



## МИКРОБНО РАЗГРАЖДАНЕ НА ПЕСТИЦИДНИ ОСТАТЪЦИ В ПОЧВАТА

*В днешно време пестицидите са широко използвани за предотвратяване и контрол на болести и вредители по културите, но в същото време те са довели до сериозни увреждания на човешкото здраве и околната среда. Микробното разграждане на пестицидите в почвата е важен предмет на изследване в областта на международната наука и технология, за възстановяване на околната среда. Това проучване обобщава микробните видове в околната среда, бактериите, разграждащи пестициди, както и механизма и прилагането на разграждащи бактерии. Проучването обръща внимание на процеса на разграждане от микроорганизми в природни условия и факторите, влияещи върху микробното разграждане на пестицидите. Предложена е и разработена тенденция в изследванията на микробното разграждане на пестицидите и някои очевидни проблеми, които се нуждаят от по-нататъшно решение.*

От края на 20-ти век до сега, общото глобално земеделско производство е силно увеличено, но също така продукцията е застрашена от вредители, по време на естествения растеж или съхранение. Голяма част от добивите се загубва ежегодно, поради наличие на многобройни вредители. За да се избегнат тези загуби, пестицидите са широко използвани, за контрол на земеделски и домашни вредители. Загубата на храна е била силно намалена след употребата на пестициди, но тези пестициди са силно разпространени в почвата, водата, въздуха и земеделските продукти. Така, че широката употреба на пестициди представлява голяма потенциална заплаха за околната среда. Те не само замърсяват почвата и културите, но също замърсяват по-нататък подпочвените води и морските басейни, което директно заплашва човешкото здраве и околната среда.

С цел да се разреши противоречието между високите добиви от здрава земеделска продукция и замърсяването на околната среда, може да се започне от два аспекта. От една страна, трябва да бъдат създадени и разработени пестициди с ниска токсичност, висока ефикасност и малко пестицидни остатъци; от друга страна, начините

за разграждане на пестицидни остатъци също трябва да бъдат фундаментален обект на внимание.

Проучванията относно микробно разграждане на пестицидни остатъци са започнали още през 1940 г. и поради завишеното внимание на хората към околната среда, проучванията върху деградиционните процеси и механизми на замърсителите са били задълбочени. Бактериите в природата могат да разграждат пестицидни остатъци, на ниска цена и същевременно екологосъобразно, което няма да доведе до вторично замърсяване. Но ефективността на тези процеси е относително бавна, а естествената околна среда е комплексна и променлива, което може да засегне осъществяването и ефективността на микробното разграждане на пестицидите. Изследователите на тези процеси имат ясна представа за деградиционните пътища и механизми на пестицидите; изолирани са също множество бактерии, които могат да разграждат и превръщат пестицидите. Съвременните проучвания относно биоразградимите пестициди и микроорганизмите в почвата считат, че главната роля имат бактериите и гъбите.

### Основни видове пестициди в земеделието

Таблица 1. Видове пестициди, използвани в земеделието

Видове пестициди	Наименования
Органоазотни	бензоилфенил уреа, хлордимеформ
Органофосфорни	ацефат, азинфос-метил, бромофос, хлорпирифос, кумафос, диазинон, диметоат, ектофос, фенитроцион, глифозат, малатион, метамидофос, паратион, фентоат, профенофос, фосмет, триклофон
Органохлорни	елдрин, хлордан, ДДТ, диелдрин, дикофол, ендосулфан, ендрин, фипронил, хептахлор, линдан, хексахлороциклохексан
Карбаматни	алдикарб, карбарил, карбофуран, карбосулфан, картап
Пиретроиди	циперметрин, делтаметрин, фенвалерат, флуметрин, перметрин, ивермектин
Растежни регулатори	азадирахтин, бензоилфенилуреа, дифлубензурон, метоксифенозид, пирипроксифен, спинозад, тебуфенозид

Акарициди	амитраз, кумафос, диметоат, фенпироксамат, мравчена киселина, ментол, тау-флувалинат, тимол
Хербициди	ацетанилидес, алахлор, барбан, хлорбромурон, хлорофенокси, диурон, глифозат, линурон, небурон, пендиметалин, пентахлорофенол, профам, 2,4-Д
Бактерициди	мед, хлороталонил, меден хидрохлорид, меден оксихлорид, меден сулфат, дитан, дитиокарбамати, манкозеп, металаксил, импакт, ридомил, триазол, тиокарбамати, тиовит

В земеделието се използват множество видове пестициди. В природата съществуват голям брой микроорганизми, със силна адаптивност и различни видове метаболизъм. Те могат да използват различни синтетични органични вещества, като източник на въглерод, азот и енергия. Това би допринесло за техния растеж, а също така може напълно да минерализира или разгради органичния пестицид до малки нетоксични молекули, чрез различни метаболитни пътища и в крайна сметка, да постигне целта за прочистване на околната среда.

### Видове микроорганизми, разграждащи пестициди

През последните години много учени обогатяват, изолират, култивират и пресяват много видове микробна флора, като бактерии, гъби, актиномицети, водорасли и други микробни щамове от естествените отпадни води или от почвата, за да разградят пестицидите.

Обичайните микроорганизми, разграждащи пестициди, са показани в таблица 2.

**Таблица 2.** Микроорганизми, разграждащи пестицидите

Микроорганизъм	Видове	Примери за разграждане на пестициди
Бактерии	<i>Pseudomonas</i>	елдрин, хлорпирифос, кумафос, ДДТ, диазинон, ендосулфан, ендрин, хексахлорциклохексан, паратион-метил, монокротофос, паратион
	<i>Bacillus</i>	хлорпирифос, кумафос, ДДТ, диазинон, диелдрин, ендосулфан, ендрин, глифозат, паратион-метил,

Бактерии		монокротофос, паратион, полициклични ароматни хидрокарбони
	<i>Alcaligenes</i>	хлорпирифос, ендосулфан
	<i>Flavobacterium</i>	диазинон, глифозат, паратион-метил, паратион
Актиномицети	<i>Micromonospora, Actinomyces, Nocardia, Streptomyces</i>	елдрин, карбофуран, хлорпирифос, диазинон, диурон
Гъби	<i>Rhizopus, Cladosporium, Aspergillus fumigatus, Penicillium</i> , гъбички на бяло гниене	алахлор, алдикарб, атразин, карбофуран, хлордан, хлорпирифос, ДДТ, диурон, ендосулфан, есфенвалерат, фенитротион, фипронил, хептахлор епоксид, линдан, малатион, металаксил, пентахлорофенол, тербутилазин
Водорасли	Малки зелени водорасли	форат, паратион
	<i>Chlamydomonas</i>	атразин, фенвалерат
	Диатоми	ДДТ, паторан

Бактериите имат силна адаптивност и лесно предизвикват мутации, и заемат основно място в изследването на разграждането на пестицидите. В допълнение към това, съществуват редица бактерии, разграждащи пестицидите, като *Clostridium*, *Escherichia coli*, *Bacillus licheniformis*, *Thiobacillus* и др.

### Механизми на микробно разграждане на пестицидите

Пестицидите в почвата могат да бъдат разградени по различни начини. Традиционните методи включват физическо разграждане, химическо разграждане и физико-химично разграждане, които като цяло, причиняват вторично замърсяване. През последните години микробното разграждане е използвано по-често, защото пестицидите са използвани като основно хранително вещество за микробите, като в крайна сметка се разграждат до някои малки молекули, като CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Този процес е наречен ензимна реакция, която включва това, че съединението най-напред попада в тялото на

микроорганизма по определен начин, а след това, чрез поредица от физиологични и биохимични реакции, под въздействието на различни ензими, най-накрая пестицидът е напълно разграден или разбит до по-малки молекулни съединения, които са нетоксични или имат по-слаба токсичност. Например, бактерията *Pseudomonas* sp. щам ADP, използва атразин (хербицид) като единствен източник на въглерод и са включени три ензима в първите няколко стъпки на разграждането на атразин. Първият ензим е AtzA, който катализира реакцията на хидролизно дехлориране на атразин до нетоксичния хидроксил атразин, и той е ключовият ензим на биологичното разграждане на атразин. Вторият ензим е AtzB, който катализира дехидрохлорирането на хидрокси атразин до получаването на N-изопропил циануров амид. Третият ензим е AtzC, който катализира циануровата киселина и изопропиламина, формиран от N-изопропил циануров амид. Накрая, атразин е разграден до CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>. Тъй като разграждащите ензими често пъти са по-устойчиви към необичайните условия на околната среда, отколкото микробиалните клетки, които могат да продуцират такива ензими, разграждащата ефикасност на ензимите е много по-висока от тази на микроорганизмите, особено за ниски концентрации на пестициди. Следователно, използването на разграждащи ензими за прочистване на околната среда, която е замърсена с пестициди, би било по-ефективният начин. Но, разграждащите ензими могат да бъдат лесно инактивирани от ефекта на почвена адсорбция и за това е трудно да се поддържа разграждащата им активност за дълго време. Също така, слабата подвижност на ензимите в почвата и други фактори, ограничават прилагането на разграждащи ензими на практика.

Пътищата на разграждането включват редица химически процеси, като окисляване, редукция, хидролиза, дехидрогениране, дехалогениране, декарбоксилиране, кондензация, синтез и др. Бактериите могат да превърнат органичните макромолекули в малки нетоксични молекули, чрез което се избягва вторичното замърсяване. Проучванията са показали, че минерализацията е един от главните механизми за понататъшното разграждане на пестицидите и техните междинни продукти.

Целият механизъм на разграждането е разделен на три части. Първо, адсорбция на целта, което се осъществява на повърхността на клетъчната мембрана и е динамичен равновесен процес. Второ, целта влиза в клетката чрез повърхността на клетъчната мембрана, като скоростта на проникване и ефективността са свързани с молекулната

структура на целевата частица. Трето, ксенобиотичната цел бързо провежда ензимна реакция в мембраната.

Минерализацията е общ термин за превръщането на органични съединения в неорганични, под въздействието на почвените микроби. Редица химически пестициди са аналози на природни съединения и някои микроорганизми притежават ензими, с които могат да ги разградят. Те могат да бъдат използвани като източник на микробни хранителни вещества и след това да бъдат разградени от микроорганизмите до неорганични вещества, въглероден диоксид и вода. Минерализацията е един идеален начин за разграждане, защото пестицидите се разграждат изцяло до нетоксични неорганични вещества.

### **Фактори, влияещи върху микробното разграждане на пестицидни остатъци**

Микробното разграждане на пестицидни остатъци е ограничено от редица фактори, които се делят на вътрешни фактори и външни фактори от околната среда, при които ефектът на вътрешните фактори произлиза от структурата на пестицидите и на микроорганизмите.

(1) Разграждането и трансформацията на пестицидите са директно повлияни от микробните видове, метаболитната активност и адаптивността.

Редица експерименти са показали, че реакциите на различните видове микроорганизми или на същия вид, но от различни щамове към един и същ органичен субстрат или токсичен метал, са различни и микроорганизмите са имали силна способност да се адаптират към околната среда. Посредством адаптивните процеси, новите съединения могат да предизвикат микроорганизмите да произведат съответната ензимна система или да създадат нова ензимна система, която да ги разгради.

(2) Ефект от структурата на пестицидите

Собствените характеристики на пестицидите, като тяхното молекулно тегло, пространствена структура, брой и вид заместители, заместени характеристики и местоположението им, оказват влияние върху скоростта и ефективността на микробното разграждане на пестицидите. Като цяло, полимерните съединения са по-слабо биоразградими, в сравнение със съединенията с ниско молекулно тегло. Полимерите и композитните съединения са по-устойчиви на биоразграждане, а тези с по-проста пространствена структура се разграждат много по-лесно. Микробното разграждане на

ризосферата е основният начин за фиторемедиация на почва, замърсена с полициклични ароматни хидрокарбони (РАНs).

Употребата на хербициди се е превърнала в незаменимо средство за селскостопанско производство, което обаче прави все по-очевидни редица проблеми, като заплахата от замърсяването на околната среда и прекомерно съдържание на пестициди в земеделските продукти. След това, замърсените земеделски продукти попадат в човешкото тяло и увреждат човешкото здраве чрез биоаккумуляция в хранителната верига и пр. Повечето съвременни замърсители са синтетично произведени органични вещества, които не съществуват в природата, и те често проявяват силна устойчивост на разграждането от микроорганизми. Въпреки, че някои опасни съединения могат да бъдат разградени бавно в природата, посредством минерализация от природно формираните микробни популации, това все още е ново предизвикателство за микробния свят.

Процесът на микробно разграждане е много бавен и поради широкото използване на синтетични вещества, природните еволюционни процеси на микроорганизмите няма да могат да постигнат микробно разграждане на пестицидите и да удовлетворят нуждите на околната среда и хората. Това би нарушило баланса на екосистемите, поради което е важно и спешно да се намерят методи, които да помогнат на микробната микрофлора да постигне максимално разграждане на пестицидите за сравнително кратко време.

### (3) Фактори от околната среда

Температурата, влажността, солеността, рН, хранене, въглероден диоксид, кислород, концентрация на субстрат, повърхностно активни вещества и пр., могат да повлияят на разграждането. Бактериите или техните ензими се нуждаят от подходяща температура, рН и концентрация на субстрат.

Например, броят на бензолните пръстени в полицикличните ароматни хидрокарбони, има огромно влияние върху микробното разграждане на РАНs. Разграждането на дву- и трицикличните съединения (нафталин, фенантрен, антрацен и др.) които съществуват в околната среда, се нуждаят от кратко време за тяхното минерализиране от микроорганизмите, но РАНs с много пръстени и голямо молекулно тегло са стабилни в околната среда и е трудно да бъдат разградени.



Повърхностно активните вещества (ПАВ) могат да променят разтворимостта на РАНs в почвата, баланса на адсорбция и десорбция и взаимодействието на РАНs и почвените микроорганизми, което по-нататък променя бионаличността на РАНs. Но, поради токсичния ефект на ПАВ върху микроорганизмите или използването на нетоксични ПАВ като матрица за микробен растеж, бионаличността на РАНs може да бъде потисната.

Липсата на хранителни вещества е един важен ограничаващ фактор за микробния растеж и поддържането на популацията. Поддържането на нормално съотношение на С: N: P (въглерод/азот/фосфор) в замърсената околна среда, може стабилно да подпомогне разграждането на РАНs. С цел да се постигне пълно разграждане и да се ускори процеса на почистване, се добавят амоняк и фосфат за да се коригира съотношението С: N: P при биовъзстановяването.

Температурата и влажността са също сред най-важните фактори, които влияят върху растежа и репродукцията на бактериите. Разграждането и минерализацията на веществата в почва или компост от бактерии, при добавяне на нейно повърхностно активно вещество, може да усилят бактериалното усвояване, при подходяща почвена влага.

Понастоящем пестицидите, използвани в земеделието, включват главно органофосфорни, органохлорни, карбамати, пиретроиди, хлорникотинилови инсектициди, различни фунгициди и пр. Редица микроорганизми, разграждащи пестицидите, които включват бактерии, гъби, актиномицети, водорасли и други микробни щамове, могат да бъдат намерени в естествена тиня или почва. В добавка към традиционните физически и химически методи, методът на микробно разграждане може да бъде всеобщо използван за разграждането на пестицидите.

Този метод има висока ефективност, ниска цена и добър разграждащ ефект. Микроорганизмите използват някои вещества в пестицидите като хранителни такива и ги разлагат до малки молекули, посредством минерализация. Ефектът на разграждането е повлиян от редица фактори, като вида на пестицида, вида на микроорганизмите, температурата, влажността, киселинността и състава на въздуха в околната среда.

Целта на това проучване е да се изследват най-подходящите микроорганизми за различните пестициди, най-подходящите методи и среда за тяхното разграждане, които да предоставят удобна справка при бъдещи изследвания.



**Източник:**

Microbial Degradation of Pesticide Residues and an Emphasis on the Degradation of Cypermethrin and 3-phenoxy Benzoic Acid: A Review

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6225238/>

*Други информации в областта на пестицидите и тяхното влияние могат да бъдат намерени на интернет страницата на ЦОРХВ: <http://corhv.government.bg/>*

**Изготвил:**

Д-р Ирена Богоева

нач. отдел ЗРХЗХ, дирекция ОРХВ

**23.07.2020** год.