

Peszticidek

Peszticidnek nevezünk minden olyan szerves vagy szervetlen szert, amelyeket a kártevők elpusztítására, szaporodásuk megakadályozására vagy távoltartására használunk. Kártevőknek tekintjük az emberi vagy állati betegségeket közvetítő vektorokat, a nemkívánatos növény-, állat- és gombafajokat, amelyek vagy kárt okoznak a természetben, és/vagy más módon hátrányosan befolyásolják az élelmiszereket, mezőgazdasági termékeket, fa- és faipari termékeket, takarmányokat vagy a kártevők elleni szerek előállítását, raktározását, szállítását, alkalmazását vagy piacra vitelét [36]. A peszticidek átfogó kifejezés, amely számos biológiailag aktív vegyületet foglal magába (például gyomirtók, gombaölők, rovarölők, rágcsálóirtók, repellensek [távoltartó], talajfertőtlenítő szerek). Biológiailag aktív anyagok, ezért potenciálisan, vagy bizonyítottan károsak a környezetre. Az elmúlt évtizedekben többszörösére nőtt a peszticidek használata, kb. 3 millió tonnát használnak évente világszerte [37]. A világon a mezőgazdaságban használt 10 leggyakoribb peszticid: glifozát, atrazin, S-metolaklór, acetoklór, 2,4-diklórfenoxi-ecetsav, pendimetalin, metám-nátrium, diklóropropén, metil-bromid és klórpikrin [4].

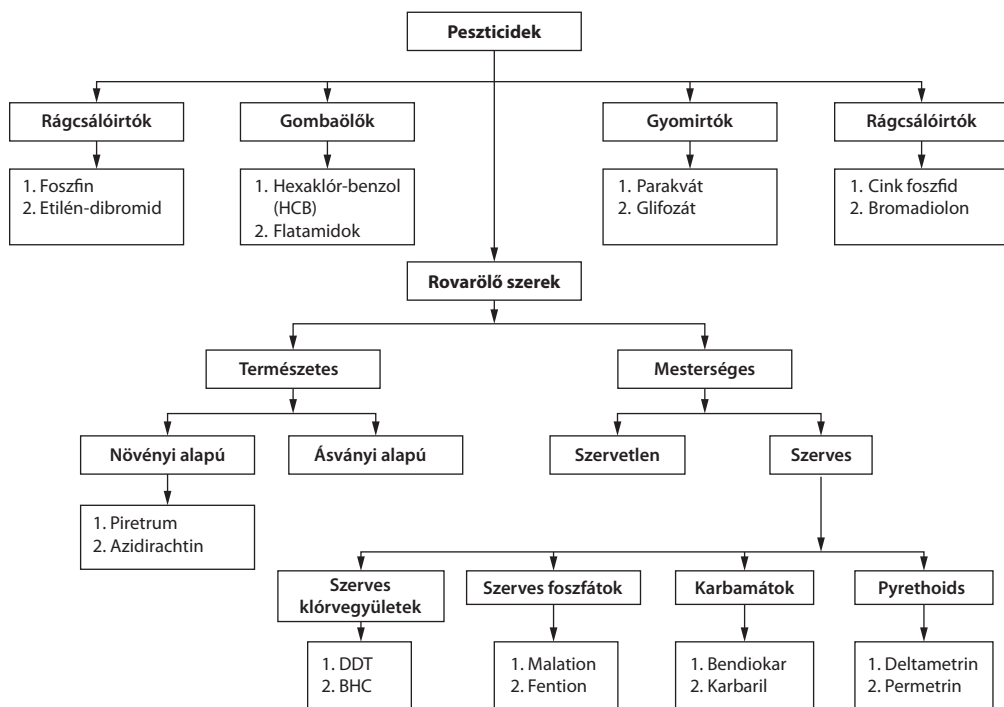
A peszticidek használata nem korlátozódik a mezőgazdasági területekre, az otthonok mindennapjainak is része. Biológiailag aktív hatóanyagokat, valamint hordozóanyagokat, alkalmanként szennyező anyagokat is tartalmazhatnak [38]. A peszticidek használata visszanyúlik az ókori Római Birodalomig, azonban a legjelentősebb fordulópont a második világháború idején, illetve azt követően következett be, amikor számos hatékony és olcsó peszticidet szintetizáltak és termeltek. Ennek az időszaknak az eredménye az aldrin, a diklór-difenil-triklóretán (DDT), dieldrin, béta-benzol-benzén-hexaklorid (béta-BHC), 2,4-diklórfenoxi-ecetsav (2,4-D), klórdán és endrin. Ezeket számos további peszticid követte (például Agent orange). Rachel Carlson *Néma tavasz* című könyvének 1962-es megjelenése megtorpanította a peszticidfejlesztést, és megkezdődött a káros peszticidek betiltása. A DDT-t Magyarország tiltotta be elsőként kiskerti használatban 1968-ban, amely példát 1972-ben az USA is követett. Később az endoszulfán, dieldrin és lindán betiltása is bekövetkezett. A forgalomból kivont peszticidek száma azóta is fokozatosan növekszik. 2001-ben 179 ország írta alá a Stockholmi Egyezményt, amely 12 perzisztens szerves anyag (a „piszkos tizenkettő” vagy *'dirty dozen'*) betiltásáról nyilatkozott, köztük a DDT korlátozásáról is [39]. Mára egyre nyilvánvalóbbá válik, hogy a peszticidek jelenlegi módon történő felhasználása nem fenntartható, jelentős környezeti és egészségügyi következményekkel fog járni [37].

A peszticidek csoportosítása

Több mint 20 ezer peszticid-összetevőt ismerünk, változatos felhasználással, különböző kémiai szerkezettel és tulajdonsággal. A peszticidek, illetve hatóanyagaik közé a kémiai szerkezetet és tulajdonságokat tekintve igen változatos vegyületek tartoznak, így átfogó csoportosításuk igen nehéz. Leggyakrabban több szempontú, komplex módon történik az osztályozás, amely lehet a felhasználási mód, a bejutási mód, a célszerkezet, a kémiai tulajdonság (például szerves vagy szervetlen, szintetikus vagy biológiai), vagy fizikai megjelenés (például folyékony, por, kristályos) szerinti csoportosítás is.

A modern peszticidek többsége szerves vegyület, amelyek lehetnek szintetikusak vagy természetes eredetűek. A szerves peszticideken belül egymástól nagyon eltérő kémiai szerkezeteket találunk, így tökéletes, minden hatóanyagot magába foglaló csoportosítás létrehozása komoly kihívást jelent.

Gyakran átfedésekkel is találkozunk, például a glifozát kémiai szerkezete alapján a szerves foszfátvegyületekhez tartozik, azonban a hatásmechanizmusa és a célszerkezet is eltér a többi szerves foszfátvegyülettől, így célcsoport alapján, gyomirtóként kezeljük. A leggyakrabban használt peszticidescsoportosításokat a 3. ábra foglalja össze.



3. ábra: A peszticidek csoportosítása [40, 41]

A peszticidek fizikai és kémiai tulajdonságai

A peszticidek általában többféle vegyület keverékeként előállított, gyakran az összetételre is utaló fantáziánéven forgalomba kerülő termékek. Általában nem egykomponensű technikai termékek, vagyis csak nagyon ritkán kerülnek forgalomba és alkalmazásra hígítás és nem peszticid anyagok hozzáadása nélkül. Tiszta peszticidként csak a kénport használják. A *formulált peszticid* egy vagy több biológiailag hatékony aktív anyag keveréke, amelyek többségét használat előtt gyárilag darálják, oldják, és inert anyagokkal csökkentik a töménységüket. E segédanyagok hozzáadása lehetővé teszi, hogy a minimálisan szükséges koncentrációban kerüljön a hatóanyag kibocsátásra a növényvédelmi technológia során, ez a gazdaságosságot is elősegíti. A formulált peszticidek tartalmazhatnak további adalékanyagokat (például emulgátorokat, stabilizátorokat,

közömbösítőket), amelyekkel a peszticid tulajdonságai javíthatók (például kémhatás, felszívódási képesség, tapadási képesség, zsírban való oldhatóság).

Az egyes peszticidok jellemzésében kiemelkedő helyet foglalnak el a fizikai és kémiai jellemzők, például térfogattömeg, kémhatás, hő-, fény- és UV-stabilitás stb. A peszticid lehet *folyékony* (áttetsző vagy zavaros, színes vagy színtelen, sűrű vagy híg) vagy *szilárd halmazállapotú* (kristályos vagy amorf). A hatóanyag kémiai szerkezete szerint szerves és szervetlen peszticideket különböztetünk meg. A szerves peszticidok négy fő csoportja:

1. szerves klórvegyületek,
2. szerves foszfátok,
3. karbamátok,
4. piretrinek, piretroidok.

A csoportok főbb kémiai jellemzőit az alábbiakban részletesebben ismertetjük.

Szerves klórvegyületek

A szerves klórvegyületeket *organoklór peszticideknek* vagy *klórozott szénhidrogéneknek* is nevezzük, öt vagy több klóratomot tartalmazó szerves vegyületek. A szénatomhoz a klór mellett kapcsolódhat hidrogén, esetenként oxigén. Nem poláros, lipofil vegyületek, magas a Log K_{ov} -értékük (például DDT Log K_{ov} 5,4–6,9; aldrin Log K_{ov} 5,7–7,4; endrin Log K_{ov} 4,7–5,2 [42]), ellenállnak a fizikai és kémiai lebontásnak, felhalmozódhatnak a táplálékláncban [41, 43]. Ezen tulajdonságaik miatt a perzisztens szerves szennyezőkhöz tartoznak, egyesek felezési ideje években mérhető. Ezek voltak az első szintetikus peszticidok, amelyeket a mezőgazdaságban és a közegészségügyben is használtak a kártevők számos típusa ellen. A valaha használt összes peszticid 40%-a a szerves klórvegyületekhez tartozik [41].

Szerves foszfátok

A szerves foszfátok vagy *organofoszfát peszticidek* szintetikus vegyületek, jellemzően a foszforsav, foszfonát, foszfortiosav, vagy foszfontiosav észter-, amid- vagy tiolszármazékai [44].

Többségük folyékony halmazállapotú, csak enyhén oldódik vízben, magas Log K_{ov} -tényező és alacsony gőznyomásértékek jellemzik. A diklórfosz kivételével kevésbé illékony és hidrolízissel bontható, ami vízzeloldékony termékeket eredményez. A paration például jól oldódik alkoholban, észterekben, éterekben, ketonokban és aromás szénhidrogénekben, de vízben, petróleum-éterben, kerozinban oldhatatlan [44]. Kevésbé perzisztensek, mint a szerves klórvegyületek, és kémiai lebomlásuk is növekszik a hőmérséklet és a pH növekedésével.

Az organofoszfát peszticideket az 1940-es évektől kezdve használják, az 1970-es évektől felhasználásuk folyamatosan növekszik, kiváltva a DDT-t. A leggyakoribb szerves foszfát peszticidok a:

- malation,
- paration,
- klórpírifosz,
- diazinon,
- diklórfosz.

Karbamátok

Rovarirtóként, gombaölőként, gyomirtóként, féregirtóként és csírázásgátlóként is alkalmazzák, háztartási termékekben biocidként is használják. A karbamátok karbaminsav- (NH_2COOH) származékok. [41]. Vízi környezetben nem stabilak, könnyebben lebomlanak, mint a szerves foszfátok, így kevésbé toxikusak, és nem perzisztálnak a környezetben. A karbamát típusú peszticidek közé tartoznak a:

- karbamát,
- aldikarb,
- metomil,
- karbaril,
- karbofurán,
- propoxur.

Piretrinek és piretroidok

A *piretrinek* természetes peszticidek, a krizantémok virágaiból, főként a *Chrysanthemum cinerariaefolium* fajtából kivont vegyületek, amelyeket 6 komponens keveréke alkot:

- piretrin I és piretrin II,
- jasmolin I és II,
- cinerin I és cinerin II.

Kémiai szerkezetükre egy savas és egy alkoholos csoport jellemző. Vízben oldhatatlan vegyületek, UV hatására gyorsan oxidálódnak és inaktíválódnak, lúgos környezetben gyorsan hidrolizálódnak [44].

A *piretroidok* szintetikus rovarölő szerek, amelyek szerkezetileg a piretrinekből származtathatók. Erősen hidrofób vegyületek, alacsony gőznyomás és magas K_{ov} -értékek jellemzik: 4 (eszfenvalerát) – 7,6 (tralometrin), ami arra utal, hogy kevésbé hajlamosak az illékonyagra, és nagy affinitásuk van a szerves anyaghoz, a talajhoz és az agyaghoz.

A peszticidek környezetbe jutása és sorsa a környezetben

A peszticidek elsősorban diffúz szennyezéssel jutnak a környezetbe, azonban a pontforrás szennyeződés sem elhanyagolható. A mezőgazdaságban alkalmazott peszticidek a legjelentősebb szennyező források, különösen a felszín alatti vizekben megtalálható peszticidek esetében [45]. Célzottan vagy véletlenül, de használatukat követően a bioszféra szinte minden részébe eljutnak. Permetezést követően a rovarölők, gyomirtók több mint 95%-a a környezetbe, nem a célszervezetre kerül, így ökológiai és egészségügyi veszélyt jelentenek. A szerves klórvegyületek, például DDT, mind az atmoszférikus áramlása jelentős volt, a sarkvidéken, a kijuttatás helyétől akár több ezer kilométerre is kimutathatók voltak, elsősorban perzisztens jellegük miatt. A ma használt peszticidekre ilyen mértékű atmoszférikus áramlás nem jellemző, a felhasználás helyétől kb. 300 km-es körzetben maradnak, mivel kevésbé perzisztensek, és fizikai-kémiai tulajdonságuk miatt sem szállítódnak nagy távolságokra.

A mezőgazdasági területekről a peszticidek felszíni lefolyásokkal, csapadékvízzel jutnak a felszíni vizekbe. Az erősen vízzoldékony peszticidek nagyobb valószínűséggel transzportálódnak

esőzések, illetve öntözések után kialakuló lefolyásokba. Heves esőzésekkor a talajrészecskékhez adszorbeálódott peszticidek is bemosódhatnak a felszíni vizekbe. A mezőgazdasági területek közelében található felszíni víztestek esetén a peszticidkijuttatást követő intenzív esőzések (>10 mm/nap), valamint a jelentős lefolyással és felszíni vízfolyásokkal járó öntözések tűnnek a legfontosabb felszíni vízbe jutási útnak [46]. Különböző mértékben (ppt-ppm nagyságrendben) a talaj, az üledék, a felszíni és felszín alatti vizek is szennyezettek peszticidekkel, azonban a talajban és az üledékben található a legnagyobb mennyiségű peszticidfelhalmozódás. A növények is felveszik a peszticideket, így jelentősen csökkentik a talaj szennyeződését, ennek ellenére számos vegyület a kijuttatás után még évek múlva is mérhető a talajban, például az alaklórt 0,53 µg/l, a metolaklórt 10 µg/l koncentrációban mérték 39, illetve 18 hónappal a használatuk után. A 6 hónapnál hosszabb felezési idejű peszticidek felhalmozódnak a talajban az évenkénti ismételt használat eredményeképpen (például imidakloprid).

A fentiek mellett számos egyéb módja is lehet a vizek peszticiddel történő szennyeződésének, például a szél a permittel kiszórt vegyületet vagy a kezelt vetőmagokat a felszíni vizekbe fújja, vagy peszticidekkel szennyezett növények lebomlása során is bejuthatnak a vegyületek a vizekbe. A vizek esetleges pontforrás szennyezése magas peszticidkoncentrációt eredményez, míg diffúz szennyezés esetén kiterjedten, de alacsonyabb koncentrációban detektálható a vegyület. A talajból történő kimosódás az egyik oka a peszticidek felszín alatti vízbe jutásának. A peszticidek talajból történő kimosódását befolyásoló fő kémiai paramétereket a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat: A peszticidek talajból való kimosódását befolyásoló kémiai paraméterek [47]

Paraméter	Küszöbértékek
WS (mg/l)	<50 = alacsony; 50–500 = közepes; >500 = magas
LogK _{ov}	<2,7 = alacsony bioakkumuláció; 2,7–3 = közepes; >3,0 = magas
DT _{50SD} (napok)	<30 nem perzisztens; 30–100 közepesen perzisztens; 100–365 = perzisztens; >365 = nagyon perzisztens
DT _{50AP} (nap)	<1 = gyors; 1–4 = közepesen gyors; 14–30 = lassú; >30 = stabil
DT _{50AH} (nap)	<30 = nem perzisztens; 30–100 = közepesen perzisztens; 100–365 = perzisztens; >365 = nagyon perzisztens
GUS index	>2,8 = magas kimosódás; 2,8–1,8 = átmeneti állapot; <1,8 = alacsony kimosódás
VP (mPa)	<5 = alacsony illékonyosság; 5–10 = közepes illékonyosság; >10 = magas illékonyosság
H (Pa m ³ /mol)	>100 = illó; 0,1–100 = közepesen illó; <0,1 = nem illékony
LogK _{oc}	<1,2 = nagyon mobilis; 1,2–1,9 = mobilis; 1,9–2,7 = közepesen mobilis; 2,7–3,6 = kissé mobilis; >3,6 = nem mobilis
pKa	pH < pKa semleges állapot; pH > pKa negatív töltés

WS: vízzoldékonyság; K_{ov}: oktanol-víz megoszlási hányados; DT₅₀: lebomlás felezési ideje; DT: eltűnési idő; SD: talajban történő lebomlás; AP: vízben végbemenő fotolízis; AH: vízben végbemenő hidrolízis; GUS: bemosódási potenciál; VP: gőznyomás; H: Henry-állandó; K_{oc}: talaj szerves széntartalma és a víz közötti megoszlási hányados; Ka: sav disszociációs perzisztens

Magas peszticidkoncentrációt a pontforrás szennyezés helyéhez közel, vízzáró réteg nélküli sekély víztartó rétegekben azonosítottak [48]. A felszín alatti vízbe jutást a peszticid fizikai-kémiai tulajdonságai mellett a kijuttatás módja, az időjárási körülmények, a talaj tulajdonsága, a vízzáró réteg vastagsága, a felszín alatti víz áramlása és az emberi tevékenységek, például az öntözési szokások [45], vagy az emberi mulasztások is befolyásolhatják. Az emberi mulasztásból adódó események egyik ismert magyarországi példája a garéi hulladéklerakó története. 1979-től kezdve több mint 60 ezer mérgező vegyszert, köztük a buvinol gyártása során keletkező klórbenzolszármazékokat tartalmazó hordót szállítottak a Baranya megyében fekvő Garéra, miután a Budapesti Vegyiművek (BVM) hidas telepén a talaj és talajvíz elszennyeződött, lakossági nyomásra más telephelyet kellett választani a hulladéknak. A buvinol a fentracol (2,4,5-T etanol) és az atrazin keveréke, amelyet a BVM szabadalmaztatott (1967) és forgalmazott (az 1970-es évektől kezdve) [49]. A klórozottsénhidrogén-tartalmú peszticidek kivonásával, 1992-ben a buvinolt is kivonták a forgalomból. A garéi hulladék 60%-a tetraklórbenzol, amely erősen mérgező, rákkeltő vegyület. A nem megfelelő tárolási körülmények miatt legalább 1000 tonna mérgező hulladék került a talajba, a talajvíz 15 hektáron klórbenzollal volt szennyezett [49]. Az 1990-es években megkezdődött a kármentesítés, amelyet 2006-ig a BVM végzett, majd felszámolás alá került. 2003-ban a veszélyes hulladék teljes mennyiségét elszállították és elégették. A területen folyamatos monitoring zajlik, egy 2010-es állapot szerint a kialakult csóva stabil, összehúzódó fázisban van [50]. A terület teljes kármentesítése még nem fejeződött be.

A környezetbe kikerült peszticidek lebomlása, átalakulása biotikus (például mikroorganizmusok, növények) és abiotikus folyamatok (például kémiai és fotokémiai átalakulás) során történik. A peszticid átalakulását a környezeti körülmények és az adott peszticid szerkezete határozza meg. Például a fotokémiai reakciók a felszíni vizek felső 1-2 méterére korlátozódnak, a talaj, az üledék vagy a felszín alatti víz redoxipotenciálja pedig befolyásolja, hogy mely biotikus vagy abiotikus lebomlási folyamatokon megy keresztül az adott vegyület.

A peszticidek lebomlását a mikroorganizmusok végzik a leghatékonyabban. Bár az átalakulási reakciók abiotikusan is végbemennek, az enzimatis reakciók jellemzően hatékonyabbak, illetve bizonyos esetekben nincs olyan abiotikus folyamat, amely az adott reakciót elvégezné. Például a glifozát erős C-P kötése ellenáll a fotokémiai és egyéb abiotikus reakcióknak, míg mikrobiális hasítása viszonylag széles körben elterjedt a környezetben, és egyes mikroorganizmusok metabolizálni is képesek a glifozátot. Számos peszticid nem okoz károsodást a mikroorganizmusokban, így azok szénforrásként is felhasználhatók a mikrobák számára, amelyek a peszticidek mineralizációját is elvégzik. Egyes vegyületek lebontása azonban kometabolizmussal történik, átalakulási melléktermékek keletkeznek, amelyek az alacsony tápanyag-ellátottságú közegekben (például a felszín alatti vizekben) fel tudnak halmozódni. A hidrolízis, oxidáció, biodegradáció vagy fotolízis során keletkezett átalakulási melléktermékeknek is komoly környezeti hatása lehet, bizonyos esetekben nagyobb koncentrációban fordulnak elő, mint a kiindulási vegyület, és toxikusabbak is lehetnek. Az ivóvízbázisban található peszticid melléktermékek gyakran váratlan vegyületek létrejöttét eredményezik az ivóvízkezelés során (például a toliil-fluanid és diklofluanid gombaölők mikrobiális degradációval dimetil-szulfamiddá alakulnak, amelyből az ózonos kezelés hatására karcinogén N-nitroso-dimetil-amin keletkezik). Emiatt a szabályozásokban a már ismert, releváns metabolitokat is vizsgálni szükséges, és ugyanolyan kockázatelemzés alá kell vonni, mint a kiindulási peszticidet [51]. A legnagyobb aggodalomra azok a peszticidek adnak okot, amelyek nehezen bonthatók le, és hosszú ideig megmaradnak a környezetben, illetve azok, amelyek bioakkumulációra vagy biomagnifikációra hajlamosak. A peszticidek perziszten-

ciáját a peszticid fizikai és kémiai tulajdonsága mellett a környezeti jellemzők is nagymértékben befolyásolják (például pH, hőmérséklet stb.). A sarkvidéki környezetben például 3–8-szor tovább tart a rovarirtók és gyomirtók lebomlása a melegebb klímájú területekhez képest [52]. A legtöbb perzisztens szerves szennyező anyag (POP) szerves klórvegyület, például aldrin, dieldrin, klordán, DDT, endrin, heptaklór, mirex, toxafén. Ezeket a perzisztens szennyezőket betiltották, vagy korlátozás alá esnek Európában, Észak-Amerikában és számos dél-amerikai országban, amelyet a Stockholmi Egyezmény ratifikált [25]. Peszticideket már csak akkor lehet regisztrálni, ha bizonyítják, hogy nem marad meg tartósan a környezetben a célzott használati időintervallumon túl, ennek ellenére számos peszticidmaradvány megtalálható a környezetben ng/l és alsó mg/l koncentráció tartományban. Az Amerikai Földtani Intézet (USGS) folyamatosan monitorozza 76 peszticid és 7 lebomlási termék jelenlétét felszíni és felszín alatti vizekben: a felszíni vízfolyások 90%-a és a vizsgált kutak 50%-a pozitív volt legalább egy peszticidre [52].

A felszín alatti vizek és a kezeletlen ivóvízvizsgálatok kimutatták, hogy az iparosodott országokban rendszeresen detektálnak jellemzően 10-20 peszticidet 0,1 mg/l koncentrációt meghaladó mennyiségben, amely a legtöbb országban a peszticidekre meghatározott határérték. Ez Magyarországon 0,1 µg/l, az összes peszticidre 0,5 µg/l [201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről] [53]. Magyarországon folyamatosan felülvizsgálják az ivóvízben vizsgálandó peszticidek listáját, amely legutóbb 2019-ben bővült a glifozáttal és bomlástermékével, az AMPA-val. A könyv megjelenésekor érvényben lévő, az ivóvízben vizsgálatra javasolt peszticidlistát a 3. táblázat mutatja be.

3. táblázat: A 2020. évre ivóvízből vizsgálatra javasolt peszticidek. [53] alapján

Sor-szám	Peszticid neve	Sor-szám	Peszticid neve
1	2,4-D (2,4-diklórfenoxi-ecetsav)	16	Heptaklór-epoxid
2	Acetoklór	17	Klórpirifosz
3	Aldrin	18	MCPA
4	Atrazin	19	Metolaklór
5	Bentazon	20	Metribuzin
6	DDD (o,p-DDD/2,4'-DDD és/vagy p,p-DDD-4,4'-DDD eredménye)	21	Pendimetalin
7	DDE (o,p-DDE/2,4'-DDE és/vagy p,p-DDE/4,4'-DDE eredménye)	22	Simazin
8	DDT (o,p-DDT/2,4'-DDT és/vagy p,p-DDT/4,4'-DDT eredménye)	23	Terbutilazin
9	Dezetil-atrazin	24	AMPA [2-amino-3-(5-metil-3-oxo-1,2-oxazol-4-il) propánsav]
10	Dezizoropil-atrazin	25	alfa-HCH, BÉTA-HCH, delta-HCH, Lindán
11	Dieldrin	26	Dimeténamid-p
12	Dikamba	27	Glifozát
13	Endoszulfán	28	Klórtalonil
14	Endoszulfán-szulfát	29	Tebukonazol
15	Heptaklór	30	Metazaklór

Számos országot és az összes kontinenst átfogó monitoringvizsgálatok egyértelműen igazolják a peszticidek jelenlétét felszín alatti vizekben. A felszín alatti vizekben található leggyakoribb peszticidek – a teljesség igénye nélkül – a következők [54]:

1. gyomirtók: például triazinok (atrazin, simazin, terbutilazin, propazin, cianazin, terbutrin, prometrin), fenilureák (diuron, linuron, izoproturon, klórtoluron), anilidek (alaklór, acetoklór, metolaklór);
2. szerves foszfát rovarirtók (malation, klórfenvinfosz, dimetoát, paration-metil, azinfosz-etil, klórpírifosz, fenitrotion);
3. szerves klór rovarirtók (lindán, DDT és átalakulási termékeik [metabolitok]).

Hatásuk a környezetre és az egészségre

A peszticidek használatával számos kártevő által terjesztett betegséget sikerült megfékezni, azonban a peszticidek hosszan tartó, sokszor kontrollálatlan használata káros hatásokat eredményez. A peszticidek biocidek, céljuk, hogy elpusztítsák, vagy károsítsák a kártevőket, sokszor nem fajspecifikus hatásmechanizmussal, így a célszervezeteken kívül más élő szervezeteket is károsíthatnak, felszíni vizekbe jutva veszélyt jelentenek a vízi ökoszisztémára [46].

A WHO adatai alapján minden évben 3 millió embert ér peszticidmérgezés a fejlődő országokban, amelyből 220 ezer halálos. Egyes csoportok, például újszülöttek, fiatal gyermekek, illetve a mezőgazdasági dolgozók kiemelten veszélyeztetettek, ezek közül is a földműveléssel foglalkozók kapják a legnagyobb peszticiddózist, mivel ők szállítják, keverik, öntik, permetezik a vegyszert. Különös problémát jelent, hogy gyakran nincsenek pontosan tisztában a használt peszticid veszélyével, és nem megfelelően alkalmazzák azokat az óvintézkedéseket, amelyek csökkenthetnék a vegyület szervezetbe jutását. A fejlődő országokban a peszticidfelhasználás a globális felhasználás 25%-a, mégis a peszticid okozta halálozások 99%-a ezekben az országokban történik. Vélhetően ennek hátterében az intenzív felhasználás, a hiányos szabályozás, illetve az egészségtudatosság és az oktatás alacsonyabb szintje állhat [52].

A hormonrendszert károsító EDC-khez hasonlóan a peszticideknek is lehet direkt és indirekt hatásuk. Például a felszíni vízbe jutó peszticid közvetlen hatásként a vízibolha pusztulását okozza, amely felboríthatja a táplálékláncot, egyes fajok kipusztulásához, míg más fajok elszaporodásához vezethet (indirekt hatás).

Egy adott peszticid különböző hatásokat válthat ki ugyanazon szervezeteknél, ami függhet [46]:

- az adott szervezet *fejlődési stádiumától*, a fiatalabb egyedek jellemzően érzékenyebbek;
- *a peszticid expozíciótól*, jellemzően a hosszabb expozíció erősebb hatásokat vált ki;
- *a biomagnifikációtól*, amely átmenetileg késleltetheti a peszticid hatását, például a szerves klórvegyületek felhalmozódását követően több nagyságrenddel nagyobb koncentrációt is elérhet a peszticid a táplálkozási piramis csúcsán lévő ragadozók esetében;
- *a populációsűrűségtől*, nagyobb sűrűségű populáció esetén a peszticid hatása csökkenhet, bár a populáció struktúrája eltolódhat, mivel a fiatalabb egyedek érzékenyebben reagálhatnak;
- a populációt ért *korábbi peszticid hatások* is befolyásolják a hatást, korábbi expozíció szerzett toleranciát eredményezhet, de az ellenkezője is bekövetkezhet, és megnövekedett érzékenységet vált ki a vegyület, így a további expozícióknál érzékenyebben reagál a populáció;

- a *koktélhatástól*, azaz a többi peszticid egymást erősítő, esetleg gyengítő hatása is érvényesülhet;
- egyéb *környezeti stresszoroktól*, például UV-sugárzás, élelemhiány, paraziták jelenléte stb. is befolyásolhatja a peszticidek hatását az élő szervezetekre.
- A peszticidek az emberi szervezetbe táplálékkal vagy folyadékkal, belégzéssel, bőrön, illetve szemem keresztül felszívódással jutnak. Leggyakrabban peszticiddel szennyezett élelmiszer fogyasztásával kerül a vegyület a szervezetbe. A felszívódás után a humán szerveket, raktározó szerveket is eléri. Egyes peszticidek inaktív metabolittá, míg mások aktív metabolittá alakulnak át a biotranszformáció során.

A peszticidek hatása lehet azonnali, ún. akut hatás, vagy hosszabb idő alatt, hónapok, évek alatt kialakuló, krónikus hatás. A peszticidek toxikus hatása igen változó lehet, legjellemzőbb akut tünetei a fejfájás, a szem, a bőr csípő érzése, orr- és szájüreg irritációja, bőr viszketése, kiütések, bőrkkiütések, hólyagok, szédülés, hasmenés, hasi fájdalom, hányinger, hányás, látászavar, vak-ság, ritka esetben halál. A peszticidek akut hatásai jellemzően nem elég komolyak ahhoz, hogy az érintett orvoshoz forduljon. [38] A krónikus hatások gyakran halálosak, sokszor azonban évekig nem jelentkeznek. Ezek olyan hatások, amelyek több szervet is károsítanak.

Az egyes peszticideknek is eltérő hatása lehet a különböző élőlénycsoportokra, az egymástól eltérő kémiai szerkezetű peszticidek hatása pedig rendkívül széles spektrumot ölel fel. Néhány általánosságot el lehet mondani az egyes peszticidcsoportok hatásairól, de az egyes peszticideket önmagukban kell vizsgálni, és alapos megfontolások szükségesek, hogy egyértelműen igazolni lehessen a környezetre, illetve az emberre gyakorolt káros hatásait. A peszticidek káros hatásairól a vízi ökoszisztéma mellett a szárazföldi ökoszisztémával kapcsolatban is számos adat van, amelyekre most részletesen nem térünk ki, de érdemes megemlíteni a neonikotinoidokat, amelyek viszonylag ellenállóak a biotikus és abiotikus lebomlásnak, és összefüggést találtak ezen peszticidek és a méhek pusztulása között, amelynek eredményeképpen az EU-ban korlátozták három neonikotinoid (klotianidin, imidakloprid, tiametoxam) használatát [55].

Az alábbiakban a főbb peszticidcsoportok hatásait mutatjuk be a vízi ökoszisztémára és az emberi egészségre.

Szerves klórvegyületek

A szerves klórvegyületek a perzisztens szerves szennyezők közé tartoznak. Korábban sikeresen alkalmazták ezeket a peszticideket a malária, tífusz és egyéb kórokozók terjesztését végző vektorok visszaszorítására, káros hatásuk miatt azonban a legtöbbjüket már betiltották vagy korlátozzák használatát a fejlett országokban. Emberben túlérzékenységet okoznak fényre, hangra és tapintásra, valamint szédülést, remegést, rángógörcsöt, hányást, hányingert, zavartságot és idegességet okozhatnak.

Szerves foszfátok

A szerves foszfátok főként rovarirtók, amelyek káros hatásukat részben az acetilkolin-észteráz enzim inaktivációján keresztül érik el. Ez az enzim az acetilkolin (az idegsejtek közötti ingerület-átvitelért felelős molekula) lebomlásáért felelős, amely az idegrendszer megfelelő működéséhez elengedhetetlen. Gátlásának eredményeként az acetilkolin felhalmozódik, ami akár halálhoz is

vezethet. Nagyon alacsony koncentrációban az idegrendszer fejlődését zavarja meg több fajnál, ami viselkedési zavarokat eredményezhet, könnyebb prédává válhat a peszticiddel kapcsolatba került állat. A neurotoxikus hatások mellett toxikus, karcinogén és genotoxikus hatásokat is kimutattak organofoszfát peszticidek esetében. A szerves foszfát rovarirtók emberben megzavarják a normál idegsejt-jelátvitelt, fejfájást, szédülést, zavartságot, émelygést és hányást, valamint izom- és mellkasi fájdalmat okoznak. A hosszú távú peszticidexpozíció károsítja az immunrendszert, és hyperszenzitivitást, allergiát, asztmát okozhat.

A klórpírifosz fejlődési toxicitást (például morfológiai elváltozást), viselkedési zavart, oxidatív stresszt és a fejlődés korai szakaszában immuntoxicitást okozott zebradánió esetében. A diazinon a vízi ökoszisztémában a gombák fajgazdagságát csökkentette, és növelte a kétéltűek halálozását [56]. A diazinon hatását emberen is kimutatták, sejttoxicitást, oxidatív károsodást (szabadgyökök képződését okozta) és DNS-töredezést okozott [56]. A malation alacsony koncentrációban is megváltoztatja a plankton és a perifiton összetételét és mennyiségét, ezáltal az ebihalak növekedését is [38].

Karbamátok

A talajmikrobák képesek metabolizálni a karbamátokat, de azok nagy mennyiségben eltolhatják a talaj mikroba-összetételét, amely a talaj termelékenységét is befolyásolhatja. A karbamátok többségére nem jellemző a bioakkumuláció, de egyes karbamátok felhalmozódhatnak halakban, mivel metabolizmusuk lassú. Egyes karbamátok toxikusak a vízi gerinctelenekre és a halakra. A szerves foszfátokhoz hasonló mechanizmussal rendelkeznek, és az acetilkolin-észterázt blokkolják, azonban a szerves foszfátokkal ellentétben hatásuk reverzibilis. Összességében alacsony toxicitás jellemzi a karbamátok többségét, de kivételek is léteznek. A madarak nem érzékenyek a karbamidok hatására, míg a méhek érzékenysége fokozott [57].

Piretrinek, piretroidok

A piretroidok a természetes piretrineknél toxikusabbak a rovarok, valamint az emlősök számára is. A szerves foszfátokkal ellentétben nem a központi idegrendszer, hanem a perifériás idegrendszer funkcióját gátolják. A feszültségfüggő nátriumcsatornák nyílását lassítják, ezáltal megváltozik az idegműködés, ami koordinátlanságban, bénulásban, görcsben nyilvánulhat meg [58]. Az I. típusú piretroidok (alletrin, bifentrin, d-fenotrin, permetrin, rezmetrin és tetrametrin) túlzott izgatottságot, nyugtalanságot, levertséget, remegést okozhatnak. A II. típusú piretroidok (cihalotrin, cipermetrin, ciflutrin, deltametrin, esfenvalerát, fenvalerát, fluvalinát, lambda-cialt-rin) hiperaktivitást, koordinátlanságot, görcsöt és rángást okozhatnak [58]. Alacsony toxicitást mutatnak a madarakra és emlősökre, míg erősen szelektívek a rovarokra és gerinctelenekre. A halakra viszont erősen toxikusak. Szorpciós hajlamuk csökkenti a biológiai hozzáférhetőséget a nem célorganizmusok számára, valamint elősegíti, hogy a kijutás helyén maradjanak, csökkentve a nagyobb távolságokra történő szállításukat [58].

Gyomirtók

A herbicidek célja a gyomnövények elpusztítása, vízi környezetbe jutva a vízinövények pusztulását okozhatják, amelynek eredménye a növények által termelt oxigén mennyiségének csökkenése, amely halpusztulást is okozhat. Az atrazin például toxikus több halfaj számára, és közvetetten egyes kétéltűek immunrendszerére is hatással van. Az atrazinnal fertőzött vízben nevelt hím békák 10%-a fenotípusosan nősténnyé változott, petefészket növesztett a heréken belül, hímekkel párosodott és petét is rakott [38]. Az utóbbi időben legnagyobb vitát kiváltott gyomirtó a glifozát (például a Glialka hatóanyaga), amelyet 2015-ben a Nemzetközi Rákkutatási Ügynökség (IARC, *International Agency for Research on Cancer*) potenciális karcinogénnek nyilvánított, de az EU vizsgálata ezt nem erősítette meg. Egyes tanulmányok összefüggést találtak a glifozát és az egyre szélesebb körben megnyilvánuló glutén intolerancia között [59], míg mások ezt nem látják igazoltnak [60], így a glifozát egészségügyi hatását jelenleg is komoly szakmai viták övezik [61]. A glifozát a környezetben hatással van a vízinövényekre, élettani és viselkedési elváltozásokat okozhat az állatokban, magas mortalitást okoz az ebihalak és fiatal békák között [4].

A hagyományos peszticidekkel szemben alternatívát jelenthetnek az elmúlt években megjelenő ún. biopeszticidek, amelyek az EU definíciója szerint „a peszticidek azon csoportja, amely mikroorganizmusokon vagy természetes anyagokon alapul” [4].

Fejezetzáró kérdések

1. Mit nevezünk peszticidnek, melyek a főbb csoportjaik?
2. Mi az a „piszkos 12”?
3. Mi befolyásolja a peszticidek környezetbe jutását?
4. Ismertesse a garéi hulladéklerakó környezetszennyezésének esetét!
5. Mely folyamat távolítja el leghatékonyabban a peszticideket a környezetből?
6. Mennyi a határértéke az ivóvízben Magyarországon a vizsgált peszticideknek?
7. Hány peszticidet kell vizsgálni ivóvízben a 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet szerint?
8. Mi befolyásolja a peszticidek egészségkárosító hatását?
9. Hogyan jutnak a peszticidek a szervezetbe?
10. Melyek a peszticidek egészségkárosító hatásai? Csoportonként mutassa be!