

ІСТОРІЯ ХІМІЧНОЇ НАУКИ

Я. Г. Бальон¹, О. В. Сімуров¹, О. Я. Самсон¹, Н. В. Сімурова², О. Д. Ісак³

¹ДУ «Інститут ендокринології та обміну речовин імені В. П. Комісаренка НАМН України», м. Київ

²Національний університет харчових технологій, м. Київ

³Інститут хімічних технологій Східноукраїнського університету імені В. Даля, м. Рубіжне

УДК 632.95 : 632.154 : 543.399

ПЕСТИЦИДИ В БОРОТЬБІ З РІЗНИМИ ШКІДНИКАМИ

Безперечно, хімія – наука соціальна. Людство з давніх пір поклало на неї надії по задоволенню своїх різноманітних потреб. Природа і людський організм, як її складова частина – це гігантський реактор, в якому відбуваються хімічні процеси – перегрупування атомів та перетворення 16 (1 s, 3 p, 5 d та 7 f) електронних орбіталей. Можна сказати, що хімія – це «16-нотна музика». Але природа дала можливість людині за допомогою цих «16 нот», подібно тому, як композитор створює музику з семи справжніх нот, перетворювати навколишній світ, роблячи його більш зручним і пристосованим для життя.

Сучасне рослинництво не може існувати без хімічної продукції. Для забезпечення високих врожаїв сільськогосподарських культур та ефективного вирощування лісових насаджень потрібні не тільки мінеральні добрива, але й велика кількість різноманітних хімічних речовин, які об'єднані загальною назвою «пестициди» (лат. *pestis* – зараза і *caedo* – вбиваю). До цієї групи відносять хімічні сполуки, які використовуються в боротьбі з різними шкідниками і хворобами рослин, вибірково впливають на розвиток певних видів рослин (бур'янів), а також знищують переносників інфекційних хвороб. Сюди також долучають дефоліанти і десиканти, які полегшують механічний збір врожаю багатьох сільськогосподарських культур, регулятори росту рослин (ауксини, гібереліни, реманданти) тощо.

Застосування пестицидів збільшує рентабельність сільського і лісового господарства у 2-12 разів. До пестицидів відносять різноманітні класи органічних і неорганічних сполуки. Більшість – це синтетичні органічні речовини (хлоро-, форфор- і гідраргірумвмісні органічні сполуки, похідні карбамінової кислоти, сечовини, триазину, оцтової і масляної кислот, ціаністі сполуки). Серед неорганічних виділяються сполуки купруму (бордоська рідина, мідний купорос, хлорид оксиду купруму) і сульфур. Їх випускають і використовують у вигляді порошків, емульсій, розчинів, паст тощо.

Існує декілька класифікацій пестицидів (в залежності від яких шкідників їх застосовують): інсектициди – сполуки для боротьби з комахами; бактерициди – засоби, які знищують бактерії; фунгіциди – препарати для боротьби з грибками; акарициди – сполуки для боротьби з кліщами; гербіциди – засоби для боротьби з бур'янами; лімбацити – препарати для боротьби з моллюсками; дефоліанти – сполуки, що знищують листя; репеленти – відлякують комах; нематоциди – препарати для боротьби з кільчастими хробаками – збудниками нематодних захворювань рослин тощо.

Ряд препаратів мають комбіновану дію, наприклад, інсектицид ДДЦ знищує не тільки комах, але й нематод і гризунів. В цілому, використання таких пестицидів дозволяє значно зменшити затрати праці в розрахунку на кінцевий продукт.

Розглянемо більш детально окремі групи пестицидів [1-4].

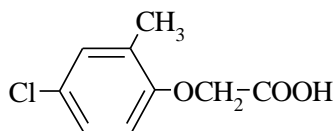
Серед хлорорганічних сполук найбільш відомий інсектицид ди(*n*-хлорфеніл)трихлоретан (ДДТ), мільйонна частка грама якого повністю паралізує комаху. Вперше такі властивості цього препарату були встановлені шведським фізіологом Т.Мюллером. В 1948 р. його дослідження були відзначені Нобелівською премією. З кінця 40-х років минулого століття починається масове виробництво і застосування ДДТ. І вже за короткий час у світі було розпилено по полям біля 1 млн. тонн цього інсектициду. Але інтенсивне використання ДДТ випередило всебічні дослідження властивостей цього препарату. В 60-х роках почали з'являтися дані про масову загибель комахоїдних птахів, бджіл, деяких видів тварин та зменшення опилення квіткових рослин. І це відбувалося на фоні того, що деякі комахі втрачали чутливість до цього інсектициду. В 70-х роках вже були зафіксовані випадки тяжких отруєнь серед людей. В колишньому СРСР найбільше таких випадків було в Узбекистані серед працівників, зайнятих у вирощуванні бавовнику. Згодом ДДТ був виявлений в жіночому молоці і навіть в печінці пінгвінів. В результаті було встановлено, що препарат є токсичним, має кумулятивну дію, може накопичуватись в землі і воді, період його природного напіврозпаду складає 49 років. На сьогоднішній день він практично повністю заборонений до

застосування в усьому світі, але й тепер його виявляють в організмі людей, особливо у сільських мешканців.

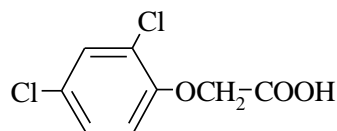
На заміну ДДТ був освоєний випуск ди(*n*-хлорфеніл)дихлоретану (ДДД), який є менш токсичним і має менший період напіврозпаду (1-2 роки). Його досить широко застосовують в країнах Латинської Америки та Південно-Східної Азії для боротьби з комахами, які переносять збудників малярії.

Найбільш близькі за властивостями до ДДТ і ДДД, але так само токсичні, гексахлорциклогексан і хлоробензен, через що ці пестициди застосовуються рідко.

Серед хлорорганічних сполук, які не втратили свого значення до теперішнього часу, слід виділити такі гербіциди, як 2-метил-4-хлорфеноксиоцтову та 2,4-дихлорфеноксиоцтову кислоти:

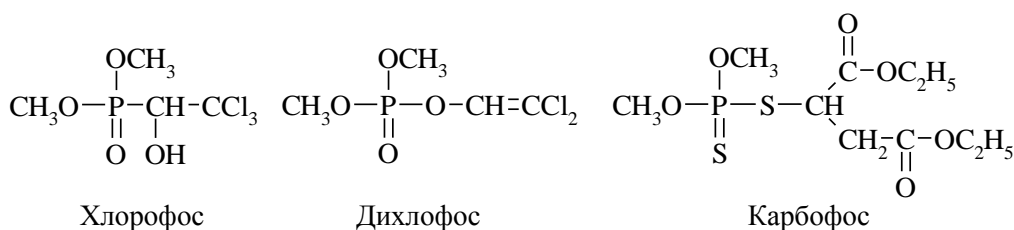


2-метил-4-хлорфеноксиоцтова кислота



2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота

На відміну від хлорорганічних пестицидів, фосфорорганічні сполуки сьогодні досить інтенсивно виробляються й використовуються у сільському господарстві. Незважаючи на те, що ці речовини часто мають високу токсичність, вони є менш стабільні і швидко повністю розкладаються. Залишки, що утворюються, менш отруйні для людини і тварин. Відповідно, високотоксичні метафос і меркаптофос мають обмежене застосування, а середньотоксичні хлорофос, дихлофос і карбофос широко використовуються й досі.



Хлорофос

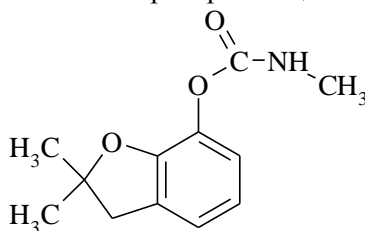
Дихлофос

Карбофос

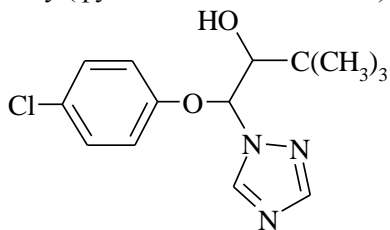
Нітрофеноли – добувають з кам'яновугільної смоли, яка утворюється при коксуванні кам'яного вугілля. Було встановлено, що вони впливають на всі клітини організму (неспецифічна дія). Раніше широко використовувалися як інсектициди, фунгіциди та гербіциди. Проте було встановлено, що вони мають канцерогенні властивості і в даний час нітрофеноли заборонені до застосування у більшості країн світу.

Гідраргірумвмісні органічні сполуки (гранозан, меркуран) застосовуються головним чином для передпосівної обробки насіння. Це високотоксичні речовини з кумулятивним ефектом. Потрапивши у кров, вони накопичуються в усіх органах (навіть у мозку). Гідраргірум зв'язує -S-S- групи ферментів, порушує їх роботу, що може призвести до тяжких порушень свідомості або навіть смерті. Тому такі фунгіциди і бактерициди використовують досить рідко.

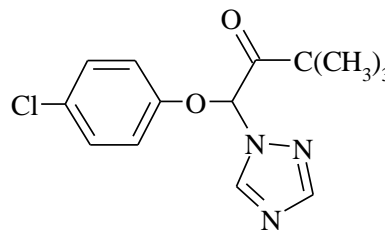
Похідні карбамінової кислоти (карбамати) широко застосовують в якості інсектицидів, фунгіцидів, гербіцидів, бактерицидів. Це малотоксичні для людини речовини, у них відсутній кумулятивний ефект, вони характеризуються швидким розпадом. Але ці речовини необхідно обережно використовувати в зонах інтенсивного бджільництва. Найбільш вживаним препаратом цього класу є фурадан:



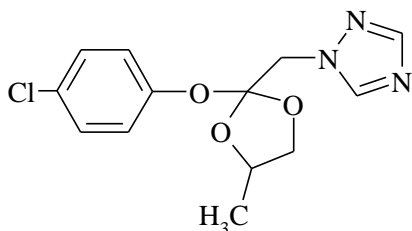
Похідні триазину (фунгіциди системної дії):



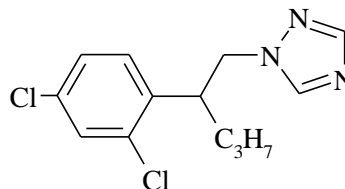
Байтан



Байлетон



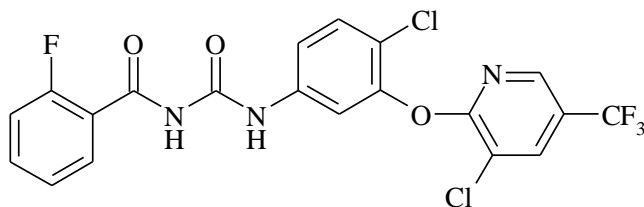
Тілт



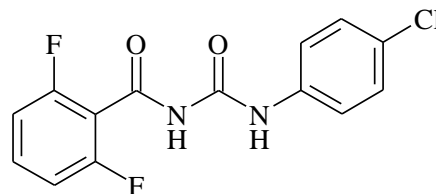
Топаз

Речовини цього класу крім своєї основної дії підвищують антистресові властивості рослин, посухо- та морозостійкість, захищають від пошкоджень озоном.

Похідні сечовини:

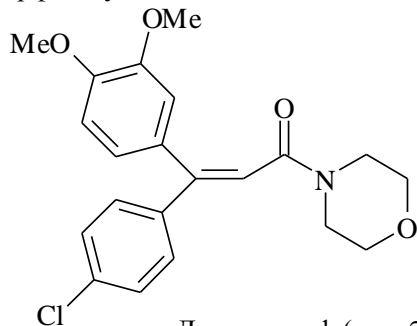


Флаузурон (акарицид)

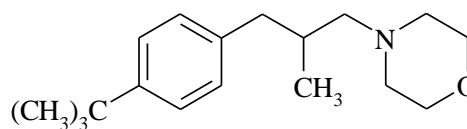


Дамілін (системний інсектицид)

Похідні морфоліну:



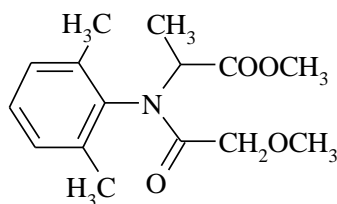
Диметоморф (акробат)



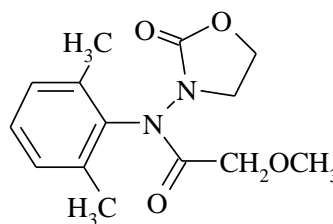
Корбел

Зазначимо, що молекула диметоморфу містить фрагмент морфоліну, але за біологічною активністю, механізму дії речовина сильно відрізняється від інших похідних морфоліну, тому цей системний фунгіцид також відносять до похідних коричної кислоти.

Похідні диметиланіліну:



Рідоміл

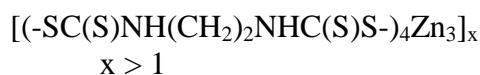


Оксидиксил

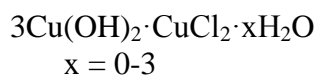
Ці сучасні засоби захисту рослин від комплексу хвороб є слаботоксичними для теплокровних, бджіл, проте токсичні для риб.

ІСТОРІЯ ХІМІЧНОЇ НАУКИ

В боротьбі з резистентними штамми грибів використовують суміші вище наведених сполук з контактними фунгіцидами такими, як полікарбацин та хлороквид купруму:

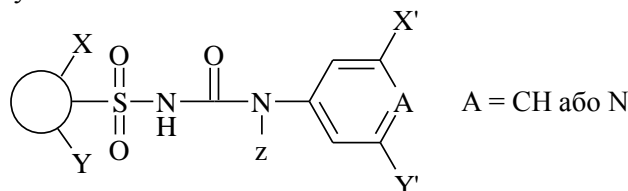


Полікарбацин

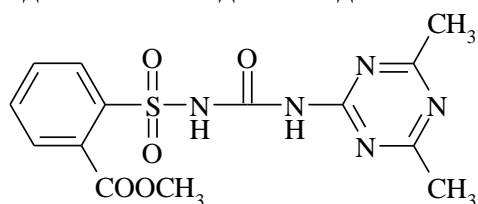


Хлороквид купруму

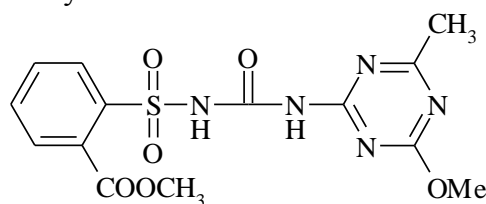
Слід відзначити велику групу пестицидів, відому під загальною назвою «сульфонал сечовини». Представники цієї групи характеризуються низькими нормами використання (10-50 г/га) і можуть бути представлені загальною формулою:



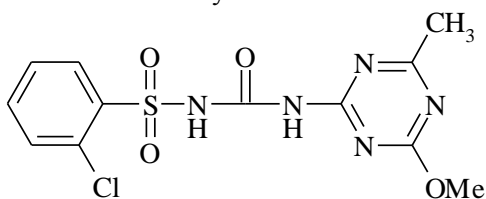
Серед них на сьогоднішній день найбільш застосовують:



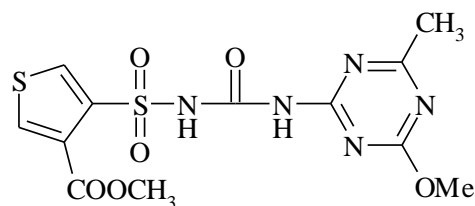
Оуст



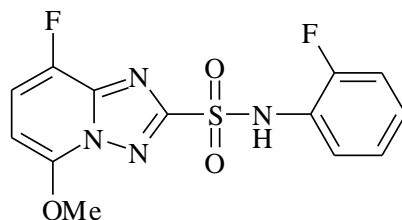
Єлай



Глін



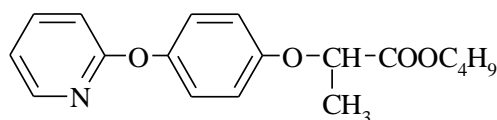
Хармоні



Флорасулан

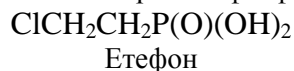
Характерною рисою цих препаратів є те, що за допомогою незначних змін в структурі молекул можна змінити спектр їх дії. Пов'язано це, як правило, з різною стабільністю їх в тканинах тієї чи іншої рослини.

До відносно нової групи гербіцидів можна віднести похідні феноксипропіонової кислоти. Найбільш відомим препаратом цієї групи є фузілад-супер, який застосовується у боротьбі з бур'янами в посівах цукрового буряку.



Фузілад-супер (R-енантіомер)

Із регуляторів росту необхідно відмітити 2-хлорметилфосфонову кислоту (етефон):



Проте не лише на користь людству використовують хімічні засоби. Так, армією США під час війни у В'єтнамі був використаний дефоліант «Agent orange». За період з 1961 по 1970 рр. над територією Південного В'єтнаму було розпорошено 57 тисяч тонн цього пестициду. Але в певний момент ці операції

були припинені, у зв'язку з численними захворюваннями американських солдатів, які потрапили під «оранжевий» дощ. Наслідки цієї хімічної війни й досі дають по собі знати як у В'єтнамі, так і в США. Як виявилось, через недосконалість виробництва, згадані 57 тисяч тонн цього дефоліанту містили 170 кг (це всього 0,0003 %) діоксину, який й став причиною численних отруєнь. Встановлено, що мінімальна доза, яка вже викликає подразнення шкіри у людини становить 0,00025 мг/г живої ваги. Згодом з'ясувалося, що діоксини можуть утворюватися не тільки в процесі хімічних виробництв. Їх виявили у відходах деревообробної, целюлозо-паперової та металургійної промисловості. Вони утворюються практично скрізь, де є йони чи атоми хлору або броду та їх сполуки, які взаємодіють з карбоном в присутності кисню (при знищенні відходів у сміттєспалювальних печах, на теплових електростанціях, у вихлопних газах автомобільного транспорту, при пожежах, особливо під час аварії на ЧАЕС тощо). Прикладом одного з найбільш токсичних представників цього класу сполук є TCDD (2,3,7,8-тетрахлордibenзо-п-діоксин, який майже у 150000 разів більш токсичний, ніж ціаністий калій. Від діоксинів важко позбутися, адже період їх напіврозпаду в землі складає 10-12 років, в організмі людини – 6-7 років. Вони малорозчинні у воді, стійкі до зміни температури та впливу кислот і лугів, але легко розчиняються у жирах та оліях. Тому неабияке значення має відповідний контроль продуктів.

За способом проникнення в організм шкідників пестициди діляться на: кишкові – проникають у кишківник через ротові органи; фумігантні – проникають через органи дихання у паровому або газоподібному стані; системні – легко накопичуються в тканинах відповідних рослин та тварин і діють на шкідників, які харчуються цими рослинами та тваринами.

Залежно від швидкості розпаду в землі пестициди розділяють на 6 груп: дуже стійкі – термін розпаду більше 18 місяців – хлорорганічні препарати (ДДТ, ДДД та ін.), сполуки селену; до 18 місяців – триазинові гербіциди (ніклорам, диуроп та ін.) (стійкі); до 12 місяців – похідні галогенобензойних кислот й деякі амідні кислот (помірно стійкі); до 6 місяців – нітрили кислот, похідні арилоцтових кислот (трефлак і його аналоги), нітрофеноли та ін. (помірно стійкі); до 3 місяців – похідні арилкарбамінових та алкілкарбамінових кислот, похідні сечовини та деякі гетероциклічні сполуки (малостійкі); значно менше 3 місяців – органічні сполуки фосфору та ін. (малостійкі).

В сільському господарстві найбільш часто використовують препарати, які розкладаються за вегетативний період, а на аеродромах і в боротьбі з заростанням доріг – з більшим терміном дії.

За токсичністю відносно людини і теплокровних тварин пестициди поділяються на чотири групи: сильнодіючі, високотоксичні, середньо токсичні та малотоксичні. Відповідно для кожної групи існують свої значення ЛД₅₀ (найменшої дози пестициду в розрахунку на 1 кг живої ваги, що викликає смертність 50 % піддослідних тварин): до 50; 50-200; 200-1000; понад 1000 мг/кг. Такий поділ носить умовний характер, оскільки токсичність пестицидів залежить не тільки від абсолютного значення смертельних доз препарату, але й від багатьох інших факторів: можливості віддалених наслідків при системній дії пестицидів на організм, здатності накопичуватися в організмі та оточуючому середовищі, стійкості у зовнішньому середовищі. Ряд пестицидів проявляють бластомогенні (здатність викликати пухлини), мутагенні (дія на потомство), ембріотоксичні (дія на розвиток плоду), тератогенні (викликають потворство), алергенні та інші властивості.

Механізми дії різних класів пестицидів відрізняються і вивчені ще недостатньо. Наприклад, органічні сполуки фосфору і естери алкілкарбамінових кислот пригнічують фермент холінестеразу членистоногих, похідні тіосечовини блокують окисно-відновлювальні процеси в організмі комах.

Слід зазначити, що при завищених дозах або концентраціях препаратів (порівняно з рекомендованими нормами), при невідповідних способах і термінах їх застосування (необхідно враховувати й погодні умови) пестициди можуть викликати опіки рослин, що призводить до зниження врожайності.

Пестициди впливають також на біоценоз, особливо це відбувається при систематичному застосуванні стійких та високотоксичних препаратів (основним чином інсектицидів та акарицидів). Так, під час знищення паразитних та хижих членистоногих і кліщів може відбуватися масове розмноження інших видів шкідливих комах. Наприклад, у ряді країн, в тому числі і в Україні, спостерігали розмноження червоного плодового кліща при обробці плодів культур ДДТ, що пояснюється загибеллю хижих кліщів - тифлодромідів. Широко відома негативна дія при неправильному використанні пестицидів як на людину, так і на диких та свійських тварин і взагалі на природу в цілому. Тому важливо суворо виконувати правила зберігання, транспортування, застосування пестицидів, а також проводити контроль на наявність їх у продовольчих товарах. Згідно з законами України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення», «Про пестициди і агрохімікати» в народному господарстві можуть застосовуватися лише ті пестициди, які увійшли до «Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до

використання в Україні». При роботі з пестицидами слід дотримуватися засобів особистої безпеки, передбачити захист шкіри, очей, органів дихання (протигаз, респіратор, ватно-марлева пов'язка, окуляри тощо) [5-10].

РЕЗЮМЕ

В даній роботі узагальнена інформація відносно пестицидів: наведені різні типи класифікацій, показані як позитиви, так і вказані ризики їх застосування.

РЕЗЮМЕ

В данной работе обобщена информация относительно пестицидов: приведены различные типы классификаций, показаны как положительные аспекты их использования, так и риски их применения.

SUMMARY

In this paper summarizes information on pesticides: the different types of classifications are shown as positive aspects of their use and the risks of their use.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мельников Н.Н. Пестициды / Н.Н. Мельников.– М.: Химия, 1987. – 712 с.
2. Пестициды: Справочник / В.И. Мартыненко, В.И. Промоненков, С.С. Кукаленко и др. – М.: Агропромиздат, 1992. – 368 с.
3. Грапов А.Ф. Новые инсектициды и акарициды / А. Ф. Грапов // Успехи химии. – 1999. – Т.68. – С. 773-784.
4. Новые пестициды: Справочник / С.Р. Белан, А.Ф. Грапов, Г.М. Мельникова. – М.: Грааль, 2011. – 196 с.
5. Джигирей В.С. Екологія та охорона навколишнього середовища / В.С. Джигирей. – К.: Знання, 2004. – 309 с.
6. Іващура А.А. Екологія: теорія та практика / А.А. Іващура. – Харків: ВД «ІНЖЕК», 2004. – 207 с.
7. Білявський Г.О. Основи екологічних знань / Г.О. Білявський, Р.С. Фурдуй, І.Ю. Костіков. – К.: Либідь, 2000. – 320 с.
8. Писаренко М.В. Агроекологія. Теорія і практика / М.В. Писаренко, П.В. Писаренко. – Полтава: Інтерграфіка, 2003. – 304 с.
9. Бровдій В.М. Закони екології / В.М. Бровдій, О.О. Гаца. – К.: Освіта України, 2007. – 378 с.
10. Закон України «Про пестициди і агрохімікати» // Відомості ВР України. – 02.03.1995. – № 14. – С. 91-97.

Поступило до редакції 30.05.2016 р.