

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

FITOREMEDIJACIJA PESTICIDA
PHYTOREMEDIATION OF PESTICIDES

Završni seminarski rad

Lana Kekelj

Preddiplomski studij znanosti o okolišu
(Undergraduate Study of Environmental Sciences)

Mentor: doc.dr.sc. Sandra Radić Brkanac

Zagreb, rujan 2012.

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	3
2. PESTICIDI.....	4
2.1. Počeci uporabe pesticida.....	4
2.2. Podjela pesticida.....	5
2.3. Potrošnja pesticida.....	5
3. FITOREMEDIJACIJA.....	6
3.1. Podjela fitoremedijacije.....	6
3.2. Fitoremedijacija pesticida.....	7
4. ZAKLJUČAK.....	9
5. SAŽETAK.....	10
6. SUMMARY.....	11
7. LITERATURA.....	12

1. UVOD

Jedan od najvećih globalnih problema današnjice je onečišćenje okoliša. Više od dva milijuna tona nepročišćene otpadne vode izliva se u rijeke, jezera i oceane u jednom danu. Glavni uzroci onečišćenja su otpadne vode naselja, industrije, ispiranje poljoprivrednih površina i prometnica, polulegalni deponiji otpada, kisele kiše te izvanredna onečišćenja uzrokovana različitim nesrećama. Upravo zbog toga vode i tlo postali su velika odlagališta teških metala, nitrata, fosfata, toksičnih organskih spojeva i drugih opasnih tvari. Međutim, nepravilnim odlaganjem ovakvih tvari problem tek nastaje. Štetne tvari mogu zaostati u tlu i sedimentima i tako izravno ući u prehrambeni lanac. Isto tako, one mogu stići do vodenih tokova, gdje vrlo brzo dolaze u kontakt sa podzemnim vodama i tako uzrokuju onečišćenje pitke vode. Zbog ovakvih opasnih posljedica poduzima se niz mjera i postupaka kojima se okoliš nastoji zaštititi od daljnjeg onečišćenja.

U kategoriju posebno postojanih organskih tvari koje se koriste svakodnevno u velikim količinama spadaju pesticidi. Organoklorni i organofosforni pesticidi zbog svoje učinkovitosti i niske cijene redovito se upotrebljavaju u proizvodnji hrane. Za uklanjanje pesticida s onečišćenih lokacija koriste se brojni postupci. Jedan od njih je fitoremedijacija. Fitoremedijacija je ekološki prihvatljiva tehnologija (zelena tehnologija) u kojoj se rabe biljke za razgradnju, asimilaciju ili metabolizam različitih onečišćivača okoliša. Međutim, iako je vrlo učinkovita i prihvatljiva, fitoremedijacija je metoda čiji se potencijali još uvijek procjenjuju (Đokić i sur., 2012).

2. PESTICIDI

Organizacija za hranu i agronomiju pri Ujedinjenim narodima (FAO) definirala je pesticide kao tvar ili smjesu više tvari koje se upotrebljavaju u svrhu prevencije najezde, uništavanja ili suzbijanja bilo koje vrste štetočina (vektori u prijenosu bolesti ljudi i životinja, nepoželjne vrste biljaka i životinja koje stvaraju gubitke u procesu proizvodnje, obrade, uskladištenja, prijevoza ili stavljanja hrane na tržište, poljoprivrednih proizvoda, drveta, drvnih prerađevina te hrane za životinje) te suzbijanje štetočina koje parazitiraju u tijelu životinja ili na njihovom tijelu. Budući da se u današnje vrijeme u suzbijanju štetočina upotrebljavaju i organizmi (primjerice bakterija *Bacillus thuringiensis*), te vrste su Direktivama 98/8/EZ i 2009/128/EZ također obuhvaćene pojmom pesticidi (Željezić i Perković, 2011).

2.1. Počeci uporabe pesticida

Upotreba jednostavnih kemijskih spojeva, dostupnih iz okoliša, u svrhu zaštite usjeva, plodova i namirnica poznata je još iz davnina. Postoje podaci da su Sumerani već 2.500 godina pr. Kr. upotrebljavali sumporne spojeve u zaštiti namirnica od insekata. U zaštiti bjelogoričnih stabala, 1867. godine, uvodi se primjena otopine kobaltovog arsenata („pariško-zelene“) i kerozina te se smatra da time započinje razdoblje tzv. znanstveno potkrijepljene upotrebe pesticida. Ono je kulminiralo 40-ih godina 20. stoljeća otkrićem Paula Müllera da nosintetizirani spoj DDT ima insekticidno djelovanje te početkom njegove masovne proizvodnje i primjene u Drugom svjetskom ratu. Od 90-ih godina 20. stoljeća razvoj pesticidnih pripravaka usmjerava se ka modificiranju postojećih aktivnih stvari u svrhu povećanja njihove selektivnosti i time smanjenja opterećenja okoliša i rizika za zdravlje čovjeka. Danas je na svjetskom tržištu dostupno više od 2.500 različitih pripravaka pesticida (Željezić i Perković, 2011).

2.2. Podjela pesticida

Postoji više načina podjele pesticida, ali najčešće se primjenjuju podjele s obzirom na ciljnu skupinu organizama kao metu djelovanja pojedinog pesticida. Na taj način pesticidi su razvrstani unutar jedanaest skupina (Želježić i Perković, 2011):

1. akaricidi: suzbijaju grinje
2. algicidi: suzbijaju rast algi
3. avicidi: odbijaju ptice od usjeva
4. baktericidi: sprečavaju rast bakterija
5. fungicidi: sprečavaju rast gljivica
6. herbicidi: suzbijaju rast korova
7. insekticidi: suzbijaju štetne kukce
8. moluscidi: suzbijaju puževe
9. nematocidi: suzbijaju nematode
10. rodenticidi: suzbijaju glodavce
11. virucidi: sprečavaju virozu

2.3. Potrošnja pesticida

Prema službenim podacima FAO-a, u svijetu je 2001. godine utrošeno preko 1.100.000 tona aktivne tvari, od čega se 46% potrošnje odnosilo na herbicide, 26% na fungicide i baktericide, 26% na insekticide, a 2% na ostale skupine pesticida. Iste godine na području današnjih 25 članica Europske unije utrošeno je preko 320.000 tona aktivne tvari, u SAD-u i Kanadi 390.000 tona, u Aziji 180.000 tona, Africi 44.000 tona, Srednjoj i Južnoj Americi 280.000 tona, a Australiji i Oceaniji 120.000 tona. Iako je statističke podatke o potrošnji pesticida na području Republike Hrvatske teže dobiti, prema podacima objavljenim od agencije za zaštitu okoliša u 2004. godini u Hrvatskoj je proizvedeno 3.840 tona aktivne tvari. Prema podacima FAOStata, godišnje se u Hrvatsku uveze približno 1.500 tona aktivne tvari. Iz navedenih podataka može se procijeniti da se u Hrvatskoj godišnje troši oko 4.500 tona aktivnih tvari s pesticidnim djelovanjem, a oko 50% procijenjene potrošnje odnosilo bi se na herbicide. Međutim, zbog loše organiziranosti prikupljanja podataka o potrošnji pesticida i nedefiniranih kriterija za njihovu obradu, navedeni podaci ne mogu se smatrati pouzdanima (Želježić i Perković, 2011).

3. FITOREMEDIJACIJA

Fitoremedijacija kao pojam dolazi od grčke riječi „phyto“, što u prijevodu znači biljka i latinske riječi „remedium“, što znači lijek. Fitoremedijacija je ekološki prihvatljiva tzv. „zelena tehnologija“, a primjenjuje se posljednja dva desetljeća. Pomoću ove tehnologije provodi se pročišćavanje ili saniranje tla i sedimenata primjenom biljaka za razgradnju, asimilaciju, metabolizam ili detoksikaciju različitih onečišćivača (Đokić i sur., 2012). Biljke se koriste u remedijaciji zbog jednostavnog uzgoja i manipulacije, velike biomase, njihove otpornosti na tvari koje uklanjaju i mogućnosti ulaska tvari i/ili metabolizma tvari u biljku (Radojčić Redovniković, 2010).

Međutim, sam proces fitoremedijacije nije idealno rješenje za uklanjanje većine onečišćivača te je ograničeno na dubinu tla do 45 centimetara zbog dužine korijenja, odnosno, dubinu vodonosnika do 3 metara (Đokić i sur., 2012).

3.1. Podjela fitoremedijacije

Fitoremedijaciju možemo podijeliti u nekoliko kategorija s obzirom na način na koji biljka djeluje na onečišćivač. Prema tome razlikujemo: fitoekstrakciju, rizofiltraciju, fitorazgradnju i fitostabilizaciju. Fitoekstrakcija je sposobnost biljke da akumulira onečišćivač i transportira ga iz tla te pohranjuje u svoje tkivo. Rizofiltracija se vrši pomoću korijena biljke, na način da biljka adsorbira ili samo uzima toksine iz vode ili kanalizacije. Razgrađivanje onečišćivača pomoću biljaka ili pridruženih mikroorganizama naziva se fitorazgradnja, a fitostabilizacija je vezanje onečišćivača upijanjem ili vezanjem u strukturu biljke, čime se smanjuju 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, cijepa organsku molekulu enzimima i isparava ju kroz lišće, ispuštajući ju u zrak. Time se jedan onečišćivač zamjenjuje drugim (Đokić i sur., 2012).

3.2. Fitoremedijacija pesticida

Istraživanja se uglavnom provode na pesticidima koji se ubrajaju u postojeane organske onečišćivače. Pesticid ulazi u biljku zbog interakcije biljke sa tlom i zrakom. Pesticidi iz tla mogu se adsorbirati na korijen i/ili apsorbirati u korijenu, a zatim transplantirati u apikalne dijelove biljke kroz ksilem. Pesticidi iz zraka, koji se apliciraju u obliku spreja ili dolaze u zrak isparavanjem iz tla, mogu se apsorbirati u listove biljaka. U odvedenijim biljakama pesticidi se mogu metabolizirati kroz nekoliko biokemijskih procesa, a možemo ih podijeliti u tri osnovna stupnja. Stupanj I uključuje prevođenje pesticida u manje hidrofobne metabolite pomoću citokroma P450. U stupnju II, pesticidi ili metaboliti iz stupnja I konjugiraju se s glutationom, šećerima ili aminokiselinama te tako daju vodotopljive spojeve. U Stupnju III membranske pumpe ovisne o ATP-u prepoznaju konjugante, prenose ih kroz membranu, koji se zatim nakupljaju u vakuolama, prenose u apoplast ili ugrađuju u staničnu stijenku u pektinske, hemicelulozne i celulozne frakcije (Radojčić Redovniković, 2010).

U istraživanju Nurzhanova i sur. (2003), određivane su biljne vrste koje imaju sposobnost rasta na tlu zagađenom pesticidima u Kazahstanu kao i njihova sposobnost nakupljanja pojedinih pesticida. Vrste koje su bile sposobne nakupiti 400 puta više pesticida u svom tkivu u odnosu na maksimalnu dozvoljenu vrijednost (20 µg/kg) uključivale su biljne vrste: *Xanthium strumarium*, *Kochia scoparia*, *Artemisia annua* i *Kochia sieversiana*. S druge strane, vrste koje su pokazale najbolju sposobnost prijenosa pesticida iz korijen u nadzemne dijelove odnosno sposobnost nakupljanja pesticida u listovima bile su vrste: *Kochia scoparia*, *Artemisia annua*, *Barbarea vulgari* i *Ambrosia artemisifolia*.

U laboratorijskim ispitivanjima dokazano je da biljke s dubokim korijenjem postižu bolju remedijaciju, tako što apsorbiraju dostupne pesticide i transformiraju ih u organske molekule nužne za svoj razvoj. Ovim procesom biljke djelotvorno smanjuju biosposobnost onečišćivača. Svaka biljka, prisutna na onečišćenom području, na neki način doprinosi postupku fitostabilizacije. Taj postupak se pokazao uspješnim u remedijaciji tla i vode onečišćenih atrazinom (Đokić i sur., 2012). Atrazin je selektivni triazinski herbicid koji se koristi pri kontroli širokolisnih i uskolisnih korova, a javlja se u obliku bijelih kristalića ili pudera, bez mirisa. Triazinski herbicidi već se tridesetak godina koriste u Republici Hrvatskoj, a atrazin je često aktivna supstanca u raznim herbicidima. On u okoliš ulazi raspršivanjem na poljoprivrednim gospodarstvima, iz tla se podiže rastom biljaka, dok se u njih apsorbira uglavnom kroz korjenje i preko listova. Jednom apsorbiran atrazin se akumulira u vršnim dijelovima biljke, novim i rastućim listovima i laticama. U nekih vrsta biljaka

atrazin sprečava fotosintezu i interferira s drugim enzimskim procesima, dok se u onih koje ga toleriraju metabolizira. Kod tretiranih biljaka atrazin povećava unos arsena u biljke. Većina žitarica može se posaditi na istoj površini godinu dana nakon tretiranja atrazinom. Nažalost, atrazin je relativno postojano zagađivalo okoliša i jedan od najznačajnijih zagađivala površinskih i podzemnih voda, te mora (Bažulić Štimac i sur. 2006). Vrijeme poluraspada atrazina u tlu je 120 dana, ali prirodna razgradnja nije dovoljna, pa atrazin zaostaje u tlu, a zatim i u vodi kao posljedica ispiranja tla (Radojčić Redovniković, 2010). Za fitoremedijaciju atrazina iz onečišćenih podzemnih voda, ali i fitoremedijaciju nitrata i aroklora, često se upotrebljava stablo javora. Istraživanje s trima biljkama u vremenu od osam dana pokazalo je redukciju količine organofosfornih pesticida: malationa > 83%, demeton-S-metila > 78%, kruvomata do 58%.

U današnjim istraživanjima u tlu onečišćenom lindanom mogu se primjeniti i četiri mikroorganizma: *Kocuria rhizophila*, *Microbacterium resistens*, *Staphylococcus equorum* i *Staphylococcus cohnii*. Izolirani iz rizosfere odabranih biljaka, ovi mikroorganizmi mogu se koristiti za fitoremedijaciju (Đokić i sur., 2012).

4. ZAKLJUČAK

Revolucija u proizvodnji i uporabi pesticida započinje 40-ih godina 20. stoljeća otkrićem DDT-a. Postojani organski onečišćivači, kao što su pesticidi, u današnje vrijeme predstavljaju veliki ekološki problem. Mnogi pesticidi koji su u razvijenim zemljama zabranjeni, u zemljama u razvoju još se uvijek upotrebljavaju.

Odabir učinkovitog postupka remedijacije određen je vrstom onečišćivača i vrstom medija. Onečišćenja se mogu naći u tlu, kanalizaciji, sedimentima, podzemnim i površinskim vodama. Fitoremedijacija je nova metoda uklanjanja onečišćivača, a njezine mogućnosti se još uvijek procjenjuju.

Donošenjem Direktive Europske komisije kojom se regulira stavljanje u promet sredstava za zaštitu bilja 91/414/EEZ započelo se s detaljnom evaluacijom aktivnih tvari i organiziranim regulacijom stavljanja sredstava u promet na području EU-a. Međutim, sukladno smjernicama Direktive 2009/128/EZ kojom se donose smjernice za postizanje održive uporabe sredstava za zaštitu bilja i biocida, potrebno je dodatno poraditi na podizanju svijesti, osobito kod ljudi koji rade s tim spojevima, o mogućoj opasnosti za zdravlje ljudi i okoliš, nužnosti poštovanja uputa proizvođača prije primjene, za vrijeme i nakon njihove primjene uz obveznu uporabu sredstava osobne zaštite (Željezić i Perković, 2011).

5. SAŽETAK

Primjena kemijskih spojeva u svrhu zaštite usjeva, plodova i namirnica seže u daleku prošlost. Primjena sumporovih spojeva započela je kod Sumerana, a revolucija u proizvodnji i upotrebi pesticida započela je 20-ih godina prošlog stoljeća. Danas je na svjetskom tržištu dostupno više od 2.500 različitih pripravaka pesticida, dok su u Republici Hrvatskoj za uporabu dopuštene 363 aktivne tvari. Pesticide s obzirom na ciljnu skupinu organizama kao metu djelovanja pojedinog pesticida možemo podijeliti u 11 različitih skupina.

Fitoremedijacija je ekološki prihvatljiva tzv. „zelena tehnologija“, koja se primjenjuje posljednja dva desetljeća. Pomoću ove tehnologije provodi se pročišćavanje ili saniranje tla i sedimenata primjenom biljaka za razgradnju, asimilaciju, metabolizam ili detoksikaciju različitih onečišćivača. Za fitoremedijaciju pesticida vrlo je pogodna biljna vrsta *Kochia sp.*, poznata i kao hiperakumulator pojedinih teških metala. Za fitoremedijaciju atrazina iz onečišćenih podzemnih voda, ali i fitoremedijaciju nitrata i aroklora, često se upotrebljava stablo javora.

Fitoremedijacija je metoda koja ima budućnost, a svi njezini potencijali i dalje se istražuju. U međuvremenu, potrebno je poraditi na podizanju svijesti onih koji rade s tim štetnim tvarima, u svrhu izbjegavanja nepravilnog rukovanja pesticidima, zbog mogućih opasnosti za zdravlje ljudi i okoliša.

6. SUMMARY

The use of chemical substances in pest control has been well known since antiquity. Sumerians first applied sulphurous compounds, but the mayor revolution in pesticide production and use started in the early 1940s. Nowadays, there are more than 2.500 different types of pesticides available on the world market. In Croatia there are 363 active compounds available for use. With respect to target organism, pesticides can be divided in 11 different categories.

Phytoremediation is ecologically acceptable technology, also known as „green technology“, and is being used in the last two decades. This method is used for land and sediment purifying or improvement, and uses plants for decompozition, assimilation, metabolism or detoxification of different pollutants. The most commonly used plant species in phytoremediation of pesticides is *Kochia sp.*, which is also known as hyperaccumulator of several heavy metals. Maple tree is often used for phytoremediation of atrazine from polluted underground water and phytoremediation of nitrates and arochlorine.

Phytoremediation is a very promising method, but is still under assessment. In the meantime, general public awareness regarding health and environment has to be significantly raised, especially among the pesticides handling population.

7. LITERATURA

Bažulić Štimac, Ž., Ranogajec, A., Krivohlavek, A., Mandić, I., Šmit, Z., Puntarić, D. „Atrazin u okolišu-zdravstveni rizik“, Hrvatski časopis za javno zdravstvo, 2 (8), 2006., <http://www.hejz.hr/old/clanak.php?id=12976>.

Đokić, M., Bilandžić, N., Briški, F.: „Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša“, Kem. Ind. 61 (7-8), 2012., str. 341-348.

Nurzhanova, A., Kulakow, P., Zhambakin, K., Rakhimbayev, I., Sedlovskiy, A., Kalugin, S., Rubin, E., Niketevich, L., Kalmukov, L.: „Phytoremediation of Pesticide Contaminated Soil in Kazakhstan“, ISTC Grant K-750, 2003. Dostupno na: http://www.clu-in.org/meetings/phyto2009/presentations/2-a/erickson_phytoremediation.pdf

Radojčić Redovniković I.: „Fitoremedijacija pesticida“, 2010. Dostupno na: www.pbf.unizg.hr/hr/content/download/19308/76759/version/1/file/Pesticidi2012+%5BCompatibility+Mode%5D2.pdf, preuzeto: 18.9.2012.

Želježić, D., Perković, P.: „Uporaba pesticida i postojeće pravne odredbe za njezinu regulaciju“, Sigurnost, 53 (2), 2011., str. 141-150.