który łatwo przechodzi w izotiocyanian metylu ($\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}=\text{S}$). Inne powszechnie fumiganty to trans-1,3-dichloropropen (2) i cis-1,3-dichloropropen (3), zastępowane bromometanem (4). Żaden z tych związków nie jest obecnie dopuszczony do stosowania na terenie UE. Numery odpowiadają strukturom na *Rysunku 15*. Metan sodu, poza znaczną toksycznością dla ryb, wykazuje właściwości rakotwórcze, mutagenne, powoduje też zmiany w gospodarce hormonalnej i może negatywnie wpływać na płód. 1,3-dichloropropen jest potencjalnym związkiem rakotwórczym, może też zanieczyszczać ujęcia głębinowe wody pitnej. Bromometan jest silnie toksyczny w postaci par (LC_{50} od 5 do 30 mg/l powietrza), znanych jest ponad 1000 przypadków zatrucia, w tym śmiertelnych. Chroniczne narażenie na działanie bromometanu powoduje uszkodzenia układu nerwowego.



Rysunek 15. Struktury popularnych fumigantów – oznaczenia w tekście