

Cơ chế trừ cỏ, độc tính và tồn dư của thuốc trừ cỏ trong môi trường

NGUYỄN THANH HÙNG, TRẦN NGỌC CHÂU

Khoa Kỹ thuật - Công nghệ - Môi trường, Trường Đại học An Giang

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

HÀ DANH ĐỨC

Khoa Kỹ thuật - Công nghệ, Trường Đại học Đồng Tháp

Thuốc trừ cỏ đã và đang được sử dụng phổ biến trên thế giới và ở nước ta từ nhiều thập kỷ qua. Các loại thuốc trừ cỏ phổ biến chứa các hoạt chất như 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, propanil, atrazine, glyphosate, butachlor. Những loại hoạt chất này trừ cỏ bằng cách ức chế hay làm thay đổi enzyme thực vật, ức chế quá trình quang hợp và trao đổi chất của thực vật. Hầu hết các loại thuốc trừ cỏ có độc tính cao, một số thành phần trong một số thuốc trừ cỏ là nguyên nhân gây các bệnh lý như ung thư, đột biến và các bệnh nguy hiểm khác. Hiện nay, tồn dư của các loại thuốc trừ cỏ được phát hiện nhiều trên thế giới và ở nước ta. Các hoạt chất này chủ yếu được phát hiện trong nguồn nước và trong đất. Các hoạt chất có nguồn gốc từ thuốc trừ cỏ được phát hiện tồn tại trong môi trường như là butachlor, pretilachlor, acetochlor, atrazine, paraquat, glyphosate. Nghiêm trọng hơn, nồng độ một số hoạt chất có nguồn gốc từ thuốc trừ cỏ đã vượt quy chuẩn cho phép (QCVN 15: 2008/BTNMT), ảnh hưởng đến môi trường sinh thái.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nông nghiệp hiện đại phát triển trong thời gian qua đã thay đổi phương thức canh tác truyền thống và năng suất cây trồng tăng đáng kể. Tuy nhiên, phương thức canh tác nông nghiệp hiện đại sử dụng một lượng lớn phân bón, thuốc bảo vệ thực vật (thuốc diệt côn trùng, cỏ dại...). Sử dụng quá mức thuốc bảo vệ thực vật trong canh tác đang ảnh hưởng đáng kể đến hệ sinh thái và sức khỏe con người bởi dư lượng thuốc bảo vệ thực vật có tiềm năng tích lũy trong đất, nước, cây trồng... Chính vì vậy nghiên cứu thành phần và ảnh hưởng của tồn dư các hợp chất trong thuốc bảo vệ gần đây rất được chú ý. Đặc biệt các hoạt chất như butachlor, pretilachlor, acetochlor, atrazine, paraquat, glyphosate... có trong thuốc trừ cỏ dại gần đây được quan tâm bởi xu hướng sử dụng thuốc trừ cỏ dại trên thế giới ngày càng tăng.

Các hoạt chất của thuốc trừ cỏ tồn dư trong môi trường ảnh hưởng đáng kể đến hệ sinh thái. Cụ thể, các hoạt chất tồn dư tác động lên hệ sinh thái, kết quả làm ảnh hưởng đến đa dạng sinh học, suy giảm hệ vi khuẩn dị dưỡng trong đất (bao gồm cả vi khuẩn khử nitrogren) và nấm. Ngoài ra, một số hoạt chất tồn dư trải qua các quá trình phân hủy hóa học, vật lý và sinh học biến đổi thành các chất trung gian khác gây ảnh hưởng đến hệ sinh thái. Một số hoạt chất trong thuốc trừ cỏ có khả năng tồn tại dài lâu trong môi trường tới hàng chục năm, gây ô nhiễm lâu dài, nhất là nguồn nước.

Cụ thể hơn, theo Hiệp hội Khoa học Thực vật Hoa Kỳ (Weed Science Society of America) dựa vào cơ chế hoạt động thuốc trừ cỏ hiện nay được phân thành 29 loại. Tuy nhiên, các loại thuốc trừ cỏ phổ biến nhất trên thế giới hiện nay bao gồm: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), atrazine, metolachlor, diuron, glyphosate, imazapyr, pendimethalin và paraquat. Theo cơ chế sử dụng thuốc trừ cỏ, thuốc trừ cỏ có thể được sử dụng bằng cách phun trên lá, trên đất, tiếp xúc với toàn thân hoặc một bộ phận cụ thể trên thân, rễ cỏ.

2. CƠ CHẾ TRỪ CỎ VÀ ĐỘC TÍNH CỦA MỘT SỐ LOẠI THUỐC TRỪ CỎ

Mỗi loại thuốc trừ cỏ có thành phần, tính chất và cơ chế diệt trừ cỏ riêng biệt. Thành phần chính trong mỗi loại thuốc trừ cỏ quyết định cơ chế diệt trừ và đồng thời gây độc cho hệ sinh thái nếu tồn tại quá mức trong môi trường. Một số hoạt chất ứng dụng diệt cỏ phổ biến có cơ chế và độc tính riêng biệt, cụ thể

nhiều: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) là hợp chất hữu cơ với công thức hóa học $C_8H_6Cl_2O_3$. Đây là hợp chất phổ biến nhất trong số các hoạt chất sử dụng trừ cỏ. Hợp chất 2,4-D có tính nội hấp, có chọn lọc, trừ cỏ hậu nẩy mầm. Ở thực vật, 2,4-D hoạt động bằng cách duy trì mức độ cao của hormone thực vật auxin, dẫn đến kích thích sự phát triển của thực vật và gây chết thực vật. Ngoài ra, 2,4-D cũng tạo ra ethylene tác nhân làm rụng lá, chết thực vật. 2,4-D dễ dàng được hấp thu qua lá, rễ và vận chuyển đến tất cả các bộ phận của cây. Theo Tổ chức y tế thế giới, 2,4-D xếp vào loại thuốc trừ cỏ nội tiết có độc tính cấp độ II. Nó có thể hấp thu vào cơ thể con người qua đường hô hấp, tiếp xúc qua da hoặc qua đường tiêu hóa. 2,4-D dễ dàng được hấp thu vào cơ thể người từ đường tiêu hóa, da và được bài tiết qua nước tiểu. Nguy hiểm hơn, 2,4-D là tác nhân chính gây ung thư, đột biến, quái thai, độc thần kinh, ức chế miễn dịch, độc tế bào và độc gan.

Propanil ($C_9H_9C_{12}NO$) là hoạt chất trừ cỏ ở giai đoạn hậu nẩy

mầm. Cơ chế hoạt động của propanil là ức chế quá trình quang hợp và cố định CO₂ của trong cỏ dại. Propanil ức chế các phản ứng trong chuỗi dẫn truyền điện tử và chuyển đổi CO₂ thành tiền chất carbohydrate, từ đó kìm hãm sự phát triển của thực vật. Propanil tồn lưu trong nước ảnh hưởng nghiêm trọng đến các loài động vật có xương sống như chim, cá và các loài động vật không xương sống. Propanil gây ngộ độc cấp tính đến sinh vật thủy sinh, ngoài ra chúng còn gây tác động mạnh đến tảo và cả san hô. Đặc chất của chúng gây ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người cũng như các loài động vật như gây tổn hại tế bào gan và thận, hệ thống tuần hoàn và miễn dịch.

Atrazine (C₈H₁₄C₄N₅) là hoạt chất thuộc nhóm triazine, trừ cỏ tiền nảy mầm và hậu nảy mầm. Cơ chế diệt cỏ của atrazine bằng cách kết hợp với protein liên kết plastoquinone trong hệ thống quang hợp. Cơ chế gây chết cỏ dại là do quá trình oxy hóa bị phá hủy, vận chuyển điện tử bị ngưng trệ. Sự phá hủy sự oxy hóa này tăng lên ở cường độ ánh sáng cao. Atrazine là một chất gây ung thư, ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương, hệ sinh sản, hệ miễn dịch và chức năng tim mạch. Khi tiếp xúc với một lượng nhỏ, atrazine gây sung huyết ở tim, phổi, thận, làm giảm huyết áp, co thắt cơ, làm ảnh hưởng tuyến trên thận.

Glyphosate (C₃H₈NO₃P) là hợp chất phosphophlorin, hoạt chất trừ cỏ phổ rộng hấp thu qua thân hoặc hút thẩm nước của thực vật. Glyphosate ức chế sự hình thành một loại enzyme tổng hợp axit shikimic, một loại enzyme tham gia vào quá trình tổng hợp axit amine thơm. Thực vật (cỏ dại) bị tiêu diệt bởi mất khả năng tổng hợp những hợp chất có nhân thơm cần thiết cho sinh trưởng và phát triển. Các nghiên cứu cho thấy, glyphosate không gây độc cấp tính qua đường tiêu hóa, qua da hoặc qua hô hấp, không là tác nhân gây độc gen, không là tác nhân gây độc thần kinh, hoặc gây độc sinh sản, hoặc gây rối loạn nội tiết. Thuốc trừ cỏ chứa hoạt chất glyphosate được gắn nhãn như là hoạt chất không gây ung thư và được sử dụng rải trên thế giới. Tuy nhiên, gần đây có một số nghi ngờ hoạt chất glyphosate có liên quan đến ung thư và một số quốc gia đã cấm nhập khẩu trong đó có Việt Nam.

Butachlor (C₁₇H₂₆C₁NO₂) là thuốc trừ cỏ chọn lọc thuộc nhóm acetanilide được sử dụng cho cả giai đoạn tiền nảy mầm và hậu nảy mầm. Cơ chế diệt cỏ bởi ức chế quá trình quang hợp, tổng hợp protein, tổng hợp RNA và tổng hợp lipid của tế bào lá của cỏ dại. Butachlor ức chế các enzym chịu trách nhiệm cho quá trình vòng hóa geranylgeranyl pyrophosphat và tổng hợp chuỗi dài của axit béo trong thực vật. Butachlor là một chất ô nhiễm

gây ảnh hưởng đến sức khỏe và hệ sinh thái, được xếp vào nhóm có khả năng gây ung thư. Chúng gây ra sự biến đổi bằng cách kích thích tăng sinh khối tế bào, rối loạn chức năng ty thể, phá vỡ nhiễm sắc thể, tổn thương DNA oxy hóa, phá vỡ hệ thống nội tiết. Butachlor là một chất độc thần kinh, làm chậm tăng trưởng ở giun đất. Ngoài ra, butachlor ảnh hưởng đến hệ vi sinh vật đất như hệ enzyme của một số vi sinh vật trong đất.

3. TỒN DƯ CỦA THUỐC TRỪ CỎ TRONG MÔI TRƯỜNG

Thuốc trừ cỏ ngày càng được sử dụng phổ biến trong sản xuất nông nghiệp, lâm nghiệp... Quá trình sử dụng thuốc trừ cỏ lâu dài, quá mức mà không có những giải pháp quản lý, xử lý dễ dẫn đến tích lũy và tồn lưu một số hoạt chất có nguồn gốc từ thuốc trừ cỏ trong môi trường. Đặc biệt phổ biến nhất trong môi trường đất, nước. Ở nước ta, các loại thuốc trừ cỏ được sử dụng rộng rãi từ Bắc tới Nam trong canh tác nông nghiệp là chủ yếu. Vấn đề tồn dư những hoạt chất có nguồn gốc từ thuốc trừ cỏ gần đây cũng đặc biệt được quan tâm trong môi trường đất và nước mặt. Toan et al. (2013) đã công bố rằng, một số hoạt chất bao gồm pretilachlor, endosulfan, butachlor and propanil có nguồn gốc từ thuốc trừ cỏ được phát hiện trong nước mặt, nước uống, đất và trầm tích ở Đồng bằng sông Cửu Long. Trong số này, pretilachlor được phát hiện nhiều nhất trong nước mặt với 68,9% số mẫu có mặt pretilachlor trong tổng số mẫu được khảo sát. Một khảo sát khác ở tỉnh An Giang và Thành phố Cần Thơ cho thấy, các hoạt chất trừ cỏ thông dụng

như butachlor và pretilachlor được phát hiện phổ biến trong nước mặt, nước ngầm và nước uống (Chau et al., 2018). Cụ thể, 55,8% và 71,8% số mẫu có mặt hoạt chất butachlor và pretilachlor trong tổng số mẫu được khảo sát trong đó 50,3% và 63,8% số mẫu có mặt hoạt chất butachlor và pretilachlor vượt quy chuẩn cho phép (QCVN 15: 2008/BTNMT), tương ứng (Chau et al., 2018). Ngoài ra một số hoạt chất có liên quan đến thuốc trừ cỏ như acetochlor, alachlor, ametryn, atrazine, bensulfuron-methyl, butachlor, diuron, flufenacet, naproanilide, prometryn, siduron và tebuthiuron được phát hiện tồn lưu trong nước khi nghiên cứu thực hiện khảo sát ở sông Hồng, Hà Nội, Đà Nẵng, sông Sài Gòn và Thành phố Hồ Chí Minh (Chau et al., 2018). Trong đó với 57% số mẫu có nồng độ atrazine trung bình là 0,01 µg/L (Chau et al., 2018). Một khảo sát khác được thực hiện ở Thanh Hóa và Huế năm 2012 và năm 2013 phát hiện rằng 32 hoạt chất của thuốc trừ cỏ được phát hiện trong các nguồn nước ở các khu trồng trọt và dân cư (Trinh et al., 2017). Hơn thế nữa paraquat được phát hiện trong nước các sông suối ở Mai Châu với nồng độ trung bình là 30,69 µg/L, cao nhất là 134,08 µg/L.

Cũng giống như Việt Nam, tồn dư thuốc trừ cỏ cũng được phát hiện tồn tại trong môi trường ở các vùng lãnh thổ trên thế giới. Theo nghiên cứu của Primel et al., (2007), propanil có mặt trong nước từ canh tác lúa ở Braxin dao động từ 0,1 - 3600 µg/L và sản phẩm phân hủy của propanil là 3,4 dichloroaniline có nồng độ từ 1- 567,5 µg/L. Ngoài ra nghiên cứu cũng cho thấy, chu kỳ bán phân hủy

của propanil từ 12,2 - 18,2 giờ. Một nghiên cứu khác ở Mỹ cho thấy rằng, nhiều loại thuốc trừ cỏ phổ biến như atrazine, cyanazine, simazine, acetochlor, metolachlor và prometon được phát hiện có mặt trong nước ngầm và nước uống, kể cả những vùng không sản xuất nông nghiệp (Barbash et al., 2001). Trong số các loại thuốc trừ cỏ, atrazine được phát hiện phổ biến nhất với 30,1% số mẫu có mặt atrazine trong tổng số mẫu nước ngầm khảo sát, trong đó một số mẫu vượt nồng độ cho phép (Barbash et al., 2001). Hơn thế nữa, nhiều tồn dư thuốc trừ cỏ được phát hiện có mặt ở các nguồn nước khác nhau ở Brazil như sông, suối, ao hồ, bể chứa, thác nước, giếng khoan trong cả mùa khô lẫn mùa mưa. Phổ biến nhất là atrazine, clomazone, haloxyfop-methyl, glyphosate, atrazine và glyphosate (Nayara et al., 2020).

Ngoài ra thuốc trừ cỏ còn được phát hiện có mặt ở một số hệ sinh thái biển. Một khảo sát của Shaw et al., (2010) cho thấy rằng có mặt của dư lượng thuốc trừ cỏ ở rặng san hô Great Barrier Reef ngoài khơi Australia. Nghiên cứu cũng cho thấy, các dư lượng thuốc trừ cỏ như diuron, atrazine, hexazinone có mặt ở một số khu vực gần bờ biển nhưng chưa phát hiện ở vùng xa bờ (Shaw et al. 2010). Hơn thế nữa, các mẫu trầm tích và rong biển ở vịnh Moreton, gần Great Barrier Reef có chứa một số loại thuốc trừ cỏ như atrazine, diuron (Haynes et al. 2000).

Trong đất và trầm tích nước ngọt, tồn dư của thuốc trừ cỏ cũng như sản phẩm trung gian của chúng được phát hiện rộng rãi. Khảo sát sự ô nhiễm thuốc trừ cỏ trong đất ở 11 nước thuộc liên minh châu Âu cho thấy 15 loại hoạt chất của thuốc trừ cỏ có trong đất (Silva et al. 2019). Trong số các loại hoạt chất có nguồn gốc từ thuốc trừ cỏ thì glyphosate và sản phẩm phân hủy trung gian của glyphosate là acid aminomethylphosphonic được phát hiện nhiều hơn cả (Silva et al. 2019). Ở trầm tích nước ngọt, thuốc trừ cỏ được phát hiện ở nhiều nơi như ở Dakota (Hoa Kỳ) với tỷ lệ có mặt và nồng độ khác nhau (McMurry et al. 2016). Trong số các loại thuốc bảo vệ thực vật được khảo sát ở Dakota, glyphosate được phát hiện có mặt nhiều nhất (61%), atrazine (8%) trong số các mẫu trầm tích khảo sát ở các vùng đất ngập nước

(wetlands) ở các đồng bằng lớn phía Bắc của Bắc Mỹ (McMurry et al. 2016).

4. KẾT LUẬN

Thành phần hóa học chủ yếu của các loại thuốc trừ cỏ chủ yếu là các hợp chất hữu cơ kết hợp với gốc chlor, nitơ hay photpho. Cơ chế diệt cỏ chủ yếu từ tác dụng của các hoạt chất gây ức chế các quá trình trao đổi chất, tổng hợp chất dinh dưỡng, quang hợp của cỏ dại. Thuốc trừ cỏ được sử dụng trực tiếp lên cỏ hay qua đất. Chính vì vậy việc sử dụng quá mức và lâu dài thuốc trừ cỏ có tiềm ẩn gây ảnh hưởng đến môi trường đất, nước bối tíc lũy và tồn dư của dư lượng thuốc trừ cỏ. Hoạt chất trong thuốc trừ cỏ được sử dụng tồn dư và các chất trung gian trong quá trình phân hủy các hoạt chất theo thời gian có khả năng tích lũy trong môi trường đất, nước ảnh hưởng đến hệ sinh thái và sức khỏe con người ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Barbash J.E., Thelin G.P., Kolpin D.W., Gilliom R.J. (2001). Major herbicides in ground water: results from the National Water-Quality Assessment. *J Environ Qual*, 30(3): 831-845.
- Chau H.T.C., Kadokami K., Duong H.T., Kong L., Nguyen T.T., Nguyen T.Q., Ito Y. (2018). Occurrence of 1153 organic micropollutants in the aquatic environment of Vietnam. *Environ Sci Pollut Res Int*, 25: 7147-7156.
- Haynes D., Mueller J., Carter S. (2000). Pesticide and Herbicide Residues in Sediments and Seagrasses from the Great Barrier Reef World Heritage Area and Queensland Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 41: 279-287.
- Hue N., Nguyen T.P.M., Nam H., Hoang Tung N. (2018). Paraquat in Surface Water of Some Streams in Mai Chau Province, the Northern Vietnam: Concentrations, Profiles, and Human Risk Assessments. *J Chem*, 2018: 8521012.
- McMurry S.T., Belden J.B., Smith L.M., Morrison S.A., Daniel D.W., Euliss B.R., Euliss N.H., Kensinger B.J., Tangen B.A. (2016). Land use effects on pesticides in sediments of prairie pothole wetlands in North and South Dakota. *Sci Total Environ*, 565: 682-689.
- Nayara L.P., Carlos J.S., Passos M.G.A., Morgado, Denise C.M., Carlos Martin C.I., Eloisa D.C. (2020). Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate by high performance liquid chromatography with fluorescence detection in waters of the Santarém Plateau, Brazilian Amazon. *J Environ Sci Health B*, 55: 794-802.
- Primel E.G., Zanella R., Kruz M.H.S., Goncalves E.F., Martins M.L., Machado S.O., Marchesan E. (2007). Risk assessment of surface water contamination by herbicide residues: monitoring of propanil degradation in irrigated rice field waters using HPLC-UV and confirmation by GC-MS. *J Braz Chem Soc*, 18: 585-589.
- Shaw M., Farnas M.J., Fabricius K., Haynes D., Carter S., Eaglesham G., Mueller J.F. (2010). Monitoring pesticides in the Great Barrier Reef Marine Pollut Bull, 60: 113-122.
- Silva V., Mol H.G.J., Zomer P., Tienstra M., Ritsema C.J., Geissen V. (2019). Pesticide residues in European agricultural soils- A hidden reality unfolded. *Sci Total Environ*, 653: 1532-1545.
- Toan P.V., Sebesvari Z., Bläsing M., Rosendahl I., Renaud F.G. (2013). Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam. *Sci Total Environ*, 452-453: 28-39.
- Trinh H.T., Marcussen H., Hansen H.C.B., Le G.T., Duong H.T., Ta N.T., Nguyen T.Q., Hansen S., Strobel B.W. (2017). Screening of inorganic and organic contaminants in floodwater in paddy fields of Hue and Thanh Hoa in Vietnam. *Environ Sci Pollut Res*, 24: 7348-7358.