

Glifosat

Krejča, Korina

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:539426>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Korina Krejča

GLIFOSAT

Završni rad

Osijek, 2024.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Korina Krejča

GLIFOSAT

Završni rad

Mirela Samardžić

Osijek, 2024.

Naziv sveučilišta: **Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju**

Naziv studija: **Sveučilišni prijediplomski studij Kemija**

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Znanstvena grana: Primijenjena kemija

GLIFOSAT

KORINA KREJČA

Rad je izrađen na: Sveučilištu u Osijeku – Odjel za kemiju

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Sažetak: Glifosat je aktivna tvar mnogih poznatih herbicidnih sredstava. Nakon prve sinteze glifosata, primarna uloga mu je bila vezanje metala. Otkrićem njegovog herbicidnog djelovanja te uvođenjem genetski modificiranih usjeva, postao je jedan od najpoznatijih i najviše korištenih herbicida na svijetu zbog svojeg specifičnog mehanizma djelovanja. Glifosat sprječava sintezu aromatskih aminokiselina što uzrokuje sušenje biljke. Iz tog razloga, širom svijeta upotrebljava se za kontrolu i suzbijanje neželjenog korova na poljoprivrednim ili nepoljoprivrednim površinama. Posljednjih godina, znanstvenici su pridodali pažnju istraživanjima koja proučavaju utjecaj glifosata na okoliš i živa bića. Njegovo negativno djelovanje na zdravlje ljudi i životinja postaje sve izraženije, stoga se u nekim državama upotreba glifosata postupno počinje ograničavati. Alternativno sredstvo za glifosat još nije pronađeno, ali postoji nekoliko različitih agronomskih tehnika koje smanjuju korištenje glifosata.

Ključne riječi : *glifosat, herbicid, šikiminski put, toksičnost.*

Jezik izvornika: hrvatski jezik

Završni rad obuhvaća: 22 stranice, 4 slike, 2 tablice, 19 literaturnih navoda i 0 priloga

Rad prihvaćen: 20.6.2024.

Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:

1. izv. prof. dr. sc. Brunislav Matasović
2. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić
3. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji
4. izv. prof. dr. sc. Marija Jozanović

Rad je pohranjen: Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek

Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

University Name: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry**

Name of study programme: **University Undergraduate study programme in Chemistry**

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

Scientific branch: Applied chemistry

GLYPHOSATE

KORINA KREJČA

The paper was created on: Department of Chemistry

Supervisor: Mirela Samardžić, PhD, associate prof.

Abstract: Glyphosate is the active substance of many known herbicides. After the first synthesis of glyphosate, its primary function was metal binding. Due to its specific mechanism of action, glyphosate became one of the most famous and widely used herbicides after discovery of its herbicidal activity and introduction of genetically modified crops. Glyphosate prevents the synthesis of aromatic amino acids which causes the plant to dry out. For that reason, it is used worldwide for control and repression of unwanted weeds on both agricultural and non-agricultural areas. In the recent years, scientists have paid increased attention to study the effects of glyphosate on environment and living organisms. Some countries are starting to restrict the use of glyphosate due to its negative effects on human and animal health. The alternative to glyphosate has not yet been found, but there are several agronomic techniques which reduce its use.

Keywords: *glyphosate, herbicide, shikimate pathway, toxicity.*

Original language: Croatian language

Thesis includes: 22 pages, 4 figures, 2 tables, 19 references and 0 attachment

Thesis accepted: 20.6.2024.

Reviewers:

1. Brunislav Matasović, PhD, associate prof.
2. Mirela Samardžić, PhD, associate prof.
3. Aleksandar Sečenji, PhD, assoc.
4. Marija Jozanović, PhD, associate prof.

Thesis deposited in: Library of the Department of Chemistry, Ulica Franje Kuhača 20, Osijek
Repository of the Department of Chemistry, Osijek

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KEMIJSKA STRUKTURA GLIFOSATA	2
2.1. Mehanizam djelovanja glifosata	4
3. SINTEZA GLIFOSATA	6
3.1. Alkil esterski put	6
3.2. Put iminodiocetene kiseline	6
4. UPOTREBA	8
4.1. Europa	9
4.1.1. Republika Hrvatska	9
4.2. Amerika	10
4.3. Azija i Oceanija	10
5. TOKSIČNOST GLIFOSATA	11
5.1. Utjecaj glifosata na zdravlje čovjeka	11
5.2. Utjecaj glifosata na životinje	12
5.3. Utjecaj glifosata na biljke	13
5.4. Utjecaj glifosata na tlo	14
5.5. Utjecaj glifosata na vodeni svijet	14
6. METODE ODREĐIVANJA GLIFOSATA	16
7. ALTERNATIVA ZA GLIFOSAT	19
8. ZAKLJUČAK	20
9. LITERATURA	21

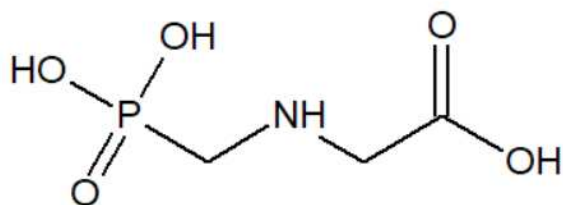
1. UVOD

Glifosat je jedan od najprodavanijih i najpoznatijih poljoprivrednih herbicida. Diljem svijeta koristi se za suzbijanje jednogodišnjih i višegodišnjih, drvenastih, duboko ukorijenjenih korova, odnosno poznat je po svom arboricidnom djelovanju [1]. Glifosat je prvi sintetizirao švicarski kemičar iz farmaceutske tvrtke Cilag, Henri Martin, ali tada nije bio ispitan u svrhu korištenja kao herbicida [2]. Glifosat je sintetiziran kao tvar koja na sebe veže metale (kelator) poput magnezija, kalcija i mangana [3]. Njegovo herbicidno djelovanje otkrio je i testirao John E. Franz iz tvrtke Monsanto (SAD) dvadeset godina kasnije [2]. Tada je uočeno da njegovim vezanjem za mangan dolazi do inhibicije enzima koji kod biljaka i bakterija sudjeluje u sintezi triju esencijalnih aminokiselina. Inhibira enzim odgovoran za stvaranje tirozina, fenilalanina i triptofana. Ovim otkrićem došlo je do razvoja glifosata kao herbicida sa širokim spektrom djelovanja, a time je došlo i do razvoja njegovog marketinga [3]. Glifosat je patentiran 1970. godine od strane tvrtke Monsanto te je 1974. godine tržištu predstavljen prvi herbicid na bazi glifosata (engl. *glyphosate-based herbicides*, GBH) pod imenom Roundup®. Danas se herbicidi na bazi glifosata proizvode diljem svijeta, a stotine njih je komercijalizirano pod različitim imenima [4].

Glifosat, aktivna tvar u mnogim pesticidima, učinkovit je kao sol s raznim kationima, a najčešće su to natrij ili izopropilamin. Upravo je u obliku izopropilaminske soli 1974. godine predstavljen tržištu [1]. Popularnost mu je tada počela rasti, a primarno je namijenjen za kontrolu korova i uklanjanja neželjenih biljnih vrsta oko željezničkih pruga i dalekovoda [3]. Uklanjanjem neželjenih biljaka, pokazao se koristan i u voćnjacima, vrtovima, vinogradima, šumskim nasadima, na livadama te nepoljoprivrednim zemljištima. Glifosat djeluje putem biokemijskog puta koji koristi šikiminsku kiselinu, a samo mali broj zelenih biljaka koristi šikiminsku kiselinu za sintezu aminokiselina. Iz tog razloga se glifosat klasificira u netoksičnu tvar. Međutim, 2005. godine, Organizacija za hranu i poljoprivredu (engl. *Food and Agriculture Organization*, FAO) došla je do spoznaje da glifosat i njegov glavni metabolit aminometilfosfonska kiselina (AMPA) imaju toksični učinak ukoliko se nakupljaju u prehrambenom lancu [1]. Uvođenjem genetski modificiranih (GM) usjeva pod imenom Roundup Ready® otpornih na glifosat, 1990-ih godina, došlo je do dramatičnog rasta upotrebe ovog herbicida. Tada se glifosat počeo koristiti prije i tijekom rasta usjeva te prije i nakon žetve [3]. Eksponencijalnim porastom korištenja glifosata, povećala se i zabrinutost zbog njegovog utjecaja na okoliš i zdravlje ljudi. Posljednjih godina broj istraživanja posljedica upotrebe glifosata i moguće toksičnosti za okoliš raste [4].

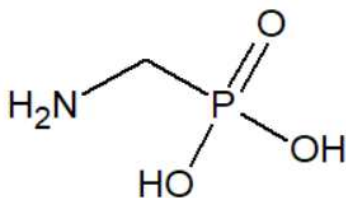
2. KEMIJSKA STRUKTURA GLIFOSATA

N-(fosfonometil)-glicin kemijski je spoj poznatiji pod nazivom glifosat, koji pripada amino kiselinskim pesticidima. Kemijska formula glifosata je $C_3H_8NO_5P$ (Slika 1), a njegova molekulska masa iznosi 169,074 g/mol [1]. U sredini molekule nalazi se bazična amino skupina, na jednom kraju molekule nalazi se kiseli ostatak karboksilne kiseline, a na drugom kraju jedan kiseli ostatak fosfonske kiseline [5]. Molekula glifosata vrlo je mala te sadrži jednu amino skupinu (bazična) i tri hidroksilne skupine (kisele) koje se mogu ionizirati. Pojavljuje se u obliku bijelih kristala bez mirisa, vrlo dobro topljivih u vodi [1, 6]. Ova molekula strukturom nalikuje aminokiselinama ili sekundarnim biljnim spojevima [1]. Pri fiziološkim pH vrijednostima, glifosat se nalazi u anionskom obliku te u tom obliku ima sposobnost vezanja dvovalentnih kationa metala [7].

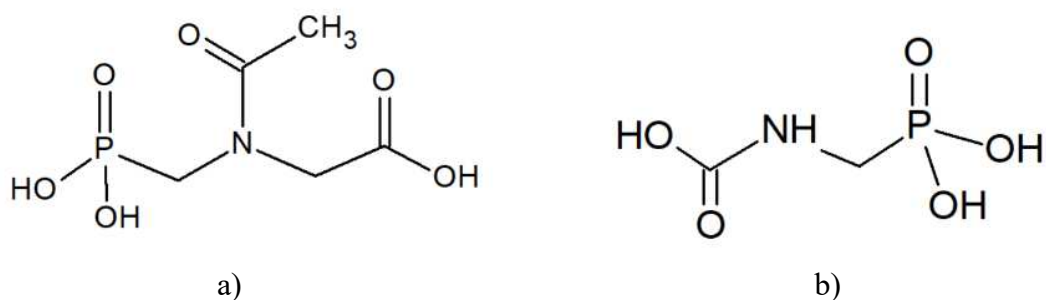


Slika 1. Molekula glifosata [8]

Glavni metabolit glifosata kod životinja i biljaka je AMPA (Slika 2), a ostali metaboliti koji se mogu pojaviti su acetamidometilfosfonska kiselina (N-acetil-AMPA) i N-acetil-(fosfonometil)glicin (N-acetil-glifosat) (Slika 3) [1]. Kao i glifosat, njegovi metaboliti dobro se otapaju u vodi [7].



Slika 2. Molekula AMPA [8]



Slika 3. Metaboliti glifosata: a) *N*-acetil-AMPA, b) *N*-acetil-glifosat [8]

Istraživanja koja su provedena na glinenom tlu u Švedskoj, pokazala su da poluživot glifosata i njegovog glavnog metabolita AMPA iznosi 98 dana pa sve do 151 dan. Istraživanje koje je provedeno na ilovastom tlu u Kini pokazuje da poluživot glifosata i AMPA iznosi 10 dana. Također, prema istraživanjima, glifosat i AMPA stabilni su od 14 mjeseci pa sve do 3 godine u proizvodima životinjskog podrijetla, a *N*-acetil-AMPA stabilan je u uzorcima koji sadrže visoku koncentraciju škroba, vode i proteina najmanje godinu dana te najmanje mjesec dana u uljanim uzorcima [1]. Fizikalno-kemijska i toksikološka svojstva glifosata prikazana su u Tablici 1.

Tablica 1. Fizikalno-kemijska i toksikološka svojstva glifosata (Preuzeto i prilagođeno iz: [9])

Svojstvo	GLIFOSAT
K_{OC} – koeficijent adsorpcije (mL/g tla)	884-50660
p -tlak para pri 25 °C (mPa)	0,0131
p K_a – konstanta ionizacije	2,34
S_w – topljivost u vodi pri 20 °C (mg/L)	10500
DT ₅₀ - vrijeme razgradnje 50 % primijenjene doze u poljskim uvjetima (dan)	6-41
DT ₉₀ - vrijeme razgradnje 90 % primijenjene doze u poljskim uvjetima (dan)	67-386
LD ₅₀ - srednja letalna doza oralno (mg/kg tjelesne težine)	>2000

Osim što se po načinu djelovanja svrstava u idealne herbicide, glifosat ima i specifično ponašanje u tlu. Glifosat se čvrsto veže, odnosno adsorbira na kompleks tla. Na njegovu adsorpciju vrlo malo utječu tip tla, pH vrijednost tla, količina humusa, sadržaj i vrsta prisutnih

koloida. Biljka ne može apsorbirati glifosat kroz korijen iz tla jer je čvrsto vezan za tlo i ne prodire u tekući sustav u tlu. Zahvaljujući njegovom svojstvu adsorpcije, željena kultura može se odmah saditi ili sijati na površinu koja se njime obradila. Međutim, prosječan poluživot njegove razgradnje (DT_{50}) je od 6 do 41 dana, što znači da je njegova postojanost u tlu umjerena (Tablica 1). U tlu se razgrađuje mikrobiološkom aktivnošću [9].

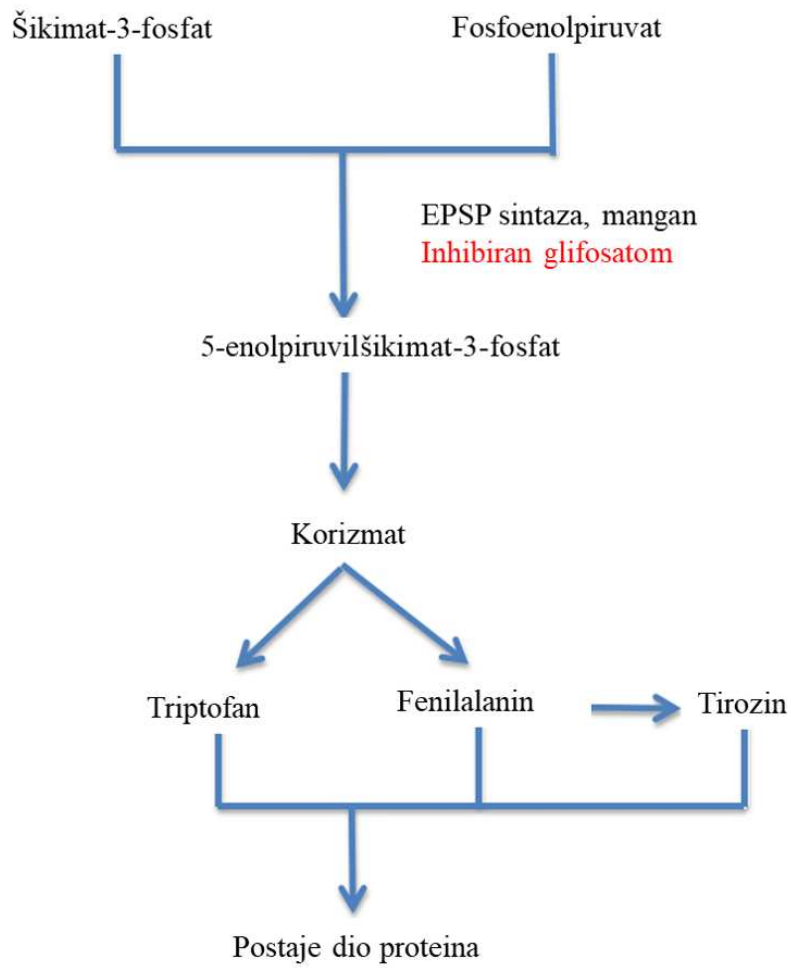
2.1. Mehanizam djelovanja glifosata

Djelovanje glifosata počinje njegovim nanošenjem, odnosno špricanjem na lišće biljaka kroz koje se apsorbira u biljku i unutar biljke uzrokuje štetu. Ovim mehanizmom razlikuje se od insekticida koji ostaju na površini plodova ili lišća bilja te se mogu s njih isprati [1].

Glifosat djeluje na način da inhibira enzim koji je odgovoran za sintezu aromatskih aminokiselina. Unutar biljke, glifosat sprječava odvijanje ključnog koraka u šikiminskom putu, odnosno inhibira enzim 5-enolpiruvilšikimat-3-fosfat sintazu (EPSPS) (Slika 4). EPSPS katalizira reakciju prevođenja fosfoenolpiruvata (PEP) u 5-enolpiruvilšikimat-3-fosfat (EPSP) [5], a blokiranje ovog koraka sprječava sintezu triptofana, fenilalanina i tirozina, esencijalnih aminokiselina potrebnih u gradivnim blokovima proteina. Kako ne dolazi do stvaranja proteina, listovi biljke se suše te dolazi do njezinog propadanja [1]. Kao analog supstrata PEP-a, glifosat inhibira enzim EPSPS tako da se veže na katalitičko mjesto na enzimu umjesto PEP-a i time sprječava stvaranje glavnog intermedijera [5].

Aktivna tvar glifosat pripada neselektivnim herbicidima jer inhibira enzim EPSPS kod svih biljaka višeg reda. Također, ima vrlo širok raspon djelovanja na različite biljne vrste. Jedino glifosat ima svojstvo inhibiranja enzima EPSPS-a što ga čini posebnim i idealnim herbicidom [1].

Šikiminska kiselina, može se pronaći u gljivicama i bakterijama, preteča je aromatskih aminokiselina te zbog toga glifosat pokazuje negativno djelovanje i na ove mikroorganizme [1]. Zanimljivo je da se ovaj metabolički put, put šikiminske kiseline, odvija u bakterijama, gljivama i biljkama, ali ne postoji kod životinja i ljudi. Iz tog razloga, kod organizama višeg reda ne očekuje se izravan negativan utjecaj glifosata. Međutim, mnoga istraživanja dokazuju suprotno i posljedice djelovanja glifosata postaju sve izraženije [5].



Slika 4. Put sinteze aromatskih aminokiselina (Preuzeto i prilagođeno iz: [3])

3. SINTEZA GLIFOSATA

Glifosat se može sintetizirati na mnogo načina. Razlog tome je njegova stabilnost u različitim reakcijskim uvjetima. Iako postoji puno puteva za sintezu glifosata, većina njih nema zadovoljavajući prinos te svojstva za komercijalnu sintezu. Danas, najpogodniji za sintezu glifosata su alkil esterski put i put iminodioctene kiseline (engl. *iminodiacetic acid*, IDA) [6].

3.1. Alkil esterski put

Alkil esterski put najčešće je korišten put sinteze glifosata u Kini. Djelatnici kemijskog postrojenja Alkaloida u Mađarskoj postavili su temelje i prvi patentirali alkil esterski put. U njihovom postupku sinteze glifosata koriste se glicin, dimetilfosfin (engl. *dimethylphosphine*, DMP) i paraformaldehid. Medij odvijanja reakcije nije voda, već organsko otapalo. U prvom koraku se u smjesu trietilamina i paraformaldehida u metanolu dodaje glicin pri čemu nastaje hidrosimetilglicin kao međuprodukt. U sljedećem koraku se u reakcijsku smjesu dodaje DMP pri čemu nastaje fosfonatni ester. Zatim se dodaje koncentrirana klorovodična kiselina kako bi se uklonila hidrosimetilna skupina. Zagrijavanjem reakcijske smjese dolazi do hidrolize fosfonatnog estera za proizvodnju glifosata. Međuprodukti reakcije se ne izdvajaju pa se ova reakcija može odvijati u „jednoj posudi“. Glifosat ili otopina glifosata izolira se iz konačne otopine provođenjem daljnjih reakcija. Poznato je više varijacija ovog puta sinteze pa se u nekim reakcijama umjesto DMP-a dodaje dietil fosfat (engl. *diethylphosphate*, DEP) ili drugo otapalo koje pogoduje uvjetima odvijanja reakcije. Prednost ovog procesa je odvijanje reakcije pri nižoj temperaturi i neutralniji, odnosno stabilniji pH. Napretkom tehnologije procesa, otkriven je način recikliranja i regeneracije metanola i trietilamina te se pokušava pronaći način za regeneraciju klormetana koji nastaje u procesu tijekom hidrolize. Regeneracija klormetana bila bi ekonomski povoljna jer bi se regenerirani klormetan mogao koristiti u nekim drugim procesima, na primjer u proizvodnji organskih silikona [6].

3.2. Put iminodioctene kiseline

Drugi najpoznatiji način dobivanja glifosata je put IDA-e. U ovom procesu sudjeluju hidrokloridna sol IDA-e ($IDA \times HCl$). Fosfometiliranjem hidrokloridne soli IDA-e putem modificirane Mannichove reakcije nastaje N-fosfometiliminodiacetna kiselina (engl. *phosphonomethyliminodiacetic acid*, PMIDA). U ovoj reakciji bi se umjesto IDA-e mogao koristiti glicin te tako odmah dobiti glifosat. Međutim, to bi rezultiralo malim prinosima glifosata jer on podliježe daljnjim reakcijama fosfometiliranja pri čemu nastaje bis-fosfometil glicin. U sintezi PMIDA-e sudjeluju klorovodična kiselina i fosforna kiselina koje se tijekom reakcije dobivaju dodavanjem fosforova triklorida u vodenu otopinu IDA-e. Nastala

PMIDA može se izolirati iz smjese, a oksidacijom se uklanja jedna karboksilna skupina pri čemu nastaje glifosat. Do oksidacije dolazi upotrebom koncentrirane sumporne kiseline, vodikova peroksida, elektrolizom ili kisikom, odnosno zrakom preko katalizatora. Proizvođači glifosata koriste jedan od triju načina za dobivanje IDA-e. IDA se može dobiti iz iminodiacetonitrila (IDAN), dietanolamina (DEA) ili iz kloroctene kiseline [6].

Prvi načina za dobivanje IDA-e je reakcija IDAN-a i kaustične sode, odnosno natrijeva hidroksida. Navedenom reakcijom nastaje dinatrijev iminodiacetat (engl. *disodium iminodiacetate*, DSIDA), a dodatkom klorovodične kiseline u reakcijsku smjesu dobiva se IDA. Drugi način za dobivanje IDA-e je iz DEA-e. DEA u reakciji s kaustičnom sodom preko katalizatora daje DSIDA-u iz koje nastaje IDA hidrolizom ili membranskom dijalizom. Posljednji način sinteze IDA-e je iz kloroctene kiseline. U otopinu amonijaka i kalcijeva hidroksida dodaje se kloroctena kiselina te se zatim dodaje klorovodična kiselina radi neutralizacije i nastanka klorovodične soli IDA-e. Ovaj način sinteze IDA-e se najmanje upotrebljava jer se dobivaju velike količine kalcijeva klorida, a niži prinosi IDA-e [6].

4. UPOTREBA

U godini kada je glifosat komercijaliziran, njegova potrošnja iznosila je oko 3 tisuće tona godišnje. Sljedećih godina došlo je do eksponencijalnog porasta upotrebe glifosata pa je tako 1994. godine njegova godišnja potrošnja iznosila 56 tisuća tona, a 2014. više od 825 tisuća tona. Ovaj eksponencijalni porast ukazuje na njegovu široku upotrebu na globalnoj razini [4]. Primarna uloga ovog popularnog herbicida je kontrola i uništavanje jednogodišnjih ili višegodišnjih zeljastih ili drvenastih korova i nepoželjnih biljaka sa širokim ili uskim listovima. Uklanja duboko ukorijenjene korove u voćnjacima, vinogradima, strništima, vrtovima i ostalim poljoprivrednim ili nepoljoprivrednim površinama te se koristio za uklanjanje neželjenih biljaka pri uređenju okoliša [1, 3].

Najveći „skok u porastu“ korištenja ovog poznatog herbicida dogodio se 1990-ih godina uvođenjem i razvojem GM usjeva. GM usjevi predstavljeni su tržištu pod imenom Roundup ready® s ugrađenom CP4-EPSPS modifikacijom [1, 3] Radi se o usjevima otpornim na djelovanje herbicida Roundup-a® tvrtke Monsanto s aktivnom tvari glifosatom. Osmišljeni su i razvijeni kako bi poljoprivrednicima olakšali kontrolu korova jer Roundup Ready® neće djelovati na GM usjeve, ali će djelovati na rast drugih korova koji rastu uz GM biljke u poljima [10]. Prve GM biljke bile su soja, kukuruz i pamuk, a zatim su razvijene i mnoge druge sjemenke rezistentne na glifosat. Nakon isteka Monsanto-ovog patenta 2000. godine, razvoj usjeva rezistentnih na glifosat nije stao. Sadnja GM usjeva se povećala isto kao i proizvodnja drugih GBH-a, a samim time došlo je do smanjenja cijene takvih herbicida te njihove veće primjene na poljima i općenito u cijelom svijetu. Herbicide na bazi glifosata počele su proizvoditi i druge tvrtke kao što su Bayer, DuPont, Crop Science i mnoge druge. Prema izvješćima, glavni proizvođač glifosata danas je Kina [3].

Uvođenje GM biljaka omogućilo je korištenje glifosata ne samo prije, već i tijekom njihovog rasta. Također, u nekim slučajevima, glifosat se može koristiti neposredno prije i nakon žetve [3]. U razdoblju od 1974. do 2014. godine primijenjeno je 8,5 milijardi kilograma proizvoda čija je aktivna tvar glifosat (Tablica 2). Gledano na globalnoj razini, upotreba glifosata na poljoprivrednim zemljištima iznosi 90 % od kojih se 56 % primjenjuje na GM usjeve. Na nepoljoprivrednim zemljištima upotreba glifosata iznosi 10 %. Od 1996. godine, kada su uvedeni GM usjevi, potrošnja glifosata drastično se povećala, čak 15 puta [11].

Tablica 2. Upotreba glifosata u periodu od 1974. do 2014. godine [11]

Period/godine	Upotreba/10⁶ kg
1974.	3,2
1975. – 1984.	130,5
1985. – 1994.	387,3
1995. – 2004.	1909
2005. – 2014.	6033
Ukupno	8463

4.1. Europa

U Europi, glifosat se obično koristi prije žetve, ali ponekad i poslije. Na području Europe najčešće se uzgajaju zimski usjevi kao što su pšenica, ječam i uljana repica te ljetni usjevi kao što je kukuruz. Vrsta usjeva koja se uzgaja ovisi o klimi i području uzgoja. Najveći proizvođači pšenice su upravo države srednje Europe. Njemačka, Francuska, Poljska i Ujedinjeno Kraljevstvo su zemlje koje uzgajaju više od pola sitnozrnatih žitarica u cijeloj regiji. U Europi još uvijek prevladava obrada tla, a GM usjevi se ne uzgajaju u velikim količinama kao što je slučaj u ostalim regijama. Danas se sve više poljoprivrednika odlučuje za minimalnu obradu tla [11]. Regulatorni problemi utjecali su na uporabu glifosata, stoga je posljednjih nekoliko godina količina upotrijebljenog glifosata oscilirala [3].

4.1.1. Republika Hrvatska

Kao i u ostatku svijeta, herbicidi na bazi glifosata najprodavaniji su herbicidi u Hrvatskoj. U Hrvatskoj je registriran 21 pripravak koji kao aktivnu tvar sadrži glifosat [9]. Sredstva registrirana na popisu Ministarstva poljoprivrede u Hrvatskoj na bazi glifosata su: Ouragan system 4, Oxalis, Cosmic, Glyphogan, Cidokor max, Boom efekt, Cidokor plus, Roundup rapid, Kyleo, Satelite, Chikara duo, Herkules, Glifokor 360 TF, Catamaran 360, Total tf, Roundup biactive, Gallup super 480, Resolva 24h, Barbarian xtra 610, Karda i Glyfoon 480 [1]. U Hrvatskoj je dozvoljeno koristiti pripravke na bazi glifosata u nasadima maslina, agruma, vinove loze, koštičavog, jezgričavog i lupinastog voća. Međutim, glifosat se može početi koristiti tek kada je nasad stariji od 4 godine. Dozvoljen je za suzbijanje korova prije pripreme tla za sjetvu ili sadnju te nakon berbe ili žetve prijašnjih nasada ili usjeva. Također, često se koristi za uređenje travnjaka, okućnica, područja pokraj ceste, staza ili puteva. Njegova

potrošnja i dalje raste s obzirom da još nije otkriven herbicid s boljim svojstvima od glifosata [9].

4.2. Amerika

U Južnoj Americi, najviše obradivih poljoprivrednih zemljišta nalazi se u Argentini i Brazilu. U Južnoj Americi koriste se velike količine glifosata jer se tamo uvelike uzgaja GM soja. U Brazilu se GM soja uzgaja na površini od 37 milijuna hektara, što je gotovo pola obradive površine na cijelom kontinentu. Zbog velikih poljoprivrednih površina, koriste se i velike količine glifosata. Na poljima s GM sojom, biljke se špricaju sredstvima na bazi glifosata i do 5 puta godišnje, uključujući uklanjanje korova prije sjetve, tijekom rasta soje i nakon žetve [11].

Prema dostupnim podacima, od komercijalizacije glifosata pa sve do 2020., u Sjedinjenim Američkim Državama (SAD) potrošeno je više od 1,6 milijardi kilograma glifosata kao aktivne tvari (a.t.) u herbicidima. To je 19 % ukupne potrošnje u svijetu koja iznosi 8,5 milijardi kilograma a.t. [11]. Mnoga istraživanja pokazuju da se glifosat te GM usjevi najviše koriste u SAD-u, Brazilu i Argentini [3].

4.3. Azija i Oceanija

U Aziji i Oceaniji uzgajaju se raznovrsne kulture, a koja će se kultura gdje uzgajati ovisi o klimatskim uvjetima. Primarna kultura je riža, ali poljoprivrednici uzgajaju i pšenicu, kukuruz, palmino ulje i kaučukovac. S obzirom na druge svjetske regije, u Aziji se glifosat puno manje troši. Prema dostupnim podacima, najveće količine glifosata godišnje se potroše u Australiji. U Australiji se godišnje potroši oko 21,1 milijuna kilograma a.t., zatim slijedi Kina s godišnjom potrošnjom od 20,1 milijuna kilograma a.t., Tajland s 15,3 milijuna kilograma a.t., te Indonezija s 9,7 milijuna kilograma a.t.. Najmanje količine glifosata upotrijebe se u Vijetnamu s iznosom od 3,2 milijuna kilograma a.t. i Filipinima s 20,1 kilograma a.t. godišnje. Kulture koje prevladavaju u Australiji su pamuk, žitarice te uljana repica. Upravo se za njihov uzgoj koristi najveća količina glifosata. Također, pamuk koji se uzgaja u jugoistočnoj Australiji je genetski modificiran [11].

Osim GM usjeva, u Australiji je na poljima, u vinogradima ili uz ograde pronađeno 17 vrsta GM korova. GM korov može se pronaći u Južnoj Australiji i Novom Južnom Walesu, a nešto manje u Zapadnoj Australiji. GM kulture počele su se uzgajati nedavno, stoga se GM korov ne pojavljuje među usjevima. Iz tog razloga postavljene su mjere za upotrebu glifosata kako bi se što uspješnije spriječio razvoj GM korova [11].

5. TOKSIČNOST GLIFOSATA

Posljednjih godina sve više istraživanja usmjereno je na utjecaj glifosata na ljude, životinje i njihovu okolinu. Istraživanja dovode do novih spoznaja o njegovim toksičnim učincima koji mogu dovesti do ozbiljnih posljedica za ljudsko zdravlje. Mjera kojom se izražava akutna toksičnost odgovara dozi koja je potrebna da određena tvar bude smrtonosna, odnosno letalna za 50 % testirane populacije (LD₅₀). Europska agencija za sigurnost hrane (engl. *European Food Safety Authority*, EFSA) 2015. godine utvrdila je da LD₅₀ za unos glifosata dermalnim ili oralnim putem iznosi više od 2000 mg/kg tjelesne težine. Dogovorno, 2016. godine, FAO te Svjetska zdravstvena organizacija (engl. *World Health Organization*, WHO) definirali su da LD₅₀ za oralni put iznosi 5600 mg/kg tjelesne težine, a za dermalni put više od 2000 mg/kg tjelesne težine. Također, postoji mjera koja prikazuje iznos letalne koncentracije za 50 % stanovništva (LC₅₀) koja prema FAO-u iznosi više od 5,46 mg/L zraka u razdoblju izloženosti od 4 sata. U SAD-u glifosat je klasificiran u kategoriju IV, što znači da pripada praktički netoksičnim tvarima. Međutim, prema Europskoj agenciji za kemikalije (engl. *European chemicals agency*, ECHA) klasificiran je u tvari iritantne za oči [4].

5.1. Utjecaj glifosata na zdravlje čovjeka

Istraživanjima je potvrđeno da se GBH nalaze u hrani i piću koje ljudi konzumiraju, krvi, vodi, urinu i cjepivima. Dobrovoljnim testiranjem zastupnika u Europskom parlamentu, otkriveno je da se u urinu svih nalazi određena koncentracija glifosata. Najniže razine glifosata, manje od 1 µg/L, zabilježene su u zastupnika Finske, Irske, Velike Britanije i Češke Republike. U navedenom testiranju, najveća količina glifosata u mokraći iznosila je 2,84 µg/L. Veće količine glifosata nalaze se u urinu osoba koje konzumiraju konvencionalnu hranu i kod oboljelih od neke kronične bolesti. Kod osoba koje se hrane organskom hranom većinom su prisutne puno manje koncentracije glifosata u mokraći. Također, prema nekim istraživanjima, glifosat se može nalaziti u mlijeku dojilja [1].

Provedena istraživanja pokazuju da se prisutnost glifosata u organizmu može povezati s problemima gastrointestinalnog sustava te da povećava rizik od nastanka celijakije. Također, ispostavilo se da izloženost glifosatu uzrokuje oksidativni stres i oštećenja jetre. Oštećenja jetre nastaju zbog povećane koncentracije slobodnih radikala kisika. ECHA je objavila izvješće 2017. godine u kojem je navedeno da kod ljudi glifosat nije toksičan za ciljane organe [4]. Do nedavno, smatralo se da šikimatski put ne postoji u organizmu čovjeka, ali otkriveno je da šikimatski put kod ljudi postoji te da sudjeluje u regulaciji crijevnih bakterija koje su važne za imunitet čovjeka [1].

Što se tiče kancerogenosti, 2015. godine Međunarodna agencija za istraživanje raka (engl. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) klasificirala je glifosat u skupinu 2A, što znači da je vjerojatno kancerogen za ljude. Međutim, zbog nedovoljnih dokaza ovaj IARC-ov zaključak kritizirale su znanstvene zajednice. EFSA je 2015. godine istaknula da ne postoji jasna poveznica između raka i glifosata kod ljudi. Godinu kasnije, FAO i WHO zaključili su da glifosat nije kancerogen te da količine glifosata koje se unesu u organizam putem hrane ne utječu na razvoj raka kod ljudi. Isti zaključak je 2017. godine donijela i ECHA. Smatralo se da prisutnost glifosata povećava rizik od ne-Hodgkinovog limfoma, ali prema istraživanjima objavljenim 2020. godine, povezanost između izloženosti glifosati i pojave ne-Hodgkingovog limfoma ne postoji [4].

Osim ljudi koji glifosat u organizam unose u malim količinama putem hrane ili vode, treba obratiti pažnju i na one koji njime rukuju. Ispitivanjem koje se provodilo na tri generacije vodenih puževa, otkriveno je njegovo negativno djelovanje na reprodukciju i razvoj kod treće generacije. Samim time postoji mogućnost da se ove posljedice mogu pojaviti i kod ljudi. Također, poznato je da sredstvo na bazi glifosata, Cidokor, ima citotoksično djelovanje te da oštećuje deoksiribonukleinsku kiselinu (DNK) [1].

FAO je 2016. godine iznijela zaključak da glifosat nema teratogene učinke, odnosno da ne uzrokuje malformacije fetusa. S obzirom da se u znanstvenoj zajednici ne slažu svi s činjenicom da je glifosat toksičan i štetan za zdravlje ljudi i okoliša, potrebno je provesti daljnja istraživanja njegovog utjecaja na ljude. Također, treba obratiti pažnju na djelovanje njegovih metabolita [4].

5.2. Utjecaj glifosata na životinje

Osim što glifosat i njegovi metaboliti pokazuju štetno djelovanje na ljude, pojavljuju se i u organizmima životinja gdje mogu dovesti do negativnih posljedica [12]. Životinje na farmama hrane se biljnim proizvodima poput kukuruza, soje i mnogih drugih, koji se tijekom uzgoja tretiraju glifosatom. Putem hrane, glifosat dospijeva u organizam životinja što kod krava, na primjer, može utjecati na proizvodnju mlijeka [4]. Iz organizma se izlučuje urinom ili izmetom. Prema istraživanjima, u urinu poljoprivrednih životinja nalazi se 30-80 % unesene doze glifosata [12].

Nedavno provedenim istraživanjima, otkrilo se da su kišne gliste promijenile svoje ponašanje zbog prisutnosti ostataka glifosata u tlu. Naime, korištenjem herbicida smanjuje se obrada tla što dovodi do povećanja populacije kišnih glista. Mnoga istraživanja sugeriraju da glifosat utječe na kišne gliste tako što one mijenjaju način kopanja tunela. Promjenom načina kopanja

tunela u tlu dolazi do promjene svojstava tla koja mogu utjecati na rast i razvoj biljaka. Također, dolazi do nakupljanja glifosata u organizam kišne gliste i do promjene njezinih reproduktivnih sposobnosti [4].

Glifosat djeluje i na različite vrste kukaca. Osim što utječe na neke vrste komaraca i lisnih uši, negativan utjecaj pojavljuje se i kod pčela medarica [4]. Eksperimentalno se može dokazati da glifosat ima negativan utjecaj na senzorne i kognitivne sposobnosti mladih pčela medarica, na njihovo asocijativno učenje sakupljanja hrane te dovodi do kašnjenja razvoja legla. Na temelju akutnih testova, glifosat ne pokazuje toksičan učinak na medonosne pčele. Međutim, ovaj neselektivni herbicid neizravno utječe na medonosne pčele. Pčele su oprašivači, što znači da im glifosat smanjuje dostupne resurse za oprašivanje. Također, glifosatom mogu biti kontaminirani nektar i pelud koje pčele sakupljaju pa se glifosat može pronaći u medu. Prema ispitivanjima hrane koju konzumiraju ljudi, glifosat je pronađen u medu na tržnicama te u medu iz košnica u pčelinjacima [13].

Određene količine glifosata ulaze u vodotokove i podzemne vode što utječe na morske organizme. Prema istraživanja, pokazalo se da je glifosat toksičan za ribe i vodozemce. Međutim, treba uzeti u obzir da su u eksperimentalnim ispitivanjima korištene vjerojatno puno veće koncentracije od onih koje su doista prisutne u vodama. Daljnjim istraživanjima utjecaja glifosata na vodeni svijet može se postići detaljniji uvid u stvarno stanje vodenih sustava [4].

5.3. Utjecaj glifosata na biljke

Iako sredstva na bazi glifosata služe za uništavanje neželjenog korova, na kraju je prisutan i u biljnim vrstama koje nisu ciljane. Vrlo često su ostatci glifosata i AMPA prisutni u usjevima koji uopće nisu tretirani ovim herbicidom, već su se tretirali usjevi na susjednom polju. Koncentracija glifosata oscilira u različitim uzorcima usjeva te u različitim vrstama usjeva. Jedno istraživanje pokazalo je da koncentracija u uzorku lišća drveća varira u rasponu od 0,3 do 1000 mg/kg, a lišće je uzorkovano unutar 3 dana od primjene herbicida. Razlog visokim koncentracijama glifosata (1000 mg/kg) u lišću drveća je direktna apsorpcija herbicida u lišće. Do direktne apsorpcije u lišće dolazi tijekom prskanja herbicida iz zraka te se time kontaminiraju ne ciljane biljne vrste [14].

Glifosat može djelovati fitotoksično na biljke. Fitotoksičnim djelovanjem smanjuje se količina hranjivih tvari koje su biljci potrebne za normalan rast i razvoj te se smanjuje biomasa biljke do 50 %. Neka istraživanja ukazuju na smanjenje prinosa i kvalitete usjeva, dok se drugim

istraživanjima nije pronašla poveznica između smanjenja prinosa i hranjivih tvari u biljci s korištenjem glifosata [14].

5.4. Utjecaj glifosata na tlo

Poznato je da se glifosat može dugo zadržavati na poljima koja su njime tretirana. Razlog tome je njegova sposobnost čvrstog vezivanja s neorganskim komponentama tla kao što su aluminij ili željezni oksidi. Kako je njegova primarna primjena bila primjena kao kelator, glifosat se u tlu natječe za adsorpcijska mjesta s fosfatom. Fosfatna gnojiva koja se koriste u poljoprivredi dovode do ponovne mobilizacije glifosata u tlu, odnosno glifosat koji je čvrsto vezan za neku neorgansku komponentu u tlu može se osloboditi te djelovati fitotoksično na biljke i organizme koji su prisutni u tlu. Posebno fitotoksično djelovanje može pokazati u pjeskovitim tlima jer nema toliko veznih mjesta za glifosat [7].

Kako se biljke prskaju glifosatom, kapljice glifosata se s biljaka ispiru padalinama te odlaze u tlo. Glifosat i njegov glavni metabolit, AMPA, većinom su prisutni samo u gornjem sloju tla, oko 1 cm. Zbog stvaranja čvrstih veza s kationima metala, glifosat teško dopijeva u podzemne i površinske vode, ali ima veću pokretljivost u pješćanim ili šljunčanim tlima. Međutim, AMPA se češće može pronaći u podzemnim i površinskim vodama jer je pokretljivija od glifosata u tlu. Glifosat koji dopijeva u površinske vode na kraju se adsorbira na sedimente gdje se zatim razgrađuje [7].

U tlu dolazi do razgradnje glifosata i njegovog glavnog metabolita. Njihova razgradnja, odnosno mineralizacija ovisi o svojstvima tla kao što su pH, sadržaj fosfata, kationa metala ili organskih tvari. Razgradnji glifosata pogoduju visok pH i visok sadržaj fosfata, ali mala koncentracija bakra i željeza [14].

Eksperimentalna istraživanja utjecaja glifosata na mikroorganizme koji žive u tlu većinom se provode u laboratorijskim uvjetima, što znači da se rezultati dobiveni ispitivanjima na polju mogu razlikovati od laboratorijskih. Toksičnost glifosata na različitim područjima varira zbog različitog tipa tla, pH vrijednosti tla, vremenskih uvjeta tijekom uzorkovanja, količine prisutnih organskih tvari, pokrova tla i drugih faktora. Također, različite doze primijenjenog glifosata različito utječu na mikrobnu biomasu i aktivnost [14].

5.5. Utjecaj glifosata na vodeni svijet

Trenutna primarna primjena GBH-a je uništavanje neželjenih biljaka i korova na kopnu. Međutim, određene količine herbicida završe u vodama, odnosno vodenim ekosustavima [17]. Ostatci glifosata i njegovog glavnog metabolita sve se češće detektiraju u vodama. Do

kontaminacije vode većinom dolazi otjecanjem s područja tretiranih pesticidima ili izravnim unošenjem određenih sredstava u vodu u svrhu kontroliranja vodenog korova. Unošenje glifosata u vodu s ciljem kontrole vodenog korova nije dopušteno. Glifosat je prisutan i u slatkovodnim i u morskim ekosustavima [14].

Bitnu ulogu u normalnom funkcioniranju vodenih ekosustava imaju vodene biljke i alge. Vodene biljke stabiliziraju sediment na dnu rijeka i jezera, a samim time utječu i na protok vode te unos i recirkulaciju hranjivih tvari. Također, njihova prisutnost pruža utočište životinjama koje žive u vodi. Osim vodenih biljaka, alge čine temelj hranidbenim lancima u vodenom svijetu. Različita ispitivanja pokazala su da su većinom komercijalne formulacije štetnije za alge i vodene biljke od samog glifosata. Komercijalne formulacije osim glifosata sadrže i druge primjese koji doprinose njegovom herbicidnom djelovanju [17]. Glifosat prisutan u koncentracijama većim od 400 µg/L potencijalno je otrovan za neke vodene vrste [14].

Što se tiče vode koju ljudi konzumiraju, prihvatljiva koncentracija glifosata prisutna u vodi za piće u Europi iznosi manje od 0,1 mg/L. Obrada vode kojom se smanjuje koncentracija glifosata u vodi za piće je skupa, ali postoje određene smjernice za minimalizaciju glifosata u vodi. Pridržavanjem smjernica se rizik od toksičnih učinaka glifosata na vodeni svijet smanjuje [14].

6. METODE ODREĐIVANJA GLIFOSATA

Posljednjih godina, zabrinutost vezana uz upotrebu glifosata raste. Kako bi se svojstva glifosata mogla istraživati, potrebno ga je detektirati u hrani, vodi, tlu ili drugim sustavima, izolirati ga te odrediti njegovu količinu. Detekcija glifosata nije nimalo lagan posao, a razlog tome su njegova fizikalno-kemijska svojstva. Osim fizikalno-kemijskih svojstava, problem mogu predstavljati metode i instrumenti koji će identificirati glifosat i njegove analoge u različitim dijelovima okoliša [16]. Posebno je važno provoditi analize pesticida u hrani, konstantno pratiti koncentraciju pesticida s ciljem očuvanja ljudskog zdravlja [1].

Svojstva glifosata koja predstavljaju problem kod njegove kvantifikacije su velika polarnost molekule, mala molekulska masa, velika topljivost u vodi [1], a slaba topljivost u organskim otapalima, niska hlapljivost, sposobnost vezanja s kationima metala te ionski karakter molekule. Zbog njegovog visokog afiniteta prema kationima metala, glifosat lako stvara komplekse i lako se veže za organske i mineralne čestice koje se nalaze u vodi što otežava detekciju. Također, glifosat je analog glicina, što znači da je vrlo sličan prirodnim aminokiselinama. Njegova sličnost aminokiselinama može dovesti do zamijene s nekom drugom prirodnom komponentom koja se u tom uzorku nalazi te time dodatno otežati samu identifikaciju [16]. Najviše su istražene metode za analizu glifosata u uzorcima iz okoliša, na primjer vodi. Međutim, metode za određivanje glifosata u hrani životinjskog podrijetla su vrlo ograničene jer se radi o složenijim uzorcima različitih fizikalno-kemijskih svojstava koji u sebi često sadrže aktivne tvari dodane tijekom proizvodnje [1].

Jedna od metoda koja se koristi za otkrivanje ostataka glifosata u uzorku je kromatografija. Kromatografijom se razdvajaju komponente smjese te se svaka komponenta može zasebno analizirati. Postoji nekoliko vrsta kromatografija koje se koriste u identifikaciji glifosatnih ostataka, a to su tekućinska kromatografija (engl. *liquid chromatography*, LC) ili tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC), plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) i ionska kromatografija (engl. *ion chromatography*, IC) [16].

Ostatke glifosata nemoguće je izravno odrediti GC-om jer se radi o molekuli visoke polarnosti. Kako bi se pomoću GC-a mogli identificirati ostatci glifosata u uzorku, molekulu glifosata potrebno je derivatizirati. Derivatizacijom se deaktiviraju polarne skupine u molekuli, odnosno polarnost molekule se smanjuje te se poboljšava svojstvo isparavanja. Većinom se svojstvo isparavanja poboljšava procesima esterifikacije i acilacije. Osim što se molekula derivatizira,

prema svojstvima uzoraka biraju se kolone i detektori. Za kolone se obično koriste srednje polarne do nepolarne stacionarne faze. Što se tiče detektora, koriste se detektor s hvatanjem elektrona (engl. *electron capture detector*, ECD), detektor dušika i fosfora (engl. *nitrogen-phosphorus detector*, NPD), plameno-ionizacijski detektor (engl. *flame ionization detector*, FID) i plameno-fotometrijski detektor (engl. *flame photometric detector*, FPD). Najniža granica detekcije (engl. *limit of detection*, LOD), odnosno najmanja koncentracija glifosata koja se može detektirati GC-om u uzorku vode iznosi 0,5 ng/L. LOD u uzorku tla za glifosat iznosi 12 µg/kg. Iako je moguće ostatke glifosata detektirati GC-om, ovaj postupak detekcije se rijetko primjenjuje zbog kompleksnog postupka derivatizacije [17].

Najprikladnija metoda za određivanje glifosata je LC. Radi se o brznoj, ponovljivoj i osjetljivoj metodi koja se provodi u svrhu detektiranja ostataka glifosata u uzorcima vode ili tla. Kao i u GC-u, u ovoj metodi je isto potrebna derivatizacija molekule. Koriste se dvije vrste derivatizacije, a to su predkolonska i postkolonska derivatizacija. Za detekciju glifosata koristi se kombinacija LC-a s UV/vidljivom i fluorescentnom detekcijom te se može kombinirati s fluorescentnim detektorom (engl. *fluorescence detector*, FLD) nakon derivatizacije. Preciznija metoda određivanja ostataka glifosata postiže se derivatiziranjem uzorka prije ulaska u kolonu jer se na taj način može detektirati glifosat prisutan u vrlo malim količinama. LOD predkolonske metode derivatizacije iznosi 0,02 ng/mL u vodi te 0,02 mg/kg u tlu, dok za postkolonsku derivatizaciju iznosi 2,0 ng/mL. Ova metoda ima dva nedostatka, LC zahtjeva derivatizaciju i vrhunsku opremu za njezinu provedbu [16].

Jedna od često korištenih metoda za detekciju ostataka glifosata je HPLC. Kako u glifosatu nisu prisutne kromoforne i fluoroforme skupine, glifosat je potrebno derivatizirati kako bi se njegova prisutnost u uzorku lakše otkrila. Kao i kod LC-a, uzorak se može derivatizirati prije kolone u HPLC-u ili poslije kolone u HPLC-u, a za detekciju se koriste UV detektor i FLD. LOD za uzorke tla iznosi 0,02 mg/kg, a za uzorke vode iznosi 0,02 µg/L. U postkolonskoj derivatizaciji koriste se natrijev hipoklorit te mješavina *o*-ftalaldehida i merkaptoetanol. Smatra se da postkolonska derivatizacija daje preciznije rezultate mjerenja jer se reakcija lakše i bolje kontrolira ako je već prošla kroz kolonu. Iako HPLC metoda daje brze i precizne rezultate za identifikaciju glifosata u uzorku, komplicirana je u praktičnoj primjeni baš zbog predkolonske i postkolonske derivatizacije [17].

Još jedna vrsta LC-a koja se koristi za određivanje glifosata je IC. U ovoj metodi dolazi do privlačenja iona otopljene tvari s nabijenim mjestima vezanim za stacionarnu fazu u koloni. Za određivanje glifosata koristi se kolona za anionsku izmjenu, odnosno u stacionarnoj fazi

zadržavaju se negativno nabijene čestice, a za eluciju se koristi alkalni pufer. Nakon prolaska iona kroz kolonu, IC se kombinira s UV detekcijom, integriranom pulsnom amperometrijskom detekcijom ili potisnutom detekcijom vodljivosti (engl. *suppressing conductivity detection*). Prednosti IC metode su jednostavnost, osjetljivost te kratko vrijeme zadržavanja anorganskih aniona, odnosno odvajanje glifosata od anorganskih aniona poput klorida, nitrata, sulfata i fosfata. Određivanje glifosata ovom metodom mogu otežati sastav i svojstva tla. Na primjer, prisutnost konkurentnih iona, mikroorganizama i organske tvari u tlu te varijacije pH otežavaju detekciju [16].

7. ALTERNATIVA ZA GLIFOSAT

S obzirom da glifosat predstavlja po svojim svojstvima idealni herbicid, vrlo je teško pronaći alternativu za njega, a da bude učinkovita protiv svih biljnih vrsta poput glifosata. Sredstva na bazi glifosata upotrebljavaju se u velikim količinama u cijelom svijetu i u različitim klimatskim područjima, od tropskih klima pa sve do ledenih područja. Također, glifosat se uvelike koristi širom svijeta zbog svoje relativno niske cijene u odnosu na cijenu drugih herbicida koji se nalaze na tržištu. Zbog očuvanja zdravlja ljudi, poželjno je pronaći alternativu za glifosat koja će imati manje štetne učinke na sva živa bića. Danas je poznato nekoliko alternativnih agronomskih tehnika. Međutim, te tehnike primjenjivije su na manjim područjima zbog troškova, ali i zbog tehničkih poteškoća koje mogu nastati. Prije nego glifosat zamijene s novim, manje štetnim industrijski sintetiziranim spojem, poljoprivrednici mogu uvesti nove poljoprivredne tehnike za suzbijanje korova [18].

Herbicidi bazirani na glifosatu nazivaju se još i „kemijsko oranje“ jer zamjenjuju oranje te bilo kakvu obradu tla. Već sada su razvijene tehnike učinkovite u uklanjanju korova bez primjene glifosata ili nekih drugih herbicida. Jedna tehnika koja ne uključuje oranje i upotrebu herbicida je korištenje sijačica posebno dizajniranih za sadnju u nepreorano tlo zbog smanjenja štetnog utjecaja obrade tla na općenito zdravlje tla i organizama koji u tlu žive. Također, jedna od tehnika je minimalna obrada tla koja se još naziva i konzervacijska obrada tla, a uključuje obradu samo na 5-15 cm gornjeg sloja tla. Ovaj reducirani način obrade tla pozitivno utječe na tlo te omogućuje kontrolu neželjenog korova [19].

Što se tiče upotrebe alternative glifosatu u domaćinstvima, za uklanjanje korova poznate su neke prirodne metode. Prirodne metode koje pomažu u uklanjanju korova su plijevljenje, odnosno rezanje zelenih površina, korištenje kuhinjske soli, octa (10 %) ili sredstava od biljnih ekstrakata. Također, prekrivanje tla plahtama, slamom, suhim lišćem ili korom dovodi do manjka svjetlosti koja je biljkama potrebna za rast [18].

8. ZAKLJUČAK

Glifosat je aktivna tvar mnogih herbicida diljem svijeta. Najprodavaniji herbicidi na svijetu su upravo GBH. Prema svojim fizikalno-kemijskim svojstvima radi se o idealnom herbicidu čija je primarna svrha uklanjanje neželjenih biljaka ili korova koji rastu uz usjeve. Eksponencijalni porast godišnje potrošnje glifosata dogodio se 1990-ih godina kada su se pojavili GM usjevi. GM usjevi otporni su na glifosat, stoga su poljoprivrednici počeli koristiti GBH prije sjetve, tijekom rasta i nakon žetve usjeva, ne razmišljajući o mogućim posljedicama. Posljednjih godina se utjecaj glifosata i njegovih metabolita na okoliš i živa bića uvelike istražuje. Sve više istraživanja provodi se radi boljeg razumijevanja njegovog utjecaja na zdravlje ljudi i životinja te postoji li uopće povezanost između glifosata i bolesti koje se javljaju kod ljudi ili životinja. Također, ispituju se kvalitete vode za piće, usjeva i tla. Međutim, većina istraživanja temelji se na ispitivanju samog glifosata ne uzimajući u obzir ostale kemikalije s kojima se on nalazi u komercijalnim sredstvima. Posljedice upotrebe velikih količina GBH-a postaju sve vidljivije, ali potrebno je provesti još istraživanja u budućnosti kako bi se sumnje o njegovoj štetnosti mogle sa sigurnošću potvrditi ili opovrgnuti.

9. LITERATURA

- [1] M. Denžić Lugomer, D. Pavliček, N. Bilandžić, Glifosat - od primjene do životinja i ljudi. *Veterinarska stanica* **2019**, *50*, 211-221.
- [2] S. O. Duke, S. B. Powles, Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest. Manag. Sci.* **2008**, *64*, 319-325.
- [3] M. E. Richmond, Glyphosate: A review of its global use, environmental impact, and potential health effects on humans and other species. *J. Environ. Stud. Sci.* **2018**, *8*, 416-434.
- [4] D. Soares, L. Silva, S. Duarte, A. Pena, A. Pereira, Glyphosate Use, Toxicity and Occurrence in Food. *Foods* **2021**, *10*, 2785.
- [5] A. Székács, B. Darvas, *Forty years with glyphosate. // Herbicides – Properties, Synthesis and Control of Weeds / M. N. Hasaneen. London: InTech, 2012. Str. 247-284.*
- [6] G. M. Dill, R. D. Sammons, P. C. C. Feng, F. Kohn, K. Kretzmer, M. Bleeke, J. L. Honegeer, D. Farmer, D. Wright, E. A. Haupfer, *Glyphosate: discovery, applications and properties. // Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management. / V. K. Nandula. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. Str. 1-35.*
- [7] S. O. Duke, Glyphosate: environmental fate and impact. *Weed Sci.* **2020**, *68*, 201-207.
- [8] Chems sketch. URL: <https://www.acdlabs.com/resources/free-chemistry-software-apps/chemsketch-freeware/> (20.6.2024.)
- [9] Z. Ostojić, D. Brzoja, K. Barić, Status, namjena i potrošnja glifosata u Hrvatskoj i svijetu. *Glasil o biljne zaštite* **2018**, *18*, 531-541.
- [10] Roundup Ready Crops. URL: <https://web.mit.edu/demoscience/Monsanto/about.html> (7.5.2024.)
- [11] H. J. Beckie, K. C. Flower, M. B. Ashworth, Farming without glyphosate? *Plants* **2020**, *9*, 1-15.
- [12] A. H. C. Van Bruggen, M. M. He, K. Shin, V. Mai, K. C. Jeong, M. R. Finckh, J. G. Jr. Morris, Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Sci. Total Environ.* **2018**, *616-617*, 255-268.

- [13] W. M. Farina, M. Sol Balbuena, L. T. Herbert, C. Mengoni Gonalos, D. E. Vazquez, Effects of the Herbicide Glyphosate on Honey Bee Sensory and Cognitive Abilities: Individual Impairments with Implications for the Hive. *Insects* **2019**, *10*, 31635293.
- [14] S. H. Bai, S. M. Ogbourne, Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23*, 18988-19001.
- [15] G. L. Perez, M. S. Vera, L. A. Miranda, *Effects of herbicide glyphosate and glyphosate-based formations on aquatic ecosystem.* // Herbicides and Environment / A. Kortekamp. London: InTech, **2011**, 343-368.
- [16] A. L. Valle, F. C. C. Mello, R. P. Alves-Balvedi, L. P. Rodrigues, L. R. Goulart, Glyphosate detection: methods, needs and challenges. *Environ. Chem. Lett.* **2019**, *17*, 291-317.
- [17] J. Ding, H. Guo, W. Liu, W. Zhang, J. Wang, Current progress on the detection of glyphosate in environmental samples. *J. Sci. Appl.: Biomed.* **2015**, *15*, 88-95.
- [18] V. Torretta, I. A. Katsoyiannis, P. Viotti, E. C. Rada, Critical Review of the Effects of Glyphosate Exposure to the Environment and Humans through the Food Supply Chain. *Sustainability* **2018**, *10*, 950.
- [19] Zemljane staze. URL: https://zemljanestaze.org/wp-content/uploads/2023/05/Alternative_upotrebi_glifosata_u_suzbijanju_korova-1.pdf
(20.6.2024.)