

Ekotoksikološka svojstva herbicida: Sulfoniluree

Milka Budimir, Ljiljana Radivojević, Dragica Brkić i Neško Nešković

Institut "Srbija", Centar za pesticide i zaštitu životne sredine, Beograd-Zemun

REZIME

U radu se razmatraju osnovne karakteristike i ekotoksikološka svojstva herbicida iz grupe sulfonilurea. Kao pokazatelji ovih karakteristika prezentirani su podaci o njihovoj toksičnosti za ptice, organizme u vodi, pčele i druge korisne artropode, druge korisne organizme (kišne gliste i mikroorganizme) u zemljištu, zatim ponašanje u vodi i zemljištu, metabolizam i ostaci u gajenim biljkama.

Kao rezultat ovih razmatranja može se zaključiti da se radi o bezbednim jedinstvenim kao povoljnim ekotoksikološkim svojstvima, što ih preporučuje kao veoma pogodna za primenu.

Ključne reči: Herbicidi; sulfoniluree; ekotoksikološka svojstva

UVOD

Uprkos nekim zanimljivim rešenjima na polju biološkog suzbijanja štetnih organizama, hemijska zaštita bilja će, nesumljivo, i u narednim decenijama imati značajnu ulogu (Brown, 1990; Hawkes, 1993; Budimir i Gašić, 1997). Prema najnovijim podacima, u svetu je registrovano 858 aktivnih materija pesticida od kojih je 46 novih jedinjenja (u poređenju sa popisom iz 2000. godine), a broj proizvoda (preparata) se penje čak do 20700 (Tomlin, 2003; Stenersen, 2004). Organofosforni insekticidi su još uvek najveća grupa insekticida, dok piretroidi sve više dobijaju na značaju. Inhibitori steroidne demetilacije čine glavnu grupu fungicida; inhibitori fotosinteze i ariloksialkanske kiseline su veoma popularne grupe herbicida, a sulfoniluree,

izuzetno snažni inhibitori sinteze amino-kiselina, sve više dobijaju na značaju (Stenersen, 2004). Prema podacima iz 1995. godine, mereno u dolarima, najviše se prodaju herbicidi (47.6%), zatim insekticidi (29.4) i fungicidi (17.4), a na ostale pesticide otpada 5.5% (Stenersen, 2004).

Herbicidi se primenjuju na 92-97% površina pod kukuruzom, pamukom, sojom i citrusima; tri četvrtine površina pod povrćem i dve trećine pod zasadima jabuka i drugog voća (Stenersen, 2004). Ukupna vrednost prodaje pesticida u svetu od oko 31 milijarde dolara povećava se godišnje za 1-2%. Razvijanje novog jednostavnog pesticida koštalo je u 1999. godini oko 80 miliona dolara, jer su zahtevi za opsežna toksikološka ispitivanja nove supstance veoma skupa (Stenersen, 2004).

U našoj zemlji, prema najnovijim podacima, registrovano je 227 aktivnih materija pesticida sa 545 preparata, među kojima su najbrojniji herbicidi, zatim fungicidi, pa insekticidi (Vitorović, 2005). Od ovog broja 15 aktivnih materija i 15 preparata otpada na herbicide iz grupe sulfonilurea (Mitić, 2004).

U periodu 1962-1975. godine u svetu su se vodile velike debate o pesticidima, njihovim mogućim štetnim efektima, ostacima u hrani, i one su bile preteča kasnijeg povećanog interesovanja za životnu sredinu. Od tog vremena do danas uspostavljeni su novi kriterijumi i normativi u cilju svodenja količine ostataka u hrani i vodi za piće na minimum i stvaranja uslova da pesticidi budu što bezbedniji za ljude i da se zagađenje životne sredine (zemlja, voda, vazduh) svede na najmanju moguću meru. Krajem osamdesetih godina kriterijumi za odobravanje prometa i primene pesticida u svetu se pooštavaju. Od tada do danas ozvaničena su brojna dokumenta kojima su precizirani uslovi za odobravanje prometa i primene pesticida u poljoprivredi (Vitorović, 2005).

Korist koju primena pesticida u suzbijanju prouzrokovaca bolesti, štetnih insekata i korova donosi (proizvodnja jeftinijih, visokoefektivnih proizvoda) često je praćena rizikom od neželjenih posledica za životnu sredinu. Pesticidi se mogu naći svuda gde živimo i radimo; u vazduhu koji dišemo, u vodi koju pijemo, u hrani koju jedemo. Oni mogu kontaminirati površinske i podzemne vode; mogu izazvati trovanje biljaka, zemljišnih organizama, korisnih artropoda, malih sisara i ptica; mogu se naći kao ostaci u hrani i prouzrokovati razvoj rezistentnosti bioloških agenasa (Nešković, 1988; Freemark i Boutin, 1995). Zbog toga se u razvoju novih pesticida teži ka sintezi takvih jedinjenja koja će imati potrebnu efikasnost i selektivnost, odnosno specifičan način delovanja i izraženu selektivnost, dovoljnu dužinu zadržavanja na objektu i povoljne ekotoksikološke karakteristike, kako bi imali što manji uticaj na životnu sredinu u celini (Nešković i Vitorović, 1982; Stetter, 1992).

Kada su herbicidi u pitanju, ide se za tim da se dobiju jedinjenja koja će remetiti metaboličke procese svojstvene samo biljkama, pa tako danas oko polovine herbicida deluju na proces fotosinteze. Postoje, naravno, i druge metaboličke razlike između biljaka i životinja, kao što je sinteza specifičnih biljnih hormona i građa biljne ćelije. Biljke i životinje se takođe razlikuju i u mogućnosti

sinteze amino-kiselina i vitamina. Dok su biljke sposobne da sintetišu sva ova jedinjenja, životinje vitamine i tzv. esencijalne amino-kiseline (valin, leucin, izoleucin) moraju dobijati hranom. Inhibicija sinteze amino-kiselina je mehanizam delovanja koji ispoljava više grupa herbicida, kao što su glifosat (biosinteza aromatičnih amino-kiselina), aminotriazol (biosinteza histidina) fosfinotricin (biosinteza glutamina), ili sulfoniluree, koje remete sintezu esencijalnih amino-kiselina (Falco i sar., 1987).

Međutim, intenzitet ispoljavanja štetnih efekata u životnoj sredini ne zavisi samo od toksičnosti pesticidnog jedinjenja, već i od čitavog niza drugih faktora, kao što su, na primer, korišćena oprema, način čuvanja, rukovanje i odlaganje otpadaka, tehnika primene, profil mesta primene (klima, karakteristike zemljišta, blizina površinskih i podzemnih voda, biodiverzitet i osetljivost životne sredine) (Lewis i sar., 1997). Najzad, ispoljavanje toksičnosti u određenom ekosistemu zavisi i od faze razvoja organizma koji štitimo, uslova ishrane, faktora stresa (na primer kompeticija), prisustva drugih jedinjenja i sl. (Kooyman i Metz, 1984; Van Leeuwen i sar., 1985; Nešković i Vojinović, 1987; Denner, 1988). U istom ekosistemu veoma slične vrste, zbog razlika u ponašanju, ishrani, stadijumu razvoja i sl. mogu biti izložene pesticidima na veoma različite načine (Okkerman i sar., 1991).

U ovom radu razmatraju se ekotoksikološka svojstva herbicida iz grupe sulfonilurea koji su kod nas registrovani za primenu u usevima strnih žita, kukuruza, suncokreta i šećerne repe, za suzbijanje jednogodišnjih i višegodišnjih, uskolisnih i širokolisnih vrsta korova.

OSNOVNE KARAKTERISTIKE SULFONILUREA

Otkriće sulfonilurea kao herbicida, sedamdesetih godina prošlog veka, označilo je početak nove ere u tehnologiji hemijskog suzbijanja korova (Levitt i sar., 1981). Ova jedinjenja su veoma brzo komercijalno prihvaćena, a razlozi za to su njihova izražena efikasnost, izuzetno male količine primene, često 10-100 puta manje nego kod konvencionalnih herbicida (2-150 g/ha), kompatibilnost sa trendom primene herbicida posle nicanja useva, superiorno suzbijanje vrsta koje se, inače, teško suzbijaju, dobra selektivnost prema gajenim biljkama, povoljnije

toksikološke osobine i ponašanje u životnoj sredini (Brown, 1990; Perucci i sar., 1999). Sulfoniluree su, možda, najfleksibilnija i široko adaptivna hemijska grupa jedinjenja otkrivena do danas. Mogu se primenjivati u suzbijanju specifičnih vrsta korova, pri različitoj poljoprivrednoj praksi i uslovima u umerenom i tropskom pojasu. Možda još važnije od agronomске adaptibilnosti je njihova osetljivost prema mnogobrojnim metaboličkim i hemijskim transformacijama. Danas postoji preko 650 patenata koji pokrivaju milione aktivnih analoga sulfonilurea. Ove aktivnosti su dovele do komercijalizacije preko 35 aktivnih materija za primenu u žitima, soji, uljanoj repici, lanu, šećernoj repi, krompiru, paradajzu, na travnjacima, livadama, u šumarstvu, za suzbijanje jednogodišnjih i višegodišnjih, širokolisnih i uskolisnih vrsta korova (Brown i Cotterman, 1994; Green i Cahill, 2003).

Za primenu u našoj zemlji registrovano je 15 herbicida iz ove grupe: amidosulfuron, flazasulfuron, foramsulfuron, jodosulfuron-metil-natrijum, metsulfuron-metil, nikosulfuron, oksasulfuron, primsulfuron-metil, prosulfuron, rimsulfuron, tifensulfuron-metil, triasulfuron, tribenuron-metil, triflusulfuron-metil i tritosulfuron (Mitić, 2004).

Komercijalizovani herbicidi iz grupe sulfonilurea spadaju u dve glavne hemijske grupe određene amino-heterocikličnim proizvodom: triazinil i pirimidinil-sulfoniluree. To su, inače, slabe kiseline, a to svojstvo utiče značajno na nekoliko drugih karakteristika, kao što je, na primer, veća sorpcija u kiselim zemljištima ili dobra translokacija u biljkama (Stenersen, 2004).

To su jedinjenja koja se usvajaju korenom i izdankom, a translociraju se akropetalno i bazipetalno do meristemskih tkiva (Beyer i sar., 1987). Ovi herbicidi su snažni inhibitori acetolaktat sintetaze (ALS) (EC 4.1.3.18), ključnog enzima koji učestvuje u sintezi amino-kiselina sa razgranatim alifatičnim nizom (valin, leucin i izoleucin) u biljkama (LaRossa i Schloss, 1984; Chasleff i Mauvais, 1984; Ray, 1984; Budimir i Gašić, 1997).

Sulfoniluree u zemljištu podležu biotičkim i abiotičkim mehanizmima razgradnje, a ravnoteža među ovim procesima kod različitih aktivnih materija je izražena funkcijom njihove hemijske strukture i uslova životne sredine (Roberts, 1998).

Efikasnost, odnosno selektivnost ovih herbicida je zasnovana na različitoj brzini metabolizma u biljci. Osetljivi su na različite primarne transformacije,

koje dovode do inaktivacije herbicida u tolerantnom usevu i korovskoj vrsti, kao što su hidroliza estera, arilna i alifatička hidroksilacija praćena konjugacijom ugljenih hidrata, O- i N-demetilacijom, glutathion konjugacijom i cepanjem sulfonilurea veze. Generalno govoreći, tolerantne vrste metabolišu herbicid mnogo brže nego osetljive (Beyer i sar., 1987; Blair i Martin, 1988; Brown, 1990; Brown i Cotterman, 1994).

EKOTOKSIKOLOŠKA SVOJSTVA

U kontekstu biološke ravnoteže, proučavanja štetnih efekata hemijskih jedinjenja (zagađivača) na različite konstituente ekosistema u životnoj sredini, za šta je čovek najodgovorniji, postaju izuzetno značajna. To je fundamentalni predmet novije grane toksikologije – ekotoksikologije, koja proučava toksične efekte na konstituente ekosistema, životinje (uključujući i čoveka), biljke i mikroorganizme, u integralnom kontekstu, prouzrokovane prirodnim ili sintetičkim zagađivačima (Truhaut, 1977). Tu su uključeni transfer zagađivača i interakcije u životnoj sredini (Hodgson i sar., 1998).

Ekotoksikologija se nekad naziva i toksikologijom životne sredine, s tim da to uključuje i hemijske efekte životne sredine i drugih agenasa na čoveka (Hodgson i sar., 1998.). Prema tome, dok je klasična toksikologija okrenuta proučavanju toksičnih efekata na pojedinačne organizme, ekotoksikologija proučava toksične efekte na populacije živih organizama, od čoveka do mikroorganizama, koji čine ekosistem. Značajno je istaći da, iako svaki ima svoju autonomiju, ekosistemi zadržavaju svoje međusobne odnose i međusobno su harmonično povezani na takav način da na površini zemlje formiraju koherentnu celinu – biosferu (Truhaut, 1977).

Za razliku od vremena kada se sinteza i primena pesticida naglo razvijala (šezdesete godine prošlog veka), danas se, zbog mogućih štetnih efekata u životnoj sredini, svako jedinjenje (pre uvođenja u proizvodnju i primenu) podvrgava veoma rigoroznoj registracionoj proceduri da bi se potvrdilo da je rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu sveden na najmanju moguću meru.

Prilikom utvrđivanja ekotoksikoloških svojstava nekog jedinjenja prate se toksični efekti na organizme u vodi (ribe, dafnije, alge), ptice, pčele i druge korisne artropode (predatore i parazite);

gliste, mikroorganizme; sudbina i ponašanje u zemljištu i vodi; biodegradacija/bioakumulacija; razgradnja i ostaci u hrani (OECD, 1989).

Danas postoje razvijene metode ekstrapolacije kojima se utvrđuju koncentracije ispod kojih jedinjenje neće izazvati štetne efekte u životnoj sredini (Okkerman i sar., 1991). Procena opasnosti za životnu sredinu, odnosno rizika, radi se na osnovu prihvatljivih nivoa toksičnosti za ekosistem preko određivanja (u laboratoriji) koncentracije koja nema vidljivih efekata (NOEC) za pojedine vrste. Uprkos određenim nedostacima, ekstrapolacione procedure su neophodne za procenu ekotoksikoloških efekata (Okkerman i sar., 1991).

U ovom kontekstu, štetni efekti zagađivača u životnoj sredini definisani su kao delovanja (na bilo koji način) na rast, reprodukciju ili preživljavanje; koji mogu privremeno ili stalno menjati brojnost populacija biljaka ili životinja. Ti efekti mogu biti direktni (smrt, embriotoksičnost) i indirektni (smanjenje populacije zbog nedostatka hrane) (Freemark i Boutin, 1995).

Toksičnost za ptice

Za utvrđivanje toksičnosti pojedinih supstanci za ptice koriste se testovi akutne i subhronične toksičnosti, a najčešće vrste ptica koje se koriste u ovim testovima su divlja patka, belorepa prepelica i japanska prepelica. Generalno govoreći, herbicidi kao grupa pesticida nisu, ili su malo toksični za ptice.

Kada su u pitanju herbicidi iz grupe sulfonilurea, utvrđeno je da ni jedan ne deluje štetno (toksično) na ptice. Vrednosti akutne oralne LD-50 veće su od 2000 mg/kg, a kad je u pitanju subhronična toksičnost, LC-50 vrednosti najčešće su veće od 5000 ppm. Poređenja radi, vrednosti LD-50 za insekticid azinofosetil iznosi 12.5-20 mg/kg, a za bendiokarb samo 3.1 mg/kg, za iste testirane vrste (Ahrens, 1994; Tomlin, 2003). To jasno pokazuje da herbicidi, a naročito sulfoniluree, predstavljaju znatno manji rizik za ptice, za razliku od nekih drugih pesticida, insekticida, pre svega.

Toksičnost za organizme u vodi

Kada su u pitanju efekti herbicida (pesticida) na organizme u vodi, najčešće se prate efekti na alge, rečne ribe i dafnije (vodene buve).

Od algi u ovim testovima najčešće se koriste zelena (*Selenastrum capricornutum*) i modrozeleni

alga (*Anabaena flos-aque*), a prate se efekti na rast i biomasu algi. Herbicidi iz grupe sulfonilurea su toksični ili veoma toksični za alge (Peterson i sar., 1994). Vrednosti EC-50 ispitivanih sulfonilurea za alge kreću se u granicama od 0.007 do 182 mg/L (Tomlin, 2003), što znači da su, sem nikosulfurona (EC-50 = 182 mg/L), veoma toksični ili toksični za alge.

Kada su u pitanju dafnije, vrednosti LC-50 (48 sati) kreću se u granicama 55-960 mg/L i, izuzev amidosulfurona, nikosulfurona i oksasulfurona (LD-50 = 55, 90, odnosno 89.4 mg/L) koji su štetni za dafnije, ostala jedinjenja nemaju štetno delovanje (Ahrens, 1994; Tomlin, 2003).

Rezultati ispitivanja toksičnosti sulfonilurea herbicida za ribe pokazuju da njihova toksičnost varira u širokom rasponu vrednosti LC-50, od 12.2 – 1000 mg/L (Tomlin, 2003). U kategoriju toksičnih (štetnih) spadaju nikosulfuron, flazasulfuron i primsulfuron-metil sa vrednostima LC-50 (96 sati) od 12.2, > 2, odnosno 70 mg/L. Sva ostala jedinjenja iz ove grupe nisu (praktično) štetna za ribe.

Generalno govoreći, sulfoniluree kao herbicidi su malo toksični, a samo neki od njih su štetni za ribe i dafnije, ali su uglavnom toksični, a pojedini i veoma toksični, za alge.

U poređenju sa herbicidima iz drugih grupa, sulfoniluree predstavljaju manju opasnost (uslovno rečeno) za organizme u vodi. Brojna ispitivanja toksičnosti herbicida za ribe (Alabaster, 1969; Marchini i sar., 1988; USDA, 1984; Karan, i sar., 1990; Nešković, i sar., 1993. i 1994; Elezović, i sar., 1993; Heger i sar., 1995; Budimir i sar., 1998) pokazala su da pojedini herbicidi mogu biti toksični, pa čak i veoma toksični. Kao takvi navode se atrazin (LC-50 = 4.5-11 mg/L), dihlodenil (LC-50 = 5-13 mg/L), pendimetalin LC-50 = 0.14-0.42 mg/L, prometrin (LC-50 = 5.5-7.9 mg/L), terbutrin (LC-50 = 1.1-3.8 mg/L), etofumesat (LC-50 = 10.9 - 21.2 mg/L) i dr. Kada se, međutim, govori o toksičnom delovanju herbicida na ribe treba imati u vidu da čak i jedinjenja koja nisu akutno toksična mogu ispoljiti negativno delovanje na biohemijskom i/ili fiziološkom nivou, kao što su to pokazali rezultati drugih, ali i naših ispitivanja (Elezović i sar., 1993; Nešković i sar., 1996; Poleksić i sar., 1997).

Toksičnost za pčele i druge korisne artropode

S obzirom na namenu, način primene i mehanizam delovanja herbicida, ne očekuje se da

bi oni mogli delovati štetno na pčele ili druge korisne artropode. Kad su u pitanju herbicidi iz grupe sulfonilurea njihova toksičnost za pčele varira u širokom rasponu; vrednosti LD-50 (kontaktna i oralna) kreću se u granicama od 16 pa do preko 200 µg/pčela (Ahrens, 1994; Tomlin, 2003).

Kada su u pitanju druge korisne artropode (predatori i paraziti) najčešće su praćeni efekti na vrste *Typhlodromus pyri*, *Aphidius colemani*, *Poecilus cupreus*, *Orius insidiosus*, *Aleochara bilineata*, *Chrisoperla carnea*, *Coccinella septempunctata* itd., a rezultati su pokazali da sulfoniluree ne ispoljavaju štetno delovanje na ove organizme.

Toksičnost za druge korisne organizme

Imajući u vidu način primene herbicida (direktno na površinu zemlje) veoma je važno znati kako oni deluju na organizme u zemljištu (kišna glista i mikroorganizmi) koji mogu uticati na kvalitet (plodnost) zemljišta.

U odnosu na kišne gliste neki herbicidi deluju toksično, a kao primer mogu se navesti atrazin (LC-50 = 78 mg/kg zemlje), etofumesat (LC-50 = 134 mg/kg), acetohlor (LC-50 = 211 mg/kg), prometrin (LC-50 = 153 mg/kg), terbutrin (LC-50 = 170 mg/kg) i dr. (Ahrens, 1994; Tomlin, 2003). Međutim, što se tiče sulfonilurea, utvrđeno je da one nisu (praktično) toksične za kišnu glistu; LC-50 vrednosti (14 dana) kreću se u granicama 1000 - 2000 mg/kg zemljišta (Tomlin, 2003).

Nakon dospevanja u zemljište, herbicidi dolaze u kontakt sa mikroorganizmima i sa njima stupaju u brojne međusobne interakcije (Hill i Wright, 1978; Grossbard i Davies, 1996). Pri tome može doći do ispoljavanja njihovog toksičnog ili stimulativnog delovanja na mikroorganizme u zemljištu. Kad su u pitanju toksična delovanja, može doći do smanjenja brojnosti i zaustavljanja razvoja, pa tako i osiromašenja taksonomskog sastava mikroorganizama zemljišta (Đorđević i sar., 1994; Milošević i sar., 1997; Perucci i sar., 1999).

Ispitivanja delovanja pesticida na mikrobiološku aktivnost zemljišta, uključuju delovanje na brojnost mikroorganizama, procese nitrifikacije, aktivnost enzima, disanje zemljišta itd. Poslednjih godina ovim ispitivanjima se i kod nas poklanja više pažnje pa je i sve više radova na tu temu (Bogdanović, 1990; Radivojević i sar., 1999; Radivojević i Kalezić-Stanković, 2000a i b; Radivojević i sar.,

2003; Đorđević i sar., 1994). Kada se posmatraju pojedine grupe herbicida može se primetiti da derivati fenoksi kiselina, triazini, uree i piridilium jedinjenja nemaju negativan efekat, a karbamati i tiokarbamati, zatim dinoseb, dalapon, trifluralin, profam ili smanjuju broj azotobaktera ili inhibiraju nitrifikaciju (Nešković i Budimir, 1981; Grossbard i Davies, 1996; Radivojević i Stanković-Kalezić, 2000b). Za razliku od navedenih herbicida, sulfoniluree ne ispoljavaju štetno delovanje na mikrobiološku aktivnost zemljišta (Perucci i sar., 1999).

PONAŠANJE I SUDBINA U ŽIVOTNOJ SREDINI

Ponašanje (sudbina) u zemljištu

Kad se nađe u zemljištu, herbicidno jedinjenje biva izloženo brojnim fizičkim, hemijskim i biološkim procesima koji zavise od samog jedinjenja, fizičkih, hemijskih i bioloških karakteristika zemljišta i klimatskih faktora. Kao rezultat imamo njihovo duže ili kraće zadržavanje u zemljištu, pa se u vezi s tim postavlja pitanje da li neki herbicid predstavlja rizik za naredne useve u plodoredu ili životnu sredinu ili ne (Nešković i Budimir, 1981; Koskinen i Harper, 1990).

Postoji dosta literaturnih podataka o ponašanju i sudbini pesticida u zemljištu, pa tako i herbicida iz grupe sulfonilurea (Beyer i sar., 1987; Nešković i Vojinović, 1987; Blair i Martin, 1988; Brown, 1990; Andersen i sar., 2001). Sudbina i ponašanje herbicida iz ove grupe jedinjenja u zemljištu su različiti i uslovljeni su različitim faktorima (količina primene, fizička i hemijska svojstva jedinjenja, biološka aktivnost zemljišta, klimatski i edafski faktori). Utvrđeno je da su specifični uslovi koji preovlađuju tokom ili neposredno posle primene kritični za ponašanje, odnosno mobilnost herbicida. Postoji čvrsta veza između primene pesticida, hidrološkog ciklusa i vodenog ekosistema, što treba uvek imati u vidu prilikom procenjivanja rizika za životnu sredinu (Roberts i Kearney, 1995; Brown i sar., 1997).

Struktura zemljišta je veoma važan činilac u proceni sudbine jedinjenja. Kada su u pitanju herbicidi iz grupe sulfonilurea, onda sadržaj organske materije i gline i pH vrednost zemljišta, imaju najvažniju ulogu u njihovoj sorpciji, mobilnosti i perzistentnosti (Nicholls i sar., 1985; Green i Cohill,

2003). U zemljištu se herbicidi iz grupe sulfonilurea razgrađuju hemijskim ili mikrobiološkim procesima, ili njihovim kombinacijama, što uključuje cepanje ili prearanžiranje sulfonilurea veze, hidrolizu osnovnog metil ili etil estra i dealkilaciju. Ravnoteža između ovih procesa je stroga funkcija strukture jedinjenja, svojstva zemljišta (posebno pH vrednosti), faktora životne sredine i vremena zadržavanja u zemljištu (Roberts, 1998). Generalno, ovi herbicidi se brzo razgrađuju, za manje od dva pa do tridesetak dana, a samo u nekim ekstremnim uslovima mogu se zadržati i duže (triasulfuron do 95 dana; metsulfuron-metil do 71 dan) (Amerein i Gerber, 1985; Walker i sar., 1989. i 1998). Kod ovih jedinjenja adsorpcija je, najčešće, slabo izražena pa su to mobilna ili srednje mobilna jedinjenja, ali zbog kratke perzistentnosti ne predstavljaju opasnost za podzemne vode. Uglavnom se zadržavaju u gornjem sloju zemljišta, najčešće do dubine od 20 cm (Roberts, 1998).

Ponašanje (sudbina) u vodi

Pesticidi u vodu mogu dospeti direktno, primenom radi uništavanja akvatične vegetacije, ili indirektno, primenom na obalama reka, jezera ili kanala, ili spiranjem sa tretiranih površina. U vodenoj sredini se zadržavaju kraće ili duže, što zavisi od uslova sredine i samog jedinjenja, a glavni putevi nestajanja iz vode su razgradnja (biološka, hemijska ili fotodegradacija), adsorpcija na sedimentima dna ili isparavanje (Nešković, 1988).

Kada su u pitanju sulfoniluree, može se reći da su one podložne hidrolizi sulfonilurea veze koja je veoma zavisna od pH sredine, a dva primarna hidrolitička mehanizma su cepanje sulfonilurea veze u kiseloj sredini i rearanžiranje u alkalnoj. Razgradnja je često i stotinu puta brža u kiseloj nego u alkalnoj ili neutralnoj sredini. Na primer, bensulfuron-metil se hidrolizuje u sredini čija je $pH \approx 5$ sa vremenom polurazgradnje (DT-50) od 7 dana, a na $pH = 8$, DT-50 iznosi 460 dana (Sabadie, 1996). U kiseloj sredini poluvreme razgradnje ovih herbicida može biti manje od jednog pa do dvadesetak dana, a u neutralnoj i alkalnoj sredini (ako jedinjenje nije stabilno) potrebno je više nedelja ili meseci. Fotolitička razgradnja u vodi, kao i u zemljištu, je od malog značaja, pošto ova jedinjenja apsorbuju UV zračenje iznad 295 nm, što

su najkraći talasi koji dospevaju do površine zemlje (Roberts, 1998).

Razgradnja i ostaci u hrani

Prisustvo ostataka pesticida u namirnicama je najčešće posledica direktne primene u primarnoj biljnoj proizvodnji ili u zaštiti životinja. Ova problematika izazivala je značajno interesovanje u svetu pa i kod nas tokom sedamdesetih godina prošlog veka (Greenhalgh i Roberts, 1987; Vitorović, 1980. i 1988). Na osnovu tadašnjih saznanja ustanovljeni su određeni odnosi u sadržaju ostataka pesticida u pojedinim vrstama namirnica.

Metabolizam herbicida iz grupe sulfonilurea i nivo njihovih ostataka u proizvodima ispitivani su u pšenici, ječmu, pirinču, ovsu, raži, kukuruzu, soji, šećernoj repi, kao usevima u kojima se primenjuju, odnosno biljkama koje su tolerantne prema njima. Utvrđeno je da se njihov metabolizam odvija brzo, uz formiranje više ili manje metabolita koji čine do 10 procenata primenjene količine (za najveći broj jedinjenja) (Roberts, 1998). Zbog niskog sadržaja metabolita (analiza ostataka je vršena u vreme žetve i berbe) kao ostatak se određuje osnovno jedinjenje.

Kada su u pitanju pšenica, ječam raž i ovas, ostaci su bili na, ili ispod granica detekcije, odnosno 0.01 mg/kg za amidosulfuron, jodosulfuron-metil, metsulfuron-metil, triasulfuron ili tribenuron-metil. U zrnu kukuruza ostaci su se kretali u granicama 0.01-0.05 mg/kg (foramsulfuron, nikosulfuron, prim-sulfuron-metil ili tritosulfuron). U zrnu soje vrednosti ne prelaze nivo od 0.01 mg/kg (okasulfuron), a u korenu šećerne repe vrednosti se kreću između 0.02-0.05 mg/kg (trifensulfuron metil).

Ovi podaci pokazuju da je, s aspekta zdravstvene ispravnosti namirnica, primena herbicida iz grupe sulfonilurea bezbedna, što ova jedinjenja dodatno preporučuje kao veoma pogodna za primenu.

ZAKLJUČNE KONSTATACIJE

Otkriće sulfonilurea kao herbicida sedamdesetih godina prošlog veka označilo je početak nove ere u tehnologiji hemijskog suzbijanja korova. Vrlo brzo su komercijalno prihvaćeni zbog povoljnih karakteristika, kao što su: veoma male količine primene, izražena efikasnost i selektivnost, povoljne toksikološke osobine i ponašanje u životnoj sredini:

Kao rezultat debata vođenih u svetu u periodu 1962-1975. godine oko mogućih štetnih efekata primene pesticida, dolazi do povećanog interesovanja za životnu sredinu. Od tog vremena do danas uspostavljeni su novi kriterijumi i normativi u cilju stvaranja uslova da pesticidi budu što bezbedniji za ljude i da se zagađenje životne sredine svede na najmanju moguću meru.

Za herbicide iz grupe sulfonilurea pokazalo se da nisu toksični za ptice (za razliku od nekih drugih pesticida, insekticida, pre svega), da su malo toksični (samo neki od njih su štetni) za ribe i dafnije, ali su uglavnom toksični, neki i veoma toksični, za alge. Kada su u pitanju efekti na korisne organizme, utvrđeno je da ne deluju toksično (štetno) na kišne gliste i da ne remete mikrobiološku aktivnost zemljišta. Takođe, sulfoniluree kao herbicidi nisu toksični za pčele i druge korisne artropode. Pored toga, sulfoniluree se kratko zadržavaju u vodi i zemljištu i ne predstavljaju opasnost za podzemne vode.

Kao što se vidi, herbicidi iz grupe sulfonilurea, pored drugih povoljnih karakteristika, poseduju i dobra ekotoksikološka svojstva, pa je s tog aspekta njihova primena (dovoljno) bezbedna. Sve to ova jedinjenja dodatno preporučuje kao veoma pogodna za primenu.

LITERATURA

- Abrens, W.H. (Ed):** Herbicide Handbook (7th Edition). Weed Science Society of America, Champaign, IL, USA, 1994.
- Alabaster, J.S.:** Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents and miscellaneous substances. International Pest Control (March/April), 29-35, 1969.
- Amrein, J. and Geber, B:** CGA 131-036: A new herbicide for broadleaves weed control in cereals. Brit. Crop Prot. Conf. - Weeds, Brighton, UK, 1: 55-62, 1985.
- Andersen, S.M., Hertz, P.B., Holst, T., Bossi, R. and Jacobsen, C.S.:** Mineralisation studies of ¹⁴C-labelled metsulfuron-methyl, tribenuron-methyl, chlorsulfuron and thifensulfuron-methyl in one Danish soil and groundwater sediment profile. Chemosphere, 45: 775-782, 2001.
- Beyer, E.M.; Brown, H.M. and Duffy, M.J.:** Sulfonilurea herbicide soil relations. British Crop Protect. Conf. - Weeds, Brighton, UK, 2: 531-540, 1987.
- Blair, A.M. and Martin T.D.:** A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. Pestic. Sci., 22: 195-219, 1988.
- Bogdanović, V.:** Uticaj nekih herbicida na ukupnu mikrofloru zemljišta i kvržične bakterije. Zaštita bilja, 41(3): 305-314, 1990.
- Brown, H.M. Joshi, M.M., Van-Ailien, T., Carski, T.H., Dulka, J.J., Patrick, M.C., Reiser, R.W. and Livingston, R.S.:** Degradation of thiofensulfuron-methyl in soil: Role of microbial carboxyesterase activity. J. Agric. Food Chem., 45: 955-961, 1997.
- Brown, H.M.:** Mode of action, crop selectivity and soil relations of the sulphonylurea herbicides. Pestic. Sci., 29: 263-272, 1990.
- Brown H.M. and Kearny, P.C.:** Synthesis and chemistry of agrochemicals II. In: ACS Symposium Series 443 (Baker, D.R., Fenyves, J.G. Moberg, W.K., eds), Washington, D.C. American Chemical Society, 1991, pp. 32-54.
- Brown, H.M. and Cotternam, J.C.:** Recent advances in sulfonylurea herbicides. In: Herbicides Inhibiting Branched-Chain Amino Acid Biosynthesis - Recent Development (Stetter, J., ed.), Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1994, pp. 47-82.
- Budimir, M. i Gašić, S.:** Herbicidi inhibitori acetolaktat sintaze. Pesticidi, 12: 77-102, 1997.
- Budimir, M., Karan, V., Poleksić, V., Elezović, I. i Nešković, N.:** Dichlobenil: Acute i subacute toxicity to carp. Pesticides (Belgrade), 13: 131-142, 1998.
- Chaleff, R.S. and Mauvis, C.J.:** Acetolactate synthase is the site of action of two sulfonylurea herbicides in higher plants. Science, 224: 1443-1445, 1984.
- Denner, J.W.:** The toxicity of aquatic pollutants: QSARs and Mixture studies. Ph.D. Thesis, State University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands, 1988.
- Dorđević, S., Govredarica, M., Ajder, S. i Stefanović, L.:** Uticaj nekih herbicida na biološku aktivnost i mikroorganizme u zemljištu. Savremena poljoprivreda, 42(3): 125-133, 1994.
- Elezović, I., Budimir, M., Karan, V. i Nešković, N.:** Herbicides in Water: Subacute Toxic Effects on Fish. In: Sublethal and Chronic Toxic Effects of Pollutants on Freshwater Fish. Blackwell Scientific Publications, Ltd., Oxford, UK, 1993, pp. 30-38.
- Falco, S.C., Knowlton, S., Larossa, R.A. Smith, J.K. and Mazur, B.J.:** Herbicides that inhibit amino acid biosynthesis: The sulfonylureas - a case study. Brit. Crop Protect., Conf. - Weeds, Brighton, UK, 1: 149-158, 1987.
- Freemark, K. and Boutin, C.:** Impacts of agricultural use on terrestrial wildlife in temperate landscapes: A review with special reference to North America. Agricult. Ecosyst. Environ., 52: 67-91, 1995.
- Greenhalgh, R. and Roberts, T.R. (Eds):** Pesticide Science and Biotechnology. Blackwell Scientific Publications, Ltd., Oxford, UK, 1987, p. 604.
- Green, J.M. and Cabill, W.R.:** Enhancing the biological activity of nicosulfuron with pH adjusters. Weed Technol., 17: 338-345, 2003.
- Grossbard, E. and Davies, H.A.:** Specific microbial response to herbicides. Weed Res., 16: 163-169, 1996.
- Hawkes, T.R.:** Acetolactate synthase: The perfect herbicide target? Proc. Brit. Crop Protect. Conf. - Weeds, Brighton, UK, 2: 723-730, 1993.

- Heger, W., Yung, S.J., Martin, S. and Peter, H.:** Acute and prolonged toxicity to aquatic organism of now and existing chemicals and pesticides. *Chemosphere*, 31: 2707-2726, 1995.
- Hill, I.R. and Wright, S.J.L.:** The Behaviour and Fate of Pesticides in Microbial Environments. In: *Pesticide Microbiology* (I.R. Hill and S.L.J. Wright, eds.). Academic Press, London- New York-San Francisco, 1978, pp 79-136.
- Hodgson, O., Mailham, R.B., Chambers, J.E. and Dow, R.E.:** Dictionary of Toxicology. MacMilan, New York, USA, 1998, p. 504.
- Karan, V., Poleksić, V., Elezović, I. and Nešković, N.:** Subacute toxic effects of copper sulphate on fish. Seventh International Congress of Pesticide Chemistry, Hamburg, 1990 (Book of Abstracts, Vol. III, 09C-03, p. 396).
- Koskinen, W.C. and Harper, S.S.:** The retention process: Mechanisms. In: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling* (H.H. Cheng, ed.). Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- Kooyman, S.A.L.M. and Metz, J.A.J.:** On the dynamics of chemically stressed populations: The deduction of population consequences from effects on individuals. *Ecotoxcol. Environ. Saf.*, 8: 254-274, 1984.
- LaRossa, R.A. and Schloss, J.V.:** The sulfonylurea herbicide sulfometuron-methyl is an extremely potent and selective inhibitor of acetolactate synthase in *Salmonella typhimurium*. *J. Biol. Chem.*, 259: 8753-57, 1984.
- Levitt, G., Plog, H.L.; Wiegler, R.C.; Fitzgerald, D.J.:** 2-Chloro-N-4-methoxy - 6 - methyl - 1, 3, 5 - triazine -2-yl-minocarbonyl benzensulfon -amide, a new herbicide. *J. Agric. Food Chem.*, 29: 416-424, 1981.
- Lewis, K.A., Newbold, M.J., Hall, A.M. and Broom, C.E.:** Eco-rating system for optimizing pesticide use at farm level - Part I: Theory and development. *J. Agric. Engng Res.*, 68: 271-279, 1997.
- Marchini, S., Passerini, L., Cesargo, D. And Tosato, M.L.:** Herbicide Triazines: Acute toxicity on daphnia, fish, and plants and analysis of its relationships with structural factors. *Ecotoxcol. Environ. Saf.*, 16: 148-157, 1988.
- Milošević, N., Govedarica, M., Živanović, M., Jarak, M. i Papić, Đ.:** Uticaj glifosata na brojnost i enzimatsku aktivnost mikroorganizama u zemljištu pod vinovom lozom. *Pesticidi*, 10: 129-133, 1995.
- Mitić, N.V. (Ed):** Pesticidi u poljoprivredi i šumarstvu u Srbiji u Crnoj Gori. Društvo za zaštitu bilja Srbije, Beograd, 2004.
- Nešković, N. i Budimir, M.:** Herbicidi i životna sredina. *Zaštita bilja*, 32(2): 189-200, 1981.
- Nešković, N. i Vitorović, S.:** Toksikološka testiranja pesticida - novije orijentacije. II kongres zaštite bilja Jugoslavije, Vrnjačka Banja, 1982 (Zbornik radova, Sv. 4, str. 301-306).
- Nešković, N. i Vojinović, V.:** Pesticidi u zemljištu - dospevanje, perzistentnost i efekti na živi svet. *Pesticidi*, 2: 171-178, 1987.
- Nešković N.:** Pesticidi i životna sredina. *Jugoslovenski simpozijum (sa međunarodnim učešćem): Pesticidi i njihovo delovanje na zdravlje ljudi i okolinu*, Bečej, 1988 (Zbornik radova, str. 95-100).
- Nešković, N., Elezović, I., Karan, V., Poleksić, V. and Budimir, M.:** Acute and subacute toxicity of atrazine to carp (*Cyprinus carpio* L.) *Ecotoxcol. Environ. Saf.*, 25: 173-182, 1993.
- Nešković, N., Karan, V., Elezović, I., and Poleksić, V.:** Toxic effects of 2,4-D herbicide on fish. *J. Environ. Sci. Hlth*, B29(2): 265-279, 1994.
- Nešković, N., Poleksić, V., Elezović, I., Karan, V., and Budimir, M.:** Biochemical and histopathological effects of glyphosate on carp, *Cyprinus carpio* L. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 56: 295-302, 1996.
- Nicholls, P. and Evans, A.A.:** Adsorption and movement in soils of chlorsulfuron and other weak acids. *Brit. Crop Prot. Conf. - Weeds*, Brighton, UK, 1: 333-339, 1985.
- OECD:** Report of the OECD Workshop on Ecological Effects Assessment. *OECD Environment Monographs* No. 26, 1989.
- Okkerman, P.C., Plassche, E.J.V.D., Slooff, W., Van Leeuwen, C.J. and Canton, J.H.:** Ecotoxicological Effects Assessment: A comparison of several extrapolation procedures. *Ecotoxcol. Environ. Saf.*, 21: 182-193, 1991.
- Perucci, P., Viscetti, C. and Battistoni, F.:** Rimsulfuron in a silty clay loam soil: Effects upon microbiological and biochemical properties under varying microcosm conditions. *Soil Biol. Biochem.*, 31: 195-204, 1999.
- Peterson, H.G., Boutin, C., Martin, P.A., Freemark, K.E., Ruecker, N.J., and Moody M.J.:** Aquatic phyto-toxicity of 23 pesticides applied at expected environmental concentrations. *Aquat. Toxicol.*, 28: 275-292, 1994.
- Poleksić, V., Karan, V., Dulić, Z., Elezović, I. i Nešković, N.:** Herbicides Toxicity to Fish: Histopathological Effects. *Pesticides (Belgrade)*, 12: 257-268, 1997.
- Ray, T.B.:** Site of action of chlorsulfuron. *Plant Physiol.*, 75: 827-831, 1984.
- Roberts, T. (Ed.):** Metabolic Pathways of Agrochemicals - Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1998.
- Radivojević, Lj., Janjić, V., Cupać, S., Stanković-Kalezić, R., Jovanović, Lj. i Marisavljević, D.:** Uticaj metolahlora na brojnost i aktivnost nekih zemljišnih mikroorganizama u zavisnosti od temperature. *Pesticidi*, 14: 273-280, 1999.
- Radivojević, Lj. i Stanković-Kalezić, R.:** Promene brojnosti i aktivnosti nekih grupa zemljišnih mikroorganizama pod uticajem alahlora. *Pesticidi*, 15: 223-232, 2000a.
- Radivojević, Lj. i Stanković-Kalezić, R.:** Uticaj trifluralina i pendimetalina na mikroorganizme u zemljištu. *Acta herbologica*, 9: 77-84, 2000b.
- Radivojević, Lj., Šantrić, Lj., Stanković-Kalezić, R., Brkić, D. i Janjić, V.:** Uticaj metribuzina na brojnost i aktivnost nekih grupa zemljišnih mikroorganizama. *Pesticidi*, 18: 99-107, 2003.
- Roberts, T.R. and Kearney, P.C.:** Environmental behaviour of agrochemicals - Vol. 9: Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology. John Wiley, New York, USA, 1995.

Sabadie, J.: Alcoholysis and chemical hydrolysis of bensulfuron-methyl. *Weed Res.*, 36: 441-448, 1996.

Stenersen, J.: Chemical Pesticides - Mode of Action and Toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2004.

Stetter, J.: Trends in the future development of pest and weed control - An industrial point of view. Workshop on the Role of Science in Pesticide Management, Stockholm, Sweden 1992.

Tomlin, C.D.S. (Ed.): The Pesticide Manual - A World Compendium (13th Edition). British Crop Protection Council (BCPC), Omega Park, Alton, Hampshire, GU34 2QD, UK, 2003.

Truhaut, R.: Ecotoxicology: Objectives, Principles and Perspectives. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 1: 151-173, 1977.

USDA: Pesticide Background Statements - Vol. I: Herbicides. USDA Forest Service, Agriculture Handbook No 633, 1984.

Van Leeuwen, C.J., Griffioen, P.S., Vergouwe, W.H.A. and Maas-Diepeveen, H.: Differences in susceptibility

of early life stages of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) to environmental pollutants. *Aquat. Toxicol.*, 7: 59-78, 1985.

Vitorović, S. Lj. Pesticidi na početku XXI veka. *Biljni lekar*, XXXIII: 391-394, 2005.

Vitorović, S. Lj.: Pesticidi u hrani. Čovek i životna sredina, 5: 23-26, 1980.

Vitorović, S. Lj. Pesticidi kao zagađivači poljoprivrednih proizvoda, stanje i mere daljih aktivnosti. *Pesticidi*, 3: 145-148, 1988.

Walker, A., Cotterill, E.G. and Welch, S.J.: Adsorption and degradation, of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.*, 29: 281-288, 1989.

Walker, A. and Jurado-Exposito. M.: Absorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at higher soil: Solution ratios. *Weed Res.*, 38: 229-238, 1998.

Ecotoxicological Properties of Herbicides: Sulfonyluree

SUMMARY

Basic characteristics and ecotoxicological properties of sulfonylurea herbicides are discussed. Data on their toxicity to birds, aquatic organisms, bees and other beneficial arthropods, and other beneficial soil organisms (earthworm and microorganisms) are shown as indicators of such characteristics, together with data on their fate in water and soil, metabolism and residues in plants.

As a result of this considerations could be concluded that sulfonylurea herbicides are safe compounds with favourable ecotoxicological properties, which recommends them as highly suitable for application.

Keywords: Herbicides; Sulfonylureas; Ecotoxicological properties