Лекція 7

ПЕСТИЦИДИ ТА НІТРАТИ

Головна роль у підвищенні ефективності сільськогосподарського виробництва відводиться застосуванню інтенсивних технологій вирощування культур, а також різним агроприйомам, що ґрунтуються на оптимальному використанні мінеральних добрив та хімічних засобів захисту рослин. Зважаючи на високу економічну ефективність хімічних засобів (до 25—30 % загальних енергетичних затрат припадає на частку засобів хімізації на виробництво одиниці продукції), слід враховувати, що застосування хімікатів пов'язане з потенціальною і реальною небезпекою. Вона зумовлена їх токсичністю для людини і корисної фауни, здатністю викликати побічні ефекти та післядію.

7.1. Пестициди

Вплив пестицидів на екосистеми і людину

Реальна загроза пестицидів для навколишнього середовища в тому, що ці речовини є постійно діючим міцним екологічним фактором, що має як позитивні, так і негативні наслідки.

Потенційна загроза від використання пестицидів не в їхній гострій токсичності при потраплянні в організм людини чи теплокровної тварини, а в їхній хронічній дії, кумулятивному ефекті та у високій персистентності (здатності довгий час зберігати свої властивості в навколишньому середовищі) деяких з них, у міграції залишків пестицидів водяними та повітряними шляхами на значні відстані.

Пестициди діють на живі організми як ***безпосередньо***, так і опосередковано. Використання гербіцидів сприяло знищенню бур'янів не тільки на полях, а й на сусідніх територіях, подекуди розташованих на досить значній відстані. Тому в наш час флора бур'янів відчутно збідніла, що не можна вважати позитивним явищем, оскільки кожний вид, кожна популяція організмів виконує в біосфері якусь тільки їй притаманну функцію, яка може бути небажаною для людини в окремому конкретному випадку, але є доцільною для природи.

Зникнення дикорослих рослин у результаті застосування гербіцидів — значна втрата для ентомофауни. Птахи і дикі тварини також регресують внаслідок знищення трав, які є для них їжею та сховищем.

Крім того, пестициди створюють середовище для масового розмноження видів рослин, які раніше не завдавали шкоди, зустрічалися рідко. Застосування інсектицидів призводить до загибелі величезної кількості тварин як у районах, що обробляються, так і в сусідніх. Як правило, це трапляється при розсіюванні інсектицидів над лісами, завдяки чому гине значна кількість орнітофауни — до 87%. Розсіювання інсектицидів з літаків і вертольотів на великих територіях подібне до масового знищення тварин, що проживають у цих місцях.

Значної шкоди завдає застосування ртутьорганічних фунгіцидів та інших органічних сполук ртуті, які мають здатність акумулюватися в організмах тварин. Дощові хробаки, наприклад, можуть нагромаджувати в своєму організмі ДДТ у концентраціях, що в багато десятків разів перевищують вміст ДДТ в гумусі, яким

вони харчуються. Серед морських безхребетних найбільшу здатність до нагромадження хімічних речовин мають молюски, в тілі яких ДДТ виявлено у 70 тис. разів більше, ніж передбачено нормами (Рамад Ф., 1981).

Нарешті, згідно з основними законами популяційної екології та еволюційної біології, безперервне використання однієї й тієї ж хімічної субстанції рано чи пізно виокремлювало з усіх шкідників надстійких до отрути. Для підтвердження цього нам не треба звертатись аж до закордонного досвіду. Роки "хімічної" боротьби з тарганами вивели таку породу, для якої отруйна у недалекому минулому речовина стала мало не їжею.

Опосередкована дія пестицидів зумовлена проникненням їх у біомасу. На кожному трофічному рівні відбувається нагромадження пестицидів, завдяки чому в міру просування по трофічному ланцюгу концентрація їх збільшується.

Забруднення біомаси починається з рівня продуцентів. Рослини поглинають пестициди через кореневу систему. Наприклад, часто в моркві хлорорганічних пестицидів міститься більше, ніж у ґрунті, на якому вона вирощувалась. Пестициди, що нагромаджуються в біомасі рослин, заражають увесь харчовий ланцюг. Тому хижаки, які знаходяться на самому його кінці, нагромаджують найбільшу кількість шкідливих речовин.

Жоден інсектицид не забезпечує стопроцентної ефективності, тому після їх застосування з'являлися особини комах, не чутливі до даного препарату. Нині близько 500 видів комах стійкі проти інсектицидів. У багатьох випадках це спостерігається і у рослин, молюсків, гризунів, грибів, кліщів. Підвищення стійкості в сотні разів призводить до того, що популяція залишається неушкодженою навіть при багаторазовій обробці пестицидами (Яблоков А., 1987).

Отже, застосування отрутохімікатів у великій кількості не дає бажаних результатів. Для знищення шкідників потрібно створювати все нові і нові препарати, вартість яких дуже висока. В той же час застосування отрутохімікатів призводить до забруднення навколишнього середовища, що негативно позначається і на людині, оскільки нетоксичних для людини пестицидів немає. В зв'язку з цим необхідно впроваджувати більш ефективні форми боротьби з шкідниками — біологічні, а також інтегральні її способи.

Проте негайна відмова від застосування пестицидів призвела б до різкого зниження урожаїв усіх сільськогосподарських культур, і як наслідок до дефіциту і подорожчання продуктів харчування, промислових товарів. Одночасно це призвело б до спалаху таких важких і небезпечних захворювань, як малярія, енцефаліт, сипний тиф та ін.

Одним із основних фізичних факторів, які визначають поведінку пестицидів у ґрунті, є сорбція їх ґрунтовими частинками. Сорбувальні властивості ґрунту залежать від його складу, вологості, pH та температури. У важких ґрунтах з високим утриманням глинистих мінералів пестициди розкладаються повільніше, ніж в легких (піщаних та супіщаних). Найбільш інтенсивно пестициди розкладаються при оптимальних для мікробіологічної діяльності вологості, температурі і реакції ґрунту. Встановлено, що зміщення pH з кислої реакції до

нейтральної і слабколужної різко збільшує швидкість розкладання прометрину. З підвищенням температури відбувається десорбція пестицидів.

На швидкість розкладання пестицидів у ґрунті значною мірою впливають флора і фауна ґрунту, а також вміст органічної речовини. Органічні речовини адсорбують пестициди, тим самим знижуючи їх токсичну дію на мікрофлору ґрунту. Окрім того органічні добрива, особливо рослинні залишки, можуть бути джерелом відповідних ферментів і речовин, що каталізують процеси трансформації пестицидів. Таким чином, використовуючи різні форми, дози и способи внесення органічних добрив, можна у деякому ступені впливати на швидкість детоксикації пестицидів у ґрунті.

На персистентність пестицидів у різних об’єктах навколишнього середовища великий вплив має початкова концентрація препарату.

Пестициди мають особливості, які потребують розробки спеціальних підходів для оцінки їх небезпечності.

При характеристиці пестицидів особливо часто використовується як токсикологічний показник ***ЛД$_{50}$*** - середня летальна ефективна доза, яка спричиняє загибель у 50% стандартної групи тварин при певному терміні такого спостереження.

Всесвітньою організацією охорони здоров’я запропонована класифікація, наведена у табл.5.2.

5.2. Класифікація пестицидів

Клас небезпечності	Назва	ЛД$_{50}$ пестицидів для пацюків, мг/кг			
		При введенні у шлунок		При дерманній аплікації	
		Тверді	Рідкі	Тверді	Рідкі
I	Особливо небезпечні	<5	<20	<10	<40
II	Дуже небезпечні	5 – 50	20 – 200	10 – 100	40 – 400
III	Помірно небезпечні	50 – 500	200 – 2000	100 – 1000	400 – 4000
IV	Малонебезпечні	>500	>2000	>1000	>4000

При оцінці небезпечності пестицидів для населення найбільше значення мають стійкість препаратів у навколишньому середовищі, їх кумулятивні ознаки, здатність нагромаджуватись у тканинах організмів.

Екотоксикологічна класифікація ґрунтується на врахуванні властивостей пестицидів за показниками. Основним кількісним критерієм рівня небезпечності є стійкість препаратів у об'єктах навколишнього середовища, що оцінюється періодом напіврозкладу — ***T_{50}***, тобто часом, протягом якого вміст пестициду в об'єкті зменшується на 50 %.

За стійкістю в довкіллі пестициди поділяють на

- дуже стійкі (не розкладаються впродовж 2 років);
- стійкі (0,5 – 1 рік);
- помірно стійкі (1 – 6 міс.);
- малостійкі (переходять у нетоксичні сполуки впродовж 1 міс.)

Накопичення пестицидів визначають за *коефіцієнтом кумуляції* ***К*** (відношення сумарної дози, що призводить до загибелі половини піддослідних тварин при багаторазовому введенні дози, до дози, яка спричиняє таку саму загибель при одноразовому введенні):

- надакумуляція, К<1;
- виражена кумуляція, К= 1 – 3;
- помірна кумуляція, К= 3- 5;
- слабко виражена кумуляція, К>5.

У світовій практиці як критерій небезпечності пестицидів для людей використовується допустима добова доза (***ДДД***), що характеризує біологічну активність речовини з урахуванням її токсичності, здатності викликати побічні ефекти, а також порівняльну чутливість людини і лабораторних тварин.

ДДД — максимальна доза речовини (мг/кг маси тіла), щоденне надходження якої в організм людини протягом всього життя не викликає захворювань або порушень стану здоров'я.

6.2. Нітрати

В останні роки визначилася чітка тенденція до збільшення виробництва рослинницької продукції (особливо овочевої) з вмістом нітратів, що перевищує можливо допустиму норму. В цілому в Україні понад 30% сільськогосподарської продукції мають вміст нітратів, що перевищує допустимий рівень.

Основні причини цього такі: використання в господарствах екологічно шкідливих технологій вирощування культур; застосування мінеральних, в основному азотних і органічних добрив у досить високих нормах; незбалансоване живлення рослин макро- і мікроелементами протягом вегетації; внесення азотних добрив без врахування біологічних вимог рослин; недосконалість техніки внесення азотних добрив у ґрунт. Разом з тим, збільшення чисельності нітратів у рослинницькій продукції не можна розглядати як наслідок інтенсифікації застосування азотних добрив, воно визначається сукупністю багатьох зовнішніх і внутрішніх факторів.

Складність проблеми нітратів у тому, що нітрати — це добре розчинні у воді солі азотної кислоти, які поряд з амонійним азотом є основними джерелами азотного живлення рослин. Проте їх надлишок призводить до важких екологічних наслідків, що впливають на стан здоров'я людини і тварин.

Основна небезпека надходження нітратів в організм людини пов'язується з виникненням метагемоглобінемії, канцерогенних новоутворень, імунодепресивної дії, а також зниженням резистенції організму до впливу канцерогенних і мутагенних агентів. Суть метагемоглобінемії полягає в тому, що нітрати і нітрити перетворюють гемоглобін на метагемоглобін, не здатний переносити кисень, порушує клітинні мембрани і навіть генетичний апарат, а інактивуються лише аскорбіновою кислотою.

Підвищене нагромадження нітратів у рослинах може відбуватися не тільки під впливом високих норм азотних добрив, а й на високогумусних ґрунтах, якщо існують сприятливі умови для мінералізації органічної речовини і мобілізації ґрунтового азоту, тобто якщо в поживному середовищі його надлишок.

Джерела нагромадження нітратів у ґрунті

Під виливом мікроорганізмів - нітрофікаторів, які є в будь-якому ґрунті, відбувається мінералізація органічної речовини (гумусу) і органічних добрив (гною, торфу, перегною), внаслідок чого утворюються нітрати, а процес зветься нітрифікацією. Оптимальними умовами її інтенсифікації є добра аерація ґрунту, вологість 60—70 % ПВ, температура 25—35°, pH 6—8. За таких умов і високому вмісті органіки в ґрунті може нагромаджуватися велика кількість нітратів.

Протягом доби динаміка нагромадження нітратів змінюється. В сонячні, але не жаркі дні їх нагромадження значно менше, і навпаки. В другу половину дня нітратів у 1,6 – 2 рази менше, ніж вранці.

Друге джерело — азотні добрива: натрієва селітра — нітратний азот, сірчанокислий амоній — амонійний азот, карбамід (сечовина) — амідний азот.

Амонійний і амідний азот у ґрунті під впливом тих же нітрифікуючих мікроорганізмів поступово переходить у нітратний. За сприятливих умов нітрифікації, про що говорилося вище, весь азот за 2—3 дні може повністю перетворитися в нітратний. Тому при внесенні високих норм азотних добрив, навіть таких, що не містять нітратного азоту, в ґрунті може нагромаджуватися велика кількість нітратів.

Нітратний азот у ґрунті рухливий і при поливі або в дощову погоду легко вимивається за межі кореневої зони, особливо на легких ґрунтах.

Інтенсивність процесів синтезу, що містять азот органічних сполук, залежить від ряду таких факторів.

1. Достатня кількість вуглеводів у рослинах, які утворюються в процесі фотосинтезу. Для цього рослина повинна мати розвинутий, не уражений хворобами і не пошкоджений шкідниками листковий апарат і достатньо світла, особливо в умовах захищеного ґрунту.

2. Живлення рослин має бути збалансоване за фосфором, калієм, магнієм і мікроелементами.

3. Забезпеченість рослин вологою і оптимальною температурою.

Нагромадження нітратів — це природне фізіологічне явище, однак важливо, щоб їх у рослинах не було в надмірній кількості. У цьому відношенні особливу небезпеку являє надлишкове нагромадження нітратів в овочевих культурах, бо в їжу людина використовує в основному вегетативні частини. Підвищену здатність до нагромадження нітратів мають столові буряки, салат, шпинат, редиска, кріп, селера, капуста кольрабі, кабачки, гарбузи, дині; середній рівень нітратів виявлений у білоголовій капусті, моркві, зеленій цибулі, картоплі, а найменше їх нагромаджується в кавунах, огірках, перці солодкому, баклажанах, помідорах, часнику, зеленому горошку.

Для багатьох культур встановлена межа допустимої концентрації (***МДК***), при дотриманні якої не спостерігається несприятливого впливу на здоров'я, самопочуття, працездатність і гігієнічні умови життя населення тощо.

У рослинних продуктах встановлюється максимально допустимий рівень залишкових кількостей нітратів і нітритів — ***МДР***. У таблиці 5.1 наведені *МДР* нітратів у деяких продуктах.

5.1. МДР нітратів у продуктах

Продукція	МДР, мг/кг	Продукція	МДР, мг/кг
Картопля	250	Столові буряки	1400
Капуста рання	900	Цибуля ріпчаста	80
пізня	500	Листкові овочі	
Морква рання	400	відкритого ґрунту	2000
пізня	250	закритого ґрунту	3000
Помідори		Дині	90
відкритого ґрунту	150	Кавуни	60
закритого ґрунту	300	Перець солодкий	
Огірки		відкритого ґрунту	200
відкритого ґрунту	150	закритого ґрунту	400
закритого ґрунту	300	Яблука, груші	60

Різні органи овочевих культур містять неоднакову кількість нітратів: стебла білоголової капусти до 700, а качани – до 2480 мг/кг, жилка листка – до 980, а листкова пластинка – до 100 мг/кг.

У листкових овочах (салат, шпинат, щавель, петрушка, кріп, селера тощо) в період товарного дозрівання максимальна кількість нітратів міститься в стеблах і черешках, а мінімальна – в листкових пластинках; у моркви, буряка і редьки – максимальна у верхній частині, кінчиках та серцевині коренеплоду, а в шкірці та м’якоті мінімальна. В огірках та кабачках – чим ближче до насіння, тим менший вміст нітратів.

Всесвітня організація охорони здоров'я вважає допустимий вміст нітратів у дієтичних продуктах (сюди належить багато різних овочів) до 300 мг/кг сирого продукту.

Нешкідлива допустима норма споживання нітратів за добу становить 3,6 мг/кг маси людини.

Добова максимально допустима доза нітратів для тварин становить 0,20 – 0,45% добової кількості корму. Вміст нітритів у цих кормах не повинен перевищувати 10 мг/кг. Біологічні особливості культур, рівень мінерального живлення, властивості ґрунту, система і період підживлення, погодні умови, режим зрошування, час висівання, збирання, густота посівів – основні фактори, що впливають на вміст нітратів у рослинній продукції. Щоб рослини змогли перетворити нітратний азот на органічний, азотні добрива потрібно вносити не пізніше, ніж за 30 діб до збирання врожаю.

Шляхи зменшення накопичення нітратів

Щоб запобігти надлишковому нагромадженню нітратів у рослинах, необхідно, з одного боку, регулювати кількість мінерального азоту в ґрунті, з другого — створювати умови найбільш продуктивного використання азоту, що використовується для формування органічної речовини, тобто врожаю.

На нагромадження нітратів у рослинах впливають як норми азоту, так і освітлення, співвідношення поживних елементів у середовищі, агротехніка, погодні умови тощо. Так, затінення рослин (азот має перевагу над фосфором і калієм) і дощова погода сприяють нагромадженню нітратів у рослинах.

Для запобігання надлишковому нагромадженню нітратів з добрив не можна допускати надлишкового однобічного внесення азотних добрив, особливо при недостачі в ґрунті фосфору, калію та інших поживних елементів.

На вміст нітратів в овочах, які вирощують в умовах захищеного ґрунту, впливає освітлення і температура. В теплицях, при вирощуванні овочів (цибуля, редиска, крес-салат, шпинат) в умовах довгого дня, за даними швейцарських вчених, вміст нітратів був значно менший. При короткому дні нітратів нагромаджувалося більше, особливо в умовах високих температур. Причому в листкових пластинках шпинату і крес-салату їх нагромаджувалося в два рази менше, ніж у черешках.

При вирощуванні овочів в умовах короткого дня нітратів було значно більше в ранкові години, ніж у вечірні. Тому висновок вчені зробили такий: при вирощуванні їх у теплицях слід підтримувати помірний тепловий режим, а врожай краще збирати наприкінці дня.

Існують й інші шляхи зниження нітратів у рослинах. Для цього необхідно ретельно враховувати біологічні властивості культур і поживний режим ґрунтів, овочі вирощувати на високому агротехнічному фоні.

Овочеву продукцію з низьким вмістом нітратів можна одержувати при помірному живленні азотом рослин у молодому віці, посиленому азотом у період інтенсивного росту листкового апарату, головному режимі живлення азотом у період достигання качанів і коренеплодів. При цьому необхідні: комплексне використання методів листкової, тканинної і ґрунтової діагностики для контролю за живленням рослин; застосування невеликих стартових норм мінеральних добрив і підживлень за даними діагностики. Обов'язково слід вирощувати овочеві культури, після найкращих попередників (однорічних і багаторічних трав), систематично вносити органічні добрива — гній і сидерати.

Вміст нітратів у бульбах картоплі значно (на 30%) зменшується при внесенні молібдену. При вирощуванні моркви і петрушки рекомендується розпушення міжрядь за допомогою ротаційної мотиги на відстані не більше 7 см від рослин за декілька днів до збирання врожаю. У столових буряків за день до убирання підрізують коріння бурякопідіймачами. Внаслідок таких обробітків обривається основна маса всмоктувального коріння, що різко зменшує надходження н рослини води і поживних речовин з ґрунту, в тому числі азоту в нітратній формі. В той же час продовжуються процеси асиміляції у листках рослин і надходження в коренеплоди вуглеводів, що сприяє перетворенню нітратів у інші азотні форми. Завдяки цьому їх вміст у них значно зменшується.

При перевищенні допустимого вмісту нітратів (але не більше як у 2 рази) овочі слід використовувати для приготування блюд з багатокомпонентною рецептурою, де вони не повинні перевищувати 50 % складу блюд. З таких овочів, після попереднього відварювання, можна приготувати гарнір, запіканки та інші кулінарні вироби. Відвар при цьому споживати забороняється.

Продукти з вмістом нітратів, що перевищують допустимі концентрації (не більше як 2 рази), можна використовувати після технологічної переробки (соління, квашення, маринування).

При попередній і термічній кулінарній обробках, а також різних видах консервування (соління, квашення, маринування) кількість нітратів у рослинних продуктах суттєво знижується (від 10 до 80 %), але при сушінні або одержанні соків вміст їх зростає в готовому продукті.

Нині є рекомендації по способах зниження вмісту нітратів у овочевій продукції безпосередньо перед використанням у їжу. Так, рекомендується вживати свіжоприготовлені салати або цілі овочі. Не можна готувати овочі в алюмінієвому посуді.

Встановлено, що вживання аскорбінової кислоти підвищує інтенсивність розкладання нітратів. При нітратних отруєннях значний оздоровчий ефект дає застосування елеутерококу. Свіжозаварений чай та цукор також усувають негативний вплив нітратів.

Таким чином, шляхами зниження вмісту нітратів у рослинній продукції можуть бути:

1) хімічна меліорація кислих ґрунтів;
2) внесення мінеральних добрив в оптимальних дозах одночасно з органічними та мікродобривами;
3) оптимальні співвідношення елементів живлення у мінеральних добривах для кожної культури;
4) підвищення доз фосфорно-калійних добрив, що зменшують негативний влив азотних;
5) поєднання мінеральних добрив з мікродобривами, особливо з молібденом та залізом;
6) застосування найкращої форми азотних добрив – амідної, аміачної форм азоту та азотних добрив пролонгованої дії;
7) завершення азотних підживлень за 1 – 1,5 місяця до збирання врожаю;
8) недопущення використання з мінеральними добривами пестицидів, що підсилюють токсичний ефект;
9) підбирання сортів, які не здатні до нагромадження нітратів;
10) забезпечення максимального освітлення та запобігання надмірному розвитку листкового апарата;
11) збирання овочів стиглими, але не перезрілими, оскільки це призводить до нагромадження нітратів; овочі доцільно збирати в другу половину дня і в сонячну погоду;
12) термічна обробка овочів та їх консервування.