

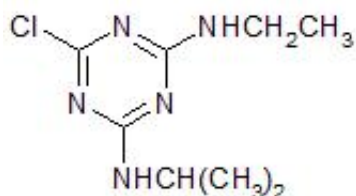
Atrazin u okolišu-zdravstveni rizik (Atrazine in the Environment – A Health Risk)

Željka Bažulić Štimac, Ana Ranogajec, Adela Krivohlavek, Ivana Mandić, Zdenko Šmit, Dinko Puntarić
Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba

Ključne riječi: herbicidi, atrazin, toksikološki utjecaj, zdravstvena ispravnost, voda za piće

Naziv: ATRAZIN ili 2-KLOR-4-ETILAMINO-6-IZOPROPILAMINO-s-TRIAZIN

Strukturna formula



Formula: C₈H₁₄ClN₅

Mr 214,68

CAS: 1912-24-9

Talište 171-174 °C

Herbicidno djelovanje S-triazinskih supstanci (kojima pripada atrazin) otkrila je skupina istraživača 1952.godine u laboratoriju firme CIBA-GEIGY, Basel, Švicarska i izdvojila supstancije koje imaju najmanje fitotoksično djelovanje: simazin, atraton, ametrin, atrazin i dr.

Atrazin je selektivni triazinski herbicid koji se koristi pri kontroli širokolisnih i uskolisnih korova. Javlja se u obliku bijelih kristalića ili pudera, bez mirisa. Triazinski herbicidi se već tridesetak godina koriste u Republici Hrvatskoj, a atrazin je često aktivna supstanca u raznim herbicidima.

Atrazin ulazi u okoliš raspršivanjem na poljoprivrednim gospodarstvima. Iz tla se podiže rastom biljaka, dok se u njih apsorbira uglavnom kroz korjenje ali i preko listova te se jednom apsorbiran akumulira u vršnim dijelovima biljke, listovima (novim i rastućim) i laticama itd. 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. Jedan je od najznačajnijih zagađivala površinskih i podzemnih voda, te mora.

Njegova postojanost (vrijeme poluraspada je 125 d u pjeskovitom tlu, a u hladnom, suhom tlu, može se zadržati i dulje od godinu dana) i pokretljivost u nekim vrstama tla jer se ne apsorbira čvrsto niti lako na čestice tla što često uzrokuje zagađenja površinskih i podzemnih voda.

Većim dijelom razgrađuje se hidrolizom nakon koje slijedi razgradnja mikroorganizmima tla. Hidroliza je brza u kiselom ili bazičnom okolišu, ali spora pri neutralnom pH. Hidrolizu atrazina prati stvaranje hidroksi atrazina kao produkta transformacije. Dodatak organskog materijala povećava stupanj hidrolize, pa je tako stupanj hidrolize atrazina bio drastično povećan uz male količine humusnog materijala, što ukazuje na mogućnost ubrzanja njegove razgradnje. Isto tako vrijeme poluraspada atrazina pri 25 °C i pH 4 iznosi 224 dana, dok se uz iste uvjete, ali i dodatak 2% humusne kiseline, vrijeme poluraspada smanjilo na 1,73 dana.

Pri temperaturi od 25 °C i otopine fulvinske kiseline (5 mg/L), koja se prirodno pojavljuje u tlima i većini površinskih voda, vrijeme poluraspada iznosi pri pH 2,9 -34,8 dana; pri pH 4,5 -174 dana; pri pH 6,0 -398 dana te pri pH 7,0 -742 dana. Vrijeme poluraspada pri izloženosti suncu u koncentraciji atrazina od 0,10 mg/kg, u aerobnim uvjetima je 330-385 dana za dva tla zasađena različitim vrstama.

2-klor-4-etil-amin-6-amino-s-triazin, 2-klor-4-amin-6-izopropil-s-triazin, 2-hidroksi-4-etilamino-6-izopropil-amino-s-triazin i 2-hidroksi-4-etilamino-6-amino-s-triazin identificirani su kao produkti metabolizma atrazina mikroorganizmima. Temeljem nekoliko istraživanja tla došlo se do

zaključka da je -S-triazinski prsten atrazina u potpunosti rezistentan na mikroorganizme. Istraživanja u sjevernim Američkim Državama pokazale su prisutnost atrazina na dubini od 10 cm kroz četiri mjeseca, dok u većim dubinama nije utvrđen već nakon dva mjeseca. Jednom kada atrazin dospije u uvjete koji su manje aerobni usporava se razgradnja i može biti prisutan kroz više godina. Kemijska razgradnja atrazina mogla bi biti važnija za okoliš od biorazgradnje.

S obzirom da se ne apsorbira čvrsto na čestice tla i ima dugo vrijeme poluraspada (60-100 dana), ima visoki potencijal kontaminacije podzemnih voda usprkos njegovoj umjerenoj topivosti u vodi. Može se ispirati iz tla u tokove i podzemne vode gdje ostaje kroz duže vrijeme radi slabe razgradnje u vodi. Visoko propusna tla s podzemnim vodama koje su relativno blizu površine, čine da se ispiranjem tih tala povećava osjetljivost na zagađenje atrazinom i drugim kemikalijama koje se koriste u poljoprivredi.

Hidroliza atrazina, nakon koje slijedi biorazgradnja smatra se najvažnijim putem uklanjanja iz vodnog okoliša. Ne veže se čvrsto za sediment. Ne akumulira se u živim organizmima kao što su alge, bakterije, rakovi i ribe.

S obzirom da je učinkovit herbicid, nasuprot direktnom toksičnom utjecaju, fitotoksičnost atrazina može stvoriti problem u slučajevima nekontroliranog korištenja i primjene, te indirektno utjecati na populaciju životinja u vodama mijenjajući kvalitetu voda (npr. smanjiti količinu otopljenog kisika ili smanjiti biljni pokrov) te na taj način uzrokovati odlazak životinja iz staništa.

Ukoliko dospije u zrak može se razgraditi reakcijama s kemikalijama iz zraka ili se može priljubiti na čestice prašine i eventualno zrakom širiti dalje.

TOKSIKOLOŠKA ISTRAŽIVANJA

Većina istraživanja napravljena je na životinjama. Letalne doze atrazina u eksperimentalnih životinja uzrokovale su kongestije i/ili krvarenja pluća, bubrega, jetre, slezene, mozga i srca. Dugoročno konzumiranje visokih doza atrazina uzrokovalo je tremor, promjene u težini organa i oštećenje jetra i srca.

Atrazin se brzo apsorbira kroz gastrointestinalni trakt. Kada se 0,53 mg jednokratno apliciralo štakoru, 20% doze izlučilo se fecesom kroz 72 sata, a ostali 80% apsorbiralo se duž gastrointestinalnog trakta u krvotok. Kroz 72 sata 65% eliminirano je urinom, dok se 15% zadržalo u tkivima; uglavnom jetri, bubrezima i plućima.

AKUTNA TOKSIČNOST

Apsorbira se oralno, preko kože i inhalacijom. Simptomi trovanja uključuju abdominalnu bol, proljev, povraćanje, iritaciju očiju i mukoznih sluznica te reakcije kože. Pri vrlo visokim dozama štakori pokazuju ekscitaciju nakon koje slijedi depresija, usporeno disanje, loša koordinacija, spazam mišića i hipotermija. Nakon konzumiranja vrlo velike doze u štakora se javlja slabost mišića, hipoaktivni su, teško dišu, javljaju se konvulzije i smrt.

Atrazin je srednje iritirajuće sredstvo za kožu.

LD50 (mg/kg)	ŠTAKOR	MIŠ	KUNIĆ	HRČAK
Oralno	3090	1750	750	1000
Dermalno	>3000	/	7500	/
Inhalacija/1h	>0,7	/	/	/
Inhalacija/4h	5,2	/	/	/

KRONIČNA TOKSIČNOST

40% štakora koji su primali oralnu dozu od 20 mg/kg na dan tijekom razdoblja od 6 mjeseci umrlo je sa znakovima respiratornih smetnji i paralize udova. Zapažene su strukturne i kemijske promjene u mozgu, srcu, plućima, jetrima, bubrezima, ovarijima i endokrinim organima.

DJELOVANJE NA REPRODUKCIJU

Atrazin inhibira vezanje 17β -estradiola na estrogene receptore. Djeluje antiandrogeno inhibirajući vezanje dihidrotestosterona na androgene proteine. Također inhibira pretvorbu testosterona u aktivne komponente u mozgu štakora. Može interferirati s metabolizmom steroida. Uočene su lažne trudnoće i nepravilnost u ciklusu ženki.

Nedavna istraživanja pokazala su da atrazin ima ozbiljan utjecaj seksualni razvoj žabe. Istraživanje je pokazalo da atrazin u količini koja se često nalazi u okolišu demaskulinizira punoglavce i pretvara ih u hermafrodite, tako da mužjaci u svojim testisima imaju i ovarije, te razinu testosterona deset puta manju od uobičajene u muških žaba. Herbicid očigledno mijenja ravnotežu steroidnih hormona u osjetljivo vrijeme njihovog razvoja.

Nije dokazan direktni utjecaj na ribe, ptice i pčele.

TERATOGENI EFEKT

Ne smatra se teratogenim. Nije uzrokovao abnormalnosti u fetusu miša pri dnevnim dozama od 46,4, mg/kg.

MUTAGENO DJELOVANJE

Podaci iz više od pedeset istraživanja upućuju da atrazin nije mutagen. Nakon eksperimenta u kojemu su štakori hranjeni s visokom dozom atrazina (800 mg/kg) primjećena je povećanost

oštećenja DNA i formiranja malignih tumora.

N-nitrozoamin u konc. 0,1 mg/ml, koji nastaje u reakciji atrazina s nitritima, može izazvati kromosomske aberacije u humanim limfocitima.

KANCEROGENO DJELOVANJE

Atrazin nije uzrokovao tumore kada je miševima oralno dana doza od 21.5 mg/kg na dan tijekom 4 tjedna, nakon koje je uslijedila doza od 82 mg/kg kroz slijedećih sedamnaest mjeseci. Nakon doživotnog izlaganja štakora visokim dozama atrazina uočen je tumor mliječne žlijezde, što je dovelo do zaključka da povećava pojavu karcinoma u štakora ali ne i u ostalih vrsta.

Uglavnom je netoksičan za ptice (LD50 je >2000mg/kg), nije toksičan za pčele, slabo je toksičan za ribe i druge vodene organizme. Ima nisku razinu bioakumulacije u ribama.

Preživači se čine puno osjetljivijim na akutnu toksičnost, tako su jednom istraživanju od dvije doze od 200 mg/kg uginule ovca i krava.

TOKSIKOLOŠKI UTJECAJI NA LJUDE

Većina ljudi u uobičajenim uvjetima nije izložena atrazinu. Rijetko se nalazi u uzorcima hrane, a ako se i nađe to je u vrlo malim količinama. Radnici na gospodarstvima i ljudi koji rade u tvornicama koje proizvode atrazin ili ako piju vodu koja sadrži atrazin, mogu biti izloženi. Ako se pije voda zagađena atrazinom kroz dug period može doći do oštećenja srca i jetre.

S obzirom da se slabo isparava, malo je vjerojatna mogućnost inhaliranja para tog herbicida. Atrazin može izazvati iritaciju kože i očiju, međutim kratkotrajno izlaganje niskim dozama herbicida malo vjerojatno može izazvati zdravstvene probleme.

Atrazin je također pokazao sposobnost u izazivanju promjena u razini hormona u krvi u životinja i to utječe na ovulaciju i sposobnost reprodukcije. Ovi utjecaji ne očituju se u ljudi s obzirom na specifične biološke različitosti između ljudi i eksperimentalnih životinja.

Dostupni podaci su nedostatni kako bi se definiralo stajalište da li i na koji način atrazin uzrokuje karcinom u ljudi. Postoje ograničeni izvori podataka u ljudi i životinja koji sugeriraju da bi mogla postojati povezanost između izlaganja atrazinu i različitih tipova karcinoma. Međutim, CARC (Cancer assesment Review Committee, - EPA) klasificirala je atrazin kao nekancerogen za ljude. IARC (International Agency for Reasrch on Cancer) je također utvrdila da atrazin nije kancerogen za ljude i tako ga je klasificirala. Također, zadnja istraživanja ne pronalaze nikakvu povezanost između atrazina s rakom jajnika i karcinomom dojke. Godine 2001. NCAP (Northwest Coalition for Alternatives to Pesticides) procjenivala je sva dostupna istraživanja o karcinomu i došli su do zaključka kako je klasifikacija atrazina kao nekancerogenog u ljudi prikladna.

Isto tako malo je informacija dostupno o utjecaju atrazina na djecu. Postoji nekoliko istraživanja u kojima se sugerira da atrazin može djelovati na trudnicu, odnosno fetus uzrokujući usporeni rast fetusa ili prerano rođenje. Ipak, žene su iz tih istraživanja bile izložene i utjecaju drugih kemikalija koje su mogle doprinjeti takvim djelovanjima. Prema IPCS (The International Programme on Chemical Safety) može se zaključiti da atrazin nema značajnih teratogenih djelovanja u štakora, miša ili zeca, a ACP (Advisory Comittee on Pesticide) ne smatra atrazin teratogenim.

ACP i EPA (Environmental Protection Agency) također su zaključili da atrazin nema mutagena djelovanja.

Za opću populacije malo je vjerojatno da će biti izložena velikim količinama atrazina.

EPA je postavila maksimalno dozvoljenu količinu atrazina u pitkoj vodi koja iznosi 3 ppb (0,003 mg/L), te koncentraciju u zraku radne okoline koja iznosi 5 mg/m³ za 8 sati rada dnevno ili 40 sati tjedno, te u hrani od 0.02-15 mg/Kg.

ZAKONSKA REGULATIVA

Važno je napomenuti kako se pri donošenju zakonskih regulativa razmatraju svi dostupni podaci različitih istraživanja na više vrsta eksperimentalnih životinja, te se pri određivanju maksimalno dopuštene koncentracije parametara u vodi, namirnicama ili predmetima opće uporabe koriste izračuni kojima se u obzir uzimaju i faktori sigurnosti.

S obzirom na putove podzemnim vodama, zabrinutost se javlja kod pojave ostataka atrazina u pitkim vodama. Ta zabrinutost je u Austriji, Sloveniji, Njemačkoj, Danskoj i Italiji dovela do zabrane upotrebe atrazina, a u nekoliko drugih zemalja EU uključivši Francusku i Veliku Britaniju atrazin je predmetom provedbe zabrane i u smanjenoj je upotrebi. U Velikoj Britaniji tijekom postupka procjene ACP i Ministarstvo poljoprivrede ukazali su da zabrana atrazina nije rezultat nikakvog zdravstvenog rizika već nastojanja održanje rezidua u vodi koji po EC Drinkig Water Directive iznosi 0,1 ppb (µg/L), za bilo koji pesticid.

US EPA je postavila maksimalno dozvoljenu količinu atrazina u pitkoj vodi koja iznosi 3 ppb (0,003 mg/L), odnosno voda koja sadrži atrazin u toj ili ispod te koncentracije prihvatljiva je za svakodnevno piće ne uzrokujući nikakav zdravstveni rizik, te koncentraciju u zraku radne okoline koja iznosi 5 mg/m³ za 8 sati rada dnevno ili 40 sati tjedno, te u hrani od 0.02-15 ppm.

Europska komisija prihvatila je Prijedlog za novu Direktivu za zaštitu površinskih voda od zagađenja sa 17.07.2006. (COM(2006)397 final). Predložena Direktiva kojom se zahtijeva podrška Direktivi za vode (Water Framework Directive), postaviti će granične koncentracije u površinskim vodama za 41 prioritetnu kemijsku supstancu (33 supstance uključivši 8 drugih zagađivala) koje nose određeni rizik životinjskom i biljnom svijetu, te zdravlju ljudi. Taj prijedlog dio je nove strategije

protiv kemijskog zagađivanja vode koja je predstavljena Direktivom. Prema tom prijedlogu atrazin se nalazi na listi prioriternih supstanci iako nije identificiran kao prioritarna supstanca visokog rizika.

Od 2003. godine atrazin se u Velikoj Britaniji može koristiti pri uzgoju kukuruza, graha i na šumama, ali je za upotrebu kod bilo kojih drugih žitarica zabranjen.

U Irskoj ima dozvolu za korištenje kod kukuruza i šuma do 30.07.2007., dok je za sve ostalo već zabranjen.

U Republici Hrvatskoj prema Pravilniku o izmjenama Pravilnika o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama, te o drugim uvjetima u pogledu zdravstvene ispravnosti namirnica i predmeta opće uporabe (NN 45/98) maksimalno dozvoljena koncentracija za atrazin je u voću, kukuruzu i šparogama 0,1 mg/kg, dok je u mesu i mlijeku 0,05 mg/kg.

Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 182/04) maksimalno dopuštena koncentracija za pesticide* iznosi 0,1 µg/L, dok prema Uredbi o opasnim tvarima u vodama koja je donjeta 28.05.1998. temeljem čl.70.st.3. Zakona o vodama (NN 107/95) određena je najveća dopuštena koncentracija u vodnim sustavima za atrazin u kopnenim vodama I i II vrste 0,1 µg/L, III i IV vrste 0,5 µg/L, dok za obalno more 0,1 µg/L, a za more koje je direktno pod utjecajima onečišćenja s kopna i otoka i to na mjestima ispusta otpadnih voda (približno 100 m od difuzora) i na ušću vodotoka, odnosno kanala (u točki izmiješanosti), 0,5 µg/L.

Pojam pesticidi* označuje organske insekticide, organske herbicide, organske fungicide, organske nematocide, organske akaricide, organske algicide, organske rodenticide, organski pripravci, koji sprječavaju nastajanje sluzi (silmicidi), srodne proizvode (između ostalog i regulatore rasta), te njihove relevantne metabolite, razgradne i reakcijske produkte.

Zastupnički dom Hrvatskog državnog Sabora donio je na sjednici 30.06.1999. Strategiju i akcijski plan zaštite biološke i krajobrazne raznolikosti Republike Hrvatske, kojom su opisane strateške smjernice, a između ostalih nalazi se i ona o odstranjivanju iz uporabe aktivnih tvari kao atrazin u sredstvima za zaštitu bilja.

Ostaci pesticida predstavljaju veliki problem za kvalitetu podzemnih voda koje su velikim dijelom izvorišta vodoopskrbe stanovništva. U cilju zaštite podzemnih voda, a pogotovo one koje se koriste kao izvorišta vodoopskrbe stanovništva, nužna je kontrolirana i ograničena uporaba svih herbicida, posebice atrazina, na poljoprivrednim površinama u smislu redukcije količine unešenog atrazina. Još jedan način držanja atrazina podalje od podzemnih voda je mogućnost držanja atrazina u biološki aktivnoj zoni korjena što je duže moguće, s obzirom da je to zona u kojoj je stupanj razgradnje velik.

Vezano uz situaciju u Republici Hrvatskoj, prisutnost atrazina povremeno predstavlja manji problem u vodi za piće iz pojedinih priljevnih područja, jer povremeno (uglavnom u proljeće) dolazi do manjih prekoračenja količina u odnosu na MDK - vrijednost prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Ipak, mjesta za zabrinutost nema s obzirom na relativno visoki faktor sigurnosti i sve ostale spoznaje o osobinama atrazina.

Atrazin u pitkoj vodi može biti reduciran ili eliminiran primjenom praškastog aktivnog ugljena ili pomoću filtera koji sadrže granulirani aktivni ugljen, no sustav za filtriranje traži odgovarajuće održavanje kako bi se postigli željeni rezultati uklanjanja štetnih sastojaka.

NAZIVI HERBICIDA KOJI IMAJU DOZVOLU ZA PRODAJU U RH I SADRŽE ATRAZIN:

PRIMEXTRA GOLD 720 SC, GESAPRIM 50 WP, BRAVO RADAZIN T, CLAP, RADAZIN T-50, RADAZIN WP-50, TAZASTOMP

Kontakt:

prof.dr.sc. Dinko Puntarić dr.med.

Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba

Mirogojska c. 16

10 000 Zagreb

e-mail: dinko.puntaric@publichealth-zagreb.hr

tel: 00 385 (1) 4696 240

fax: 00 385 (1) 4678 015