

mł. kpt. inż. **Ariadna KONIUCH**
st. kpt. mgr inż. **Daniel MAŁOZIĘĆ**
Zakład-Laboratorium
Badań Właściwości Pożarowych Materiałów
CNBOP

ZASADY POSTĘPOWANIA PODCZAS PROWADZENIA DZIAŁAŃ RATOWNICZYCH ZE ŚRODKAMI OCHRONY ROŚLIN

Streszczenie

W niniejszym artykule omówiono:

- charakterystykę i podział środków ochrony roślin,
- formę użytkową, krążenie pestycydów w przyrodzie, ich występowanie w środowisku oraz źródła zanieczyszczeń pestycydowych.

Summary

This article contains:

- characteristics and division of pest control products,
- form of use, pesticides' circulation and occurrence in environment and sources of pesticides' pollutants.

Część I – Środki ochrony roślin – wprowadzenie

Niniejszy artykuł jest pierwszym z serii czterech artykułów, których celem jest próba przybliżenia zagadnienia zagrożenia pestycydami środowiska ratownictwa chemicznego. Efektem jest opracowanie wytycznych i koncepcji procedur postępowania dla służb ratowniczych na wypadek kontaktu ze środkami ochrony roślin w czasie działań ratowniczych.

W artykułach tych omówione zostaną następujące problemy z zakresu tematyki związanej ze środkami ochrony roślin: klasyfikacja ze względu na zastosowanie, na budowę chemiczną i właściwości toksyczne; obieg i występowanie pestycydów, ich metabolitów i odpadów w przyrodzie i źródła powstawania (część I); ocena zagrożeń, jakie mogą stwarzać środki

ochrony roślin dla organizmów żywych i dla środowiska naturalnego oraz zasady postępowania z odpadami pestycydowymi (część II), akty prawne wprowadzające uregulowania w zakresie środków ochrony roślin (część III) oraz autorską analizę wypadków i awarii, w których czynnikiem szkodliwym są środki ochrony roślin; potencjalne skutki ich szkodliwego oddziaływania na środowisko; środki ochrony indywidualnej, jakie powinny być zachowane przy kontakcie ze środkami ochrony roślin (część IV).

Niniejsza praca została zainspirowana publikacją prof. dr hab. Przemysława Masztalerza – „Ekologiczne kłamstwa ekowojowników. Rzecz o szkodliwości kłamliwej propagandy ekologicznej”. Jej autor, będący zwolennikiem racjonalnego stosowania środków ochrony roślin, polemizuje z poglądami „ekowojowników” walczących o całkowite wycofanie z użytku takich środków. Aby przyznać rację którejś ze stron, postawione zostało pytanie: czy faktycznie środki ochrony roślin są tak szkodliwe, jak twierdzą „zieloni”? A jeżeli tak, to w jaki sposób należy neutralizować te substancje chemiczne i jak prowadzić działania ratownicze? Należy też zastanowić się, czy strażak-ratownik ma świadomość zagrożeń, jakie mogą nań czyhać w wyniku kontaktu bądź skażenia środkami ochrony roślin.

Powagę i wielkość zagrożenia potęguje duża trwałość pestycydów. Pestycydy wycofane ze stosowania (np. DDT (w Polsce znany jako Azotox), czy PCB) nadal występują w mleku karmiących matek w ilościach przekraczających dopuszczalne normy dla mleka spożywczego, jak również niesione wiatrem pojawiają się na kontynentach, gdzie nie były stosowane.

Trudność i złożoność problemów związanych z tą tematyką jest przyczyną braku własnych wytycznych czy procedur postępowania ratowniczego Państwowej Straży Pożarnej. Czy możliwe jest opracowanie odrębnych procedur, czy też wystarczą już istniejące procedury z zakresu ratownictwa chemicznego?

Wyżej omówiona seria artykułów jest próbą znalezienia koncepcji prowadzenia działań ratowniczych ze środkami ochrony roślin i powinna przyczynić się do podwyższenia kwalifikacji ratowników oraz do wypracowania nowych procedur postępowania ratowniczego.

Charakterystyka środków ochrony roślin

Podstawową, a zarazem pierwotną potrzebą człowieka jest zaspokojenie głodu, stąd zdobywanie pożywienia decydowało o życiu nie tylko jednostek, ale i całych społeczeństw. W miarę rozwoju cywilizacji produkcja pożywienia zastąpiła zbieractwo, polowanie czy

prymitywne uprawy. W czasach nam współczesnych niemal wszystkie zdobycze nauki i techniki zostały wprężnięte do produkcji żywności. Wykorzystanie genetyki w hodowli zwierząt i roślin oraz stymulacja wzrostu środkami chemicznymi przy jednoczesnej mechanizacji pozwalają uzyskać założone cele; produkuje się żywność o nowych właściwościach i w większych ilościach. Ingerencja w środowisko naturalne niesie jednak skutki trudne do przewidzenia; może zlikwidować głód kosztem nieodwracalnego zniszczenia flory i fauny.

Pojęcie **środków ochrony roślin** obejmuje „mieszaniny i substancje przeznaczone do ochrony roślin uprawnych przed organizmami szkodliwymi, niszczenie niepożądanych roślin, regulowanie wzrostu, rozwoju roślin uprawnych oraz poprawy właściwości lub skuteczności substancji lub mieszanin substancji przeznaczonych do wyżej wskazanych celów.”

Pestycydy to bardzo liczna i zróżnicowana grupa związków chemicznych. Pojęcie **pestycyd** pochodzi z języka łacińskiego od słów: *pestis* - morowe powietrze, zaraza oraz *caedo* – niszczyć, zabijam, natomiast *pest* w języku angielskim oznacza - plaga, szkodnik. Można, więc pokusić się o dosłowne tłumaczenie tego terminu jako: środek, substancja do „zwalczania plag”. Jako plagę rozumie się tu organizmy szkodliwe z gospodarczego i zdrowotnego punktu widzenia. Przy tego typu rozważaniu należy wykluczyć ekologiczne spojrzenie na szkodniki, bowiem z punktu widzenia ekologów, w przyrodzie nie istnieją organizmy szkodliwe. Istnienie każdego elementu ekosystemu, nawet wyrządzającego znaczne szkody ekonomiczne, pozwala na zachowanie równowagi w przyrodzie.

„Pestycydy wprowadzono do powszechnego użycia po to, by niszczyć lub unieszkodliwiać organizmy niebezpieczne dla człowieka i wytwarzanych lub używanych przez niego produktów.” Zwalczanie ich (w szerokim rozumieniu) jest celem dziedziny nauki i techniki zwanej ochroną roślin. Zwalczaniem zwierząt będących wektorami (np. szczury, komary malaryczne, muchy) czynników chorobotwórczych u ludzi i zwierząt hodowlanych, a także będących uciążliwymi dla człowieka i zwierząt hodowlanych, zajmuje się higiena sanitarna i weterynaryjna. Największe ilości pestycydów wykorzystywane są w ochronie roślin, wtedy nazywa się je środkami ochrony roślin. Należy pamiętać jednak, że nie są to synonimy. Nie wszystkie pestycydy będą środkami ochrony roślin i odwrotnie. Na ogół mówiąc o pestycydach, ma się na myśli substancje biologicznie czynne preparatu a nie sam preparat handlowy. Środki ochrony roślin oprócz substancji biologicznie czynnej zawierają:

- rozpuszczalniki (np. ksylen, woda) lub nośniki (np. kaolin)
- substancje wspomagające tzw. adiuwanty (łac. *adiuvo* - wspomagać) – zwykle są nimi substancje powierzchniowo czynne, emulgatory, synergetyki itp. dodawane w celu

poprawy właściwości fizykochemicznych cieczy użytkowej i modyfikacji aktywności biologicznej preparatu.

Podział pestycydów

Różnorodność budowy chemicznej i szeroka gama zastosowania pestycydów komplikuje jednoznaczną ich klasyfikację. Głównymi kryteriami, według których można sklasyfikować pestycydy są: kierunek zastosowania oraz budowa chemiczna. Przy klasyfikacji można też stosować inne kryteria jak: toksyczność, trwałość w środowisku, drogi przenikania do organizmu szkodnika i formę użytkową.

Tabela 1

Podział pestycydów w zależności od kierunku zastosowania

ZOOCYDY	Podział w zależności od grupy zwierząt, na które działają	
Środki działające trująco na zwierzęta	insektycydy	owadobójcze
	rodentycydy	gryzoniobójcze
	muluskocydy	mięczakobójcze
	limacydy	zwalczanie ślimaków nagich
	nematocydy	nicieniobójcze
	larwicydy	larwobójcze
	aficydy	mszycobójcze
	owicydy	niszczenie jaj owadów i roztoczy
	akarycydy	niszczenie roztoczy roślinnych
	bakteriocydy	bakteriobójcze
	atraktanty	zwabiające
	repelenty	odstraszające
FUNGICYDY	ochronne(profilaktyczne)	
Środki grzybobójcze i grzybostatyczne	ochronno-wyniszczające	
	wyniszczające	
	terapeutyczne	
<p>Fungicydy ochronne stosowane są przed zakażeniem rośliny. Najczęstszą formą są opryski. Ich profilaktyka polega na działaniu zabójczym, niszczącym lub hamującym rozwój zarodników lub grzybni na powierzchni roślin lub produktów.</p>		
HERBICYDY	Podział w zależności od dróg przenikania do tkanek rośliny	
środki chwastobójcze	dolistne	przenikające przez liście i przemieszczające się w roślinie, lub niszczące zielone części roślin przez bezpośredni kontakt – parzące

	doglebowe	przenikające do chwastów przez korzenie lub niszczące je w okresie kiełkowania
	działające kompleksowo	łączące sposób przenikania do tkanek roślin herbicydów dolistnych i doglebowych
	Podział w zależności od skutków działania	
	defolianty	odlistnianie roślin
	desykanty	wysuszanie roślin
	defloranty	usuwanie nadmiernej ilości kwiatów
Zastępują niektóre zabiegi agrotechniczne. Stosuje się je w uprawach roślin trudnych do odchwaszczania takich jak: zboża, ziemniaki czy buraki. Działają one na chwasty kontaktowo lub układowo. Na ogół nie wywołują ostrych zatruc wśród ludzi i zwierząt.		
Regulatory wzrostu roślin	stymulujące procesy życiowe roślin	
	hamujące procesy życiowe roślin	
Wpływają na: zmiany morfologiczne, zmiany anatomiczne, procesy fizjologiczne, procesy biochemiczne - a szczególnie na fotosyntezę, oddychanie, syntezę enzymów i witamin, podziały komórkowe, przemianę białkową, funkcje aminokwasów, synergetyki nukleotydów. W celu uzyskania konkretnego efektu stymulacji, działania retardacyjnego lub inhibicyjnego (przyspieszenie ukorzenia sadzonek, przyspieszenie dojrzewania owoców, przedłużenie okresu kwitnienia, hamowanie wyrastania pędów, synergetyka źdźbeł, wstrzymywanie wzrostu, lub całkowite zniszczenie rośliny) w odpowiedniej fazie wzrostu stosuje się odpowiednie dawki.		
Atraktanty	środki zwabiające	
Repelenty	środki odstraszające	

Z uwagi na strukturę chemiczną pestycydy dzieli się na nieorganiczne i organiczne. Obecnie pestycydów nieorganicznych używa się niezwykle rzadko. Wśród pestycydów nieorganicznych wyróżnić można:

- insektycydy arsenowe np. zieleń paryska $Cu(CH_3COO)_2 \times Cu_3(AsO_3)_2$,
- insektycydy fluorkowe np. kryolit Na_2AlF_6 ,
- herbicydy nieorganiczne np. boraks $Na_2B_4O_7$,
- fungicydy np. mieszanina Bordeaux $3Cu(OH)_2 \times CuSO_4 \times CaSO_4$.

Pośród pestycydów główne miejsce pod względem produkcji i zastosowania zajmowały do niedawna **insektycydy**. W naszym kraju najpowszechniejsze w użyciu były insektycydy organiczne, wśród których można wyróżnić:

- pestycydy chloroorganiczne np. metoksychlor, lindan,
- pestycydy fosforoorganiczne np. chlorfenwinfos, fenitroton, malation,
- karbaminiany np. karbaryl.

Insektycydy chloroorganiczne są węglowodorami chlorowanymi. Stosowane są do niszczenia insektów u ludzi i zwierząt, niszczenia owadów w uprawach rolnych, leśnych,

a także do niszczenia owadów w budynkach. Węglowodory te należą do związków persystentnych tj. związków bardzo trwałych. Trudno ulegają rozkładowi pod wpływem warunków atmosferycznych i biochemicznych. W żywych organizmach także prawie nie ulegają rozkładowi. Dobrze obrazującym przykładem długości czasów rozkładu jest DDT (Azotox), który w wodzie ulega rozkładowi po ponad roku, a w glebie po 10 latach.

Insektycydy chloroorganiczne różnią się między sobą znacznie budową, jak i zawartością chloru. Konsekwencją odmiennej struktury są różnice pomiędzy właściwościami toksycznymi, fizycznymi i chemicznymi. Związki te nie przenikają do wnętrza roślin, nie są też dla nich szkodliwe. W odniesieniu do działania na owady, środki te zaliczane są do trucizn kontaktowych, mimo iż działają toksycznie na ich drogi oddechowe i przewód pokarmowy.

Insektycydy fosforoorganiczne to podstawowa grupa związków stosowanych do ochrony roślin. Obejmują wszystkie połączenia organiczne zawierające fosfor. Są stosowane w uprawach roślin przemysłowych, sadownictwie i warzywnictwie. Działają owadobójczo, dlatego niektóre z nich stosowane są w różnorodnych akcjach sanitarnych. Z reguły mają one strukturę estrową. Stosunkowo łatwo ulegają rozkładowi na powierzchni rośliny, w jej wnętrzu oraz w glebie. Eliminacja szkodników następuje m.in. poprzez uszkodzenie układu pokarmowego lub porażenie układu oddechowego owada.

Pochodne kwasu karbaminowego (uretany) to estry kwasu karbaminowego. Wykazują one małą toksyczność. Szybko ulegają rozkładowi w glebie, tworząc przy tym mało toksyczne produkty rozkładu. Dzięki temu wypierają z użycia insektycydy persyentne.

Poza insektycydami bardzo ważne miejsce wśród pestycydów organicznych zajmują **herbicydy** (związki niszczące chwasty roślinne), wśród nich można wyróżnić:

- pochodne kwasów fenoksykarboksylowych np. 2,4-D, MCPA, dokamba,
- pochodne triazynowe np. atyzyna, symazyna,
- pochodne diazyny np. chloridazon.

Pochodne kwasów fenoksykarboksylowych – wśród herbicydów to związki najbardziej rozpowszechnione w rolnictwie. MCPA i 2,4-D stanowią średnio połowę wszystkich stosowanych herbicydów, a ich znaczenie w niszczeniu chwastów można porównać ze znaczeniem Azotox (DDT) w zwalczaniu owadów. Środki te najczęściej stosuje się przy uprawach zbóż, do niszczenia chwastów dwuliściennych.

Pochodne triazynowe charakteryzują się dużą toksycznością w stosunku do roślin jedno- i dwuliściennych. Mają dużą trwałość w glebie. Stosowane są w uprawach m.in. ziemniaków, zbóż i kukurydzy.

Forma użytkowa pestycydów

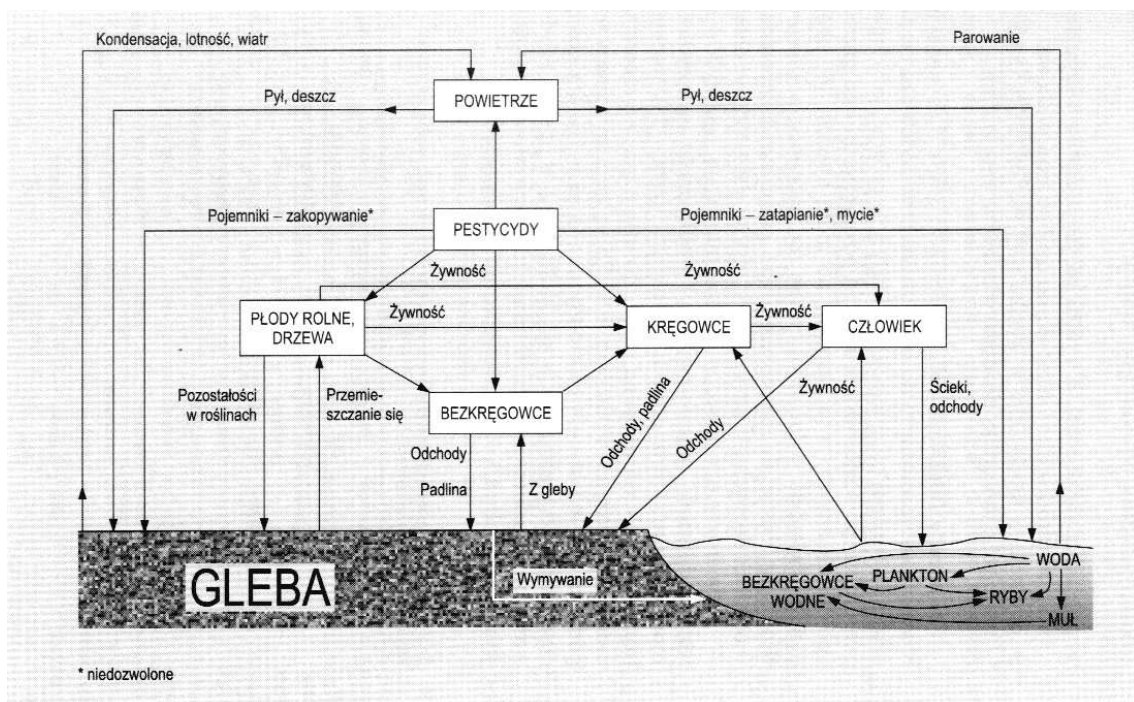
Formą użytkową pestycydów są preparaty pestycydowe, ich najważniejszymi składnikami są:

- substancje aktywne, które decydują o mechanizmie i toksyczności,
- synergetyki - substancje potęgujące działanie pestycydów,
- bufory - substancje utrzymujące stałe pH,
- aktywatory,
- absorbenty, wypełniacze obojętne.

Preparaty te mogą mieć bardzo zróżnicowaną formę, np. proszków (bezpośrednie opylanie roślin lub zaprawianie nasion, sporządzanie zawiesin i roztworów wodnych), roztworów (emulgowanie i aerzolowanie).

Krażenie pestycydów w przyrodzie

Pestycydy przemieszczają się pomiędzy elementami środowiska, podlegając jednocześnie różnym przemianom. Mogą one wnikać do gleby, wody, powietrza, do produktów spożywczych i pasz w swej pierwotnej postaci lub jako produkty rozpadu. Wówczas stanowią zagrożenie dla ludzi i zwierząt. Pestycydy przemieszczane przez wiatr z miejsc zabiegów na tereny przylegające, gdzie mogą być szkodliwe.



Ryc. 1 Obieg pestycydów w przyrodzie

Źródło: Biziuk M.(red.), Pestycydy – występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, Wydawnictwa Naukowo-

Pestycydy rozprzestrzeniają się podczas oprysku roślin lub parowania. Ruchy mas **powietrza**, które występują podczas oprysku mogą doprowadzić do utraty kontroli nad szkodnikami. Może to doprowadzić do stworzenia zagrożenia ludzi i zwierząt znajdujących się w pobliżu obszarów rolnych.

Pestycydy docierają do roślin w wyniku bezpośredniego oprysku oraz poprzez **system korzeniowy**. Aby działanie zastosowanego środka było efektywne, stężenie pestycydów w roślinach bezpośrednio po zastosowaniu musi być wystarczająco duże. W praktyce stosuje się znacznie większe ilości preparatu, ponieważ w miarę wzrostu rośliny działanie temperatury, wilgoci, promieniowania słonecznego i innych czynników może spowodować ich rozkład. Kumulacja pestycydów w roślinach zależy od gatunku rośliny, rodzaju pestycydu, jego dawki i sposobu użycia.

Warunkiem niezbędnym do przemieszczania się pestycydów z gleby do roślin jest ich trwałość. Wynika to z faktu, iż około 50% środków użytych do spryskiwania opada na powierzchnię gleby. Ich trwałość, zatem i transport zależy od struktury chemicznej związku, rodzaju preparatu, rodzaju gleby, warunków atmosferycznych, nawodnienia, rodzaju uprawy, mikroorganizmów znajdujących się w glebie oraz od temperatury i pH w niej panujących.

Źródłem pestycydów w **wodach rzek i jezior** są zanieczyszczenia powstające w glebach uprawnych po opadach atmosferycznych. Wody powierzchniowe są źródłem wody pitnej dla wielu skupisk ludzkich, co może stwarzać – w przypadku ich zanieczyszczenia pestycydami - zagrożenie zatrucia.

Najczęstszymi źródłami zanieczyszczeń **żywności** są: bezpośrednie spryskanie produktu w przypadku warzyw i owoców, stosowanie pestycydu w celu zapobiegania strat żywności podczas magazynowania i transportu żywności, zatrzymywanie pestycydu przez tkanki tłuszczowe produktów mięsnych.

W środowisku występują pestycydy zarówno stosowane obecnie jak i te stosowane dawniej. Pestycydy, które wyszły z użycia charakteryzują się dużą trwałością, są to przede wszystkim związki chloroorganiczne. Pojawiają się one obecnie w wyniku redystrybucji tworząc tło środowiskowe. Znajdują się praktycznie we wszystkich elementach środowiska lub powstają w środowisku w wyniku niepożądanych procesów chemicznych występując okresowo w ilościach znaczących. Nieco inaczej przedstawia się sprawa pestycydów stosowanych obecnie. Ich trwałość w środowisku, w porównaniu ze związkami stosowanymi poprzednio, jest mniejsza, zaś ich polarność na ogół jest większa. Związki polarne są lepiej rozpuszczalne, a więc szybciej przenikają do wód gruntowych i powierzchniowych. Ich obecność można

w krótszym czasie od momentu zastosowania stwierdzić środowisku. Pestycydy niepolarne gromadzą się w osadach dennych lub zawiesinach, gdzie są długo obecne. Badania wykazały wyraźne różnice pomiędzy mechanizmem transportu pestycydów chloroorganicznych (stosowanych dawniej) i triazynowych (stosowanych obecnie) zawartych w wodzie. Związki pestycydów grupy S-chlorotriazyn, szczególnie atrazyna i symazyna, w 99,5% są rozpuszczalne w wodzie. Pestycydy chloroorganiczne aż w 30-60% całego ładunku transportowego pestycydów wodą znajdują się w postaci zaadsorbowanej na cząstkach stałych. W tabeli poniżej przedstawiono wybrane pestycydy zestawione pod względem rozpuszczalności.

Tabela 2

Rozpuszczalność wybranych pestycydów w wodzie w 25°C

Pestycyd	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C [mg/l]	Pestycyd	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C [mg/l]
2,4-D	890	Fenitroton	30
Alachlor	240	Fenuron	3850
Aldikarb	6000	Heptachlor	0,056
Aldryna	0,027	HCH	0,005
Atrazyna	33	Linuron	75
Butachlor	23	Malation	130
Chloran	0,06	MCPA	5
Chlorobromuron	35	Metoksychlor	0,1
Chlorpyrifos	0,4	Metyloparation	60
Cyjanazyna	170	Metolachlor	530
Cyprometryna	0,004	Mireks	$7 \cdot 10^{-5}$
DDD	0,02	Monolinuron	735
DDT	0,0055	Paration (etylo)	24
DDE	0,1	Pentachlorofenol	11÷14
Dichlorfos	10000	Permetryna	0,006
Dieldryna	0,2	Propazyna	8,6
Dinoseb	52	Symazyna	6,2
Diuron	42	Toksafen	3
Endryna	0,23	Zineb	65

Źródło: Biziuk M.(red.), Pestycydy – występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001 r., s. 37

Źródła zanieczyszczeń pestycydowych

Zanieczyszczenia pestycydowe należą do grupy zanieczyszczeń pochodzących ze źródeł obszarowych. Do najczęstszych źródeł tego typu zanieczyszczeń należą:

- tereny rolnicze,

- tereny pozarolnicze, na których niszczy się zbędną roślinność tj. szlaki komunikacyjne i cmentarze, zbiorniki wodne, gdzie zwalczą się rośliny wodne i owady,
- opady atmosferyczne.

Poza źródłami obszarowymi zanieczyszczeń pestycydami wyróżnić także można źródła punktowe:

- źle zlokalizowane lub nieszczelne mogilniki,
- ścieki z celulozowni,
- ścieki miejskie,
- ścieki i osady z produkcji pestycydów,
- ścieki powstające podczas mycia sprzętu mechanicznego stosowanego w czasie zabiegów ochrony roślin,
- ścieki powstałe przy konserwacji drewna,
- zakonserwowane drewno,
- ścieki pestycydów z zakładów stosujących pestycydy.

Rzadziej występują wtórne zanieczyszczenia pestycydami, do których dochodzi w wyniku:

- procesów życiowych organizmów żyjących w glebach i wodach, które prowadzą do biotransformacji pestycydów oraz powstania ich uciążliwych metabolitów,
- uwalniania pestycydów z osadów dennych oraz rzadziej zawiesin będących magazynem tych osadów.

Pestycydy mogą powstać, jak już wcześniej wspomniano, w wyniku niepożądanych procesów chemicznych przy produkcji innych związków. Klasycznym przykładem jest heksachlorobenzen (HCB), którego ilość oznaczana w środowisku jest znacznie większa niż wynikałoby to z wielkości produkcji. Tworzenie się HCB zostało zauważone podczas wysokotemperaturowego spalania materiałów zawierających chlor. W procesie tym mogą powstać także toksyczne pestycydy np. chlorofenole, które powstają także podczas chlorowania ścieków lub wody pitnej.

Szczególne zagrożenie dla środowiska stanowi zanieczyszczenie pestycydami z mogilników. Liczbę mogilników na terenie Polski szacuje się na około 340, przy czym najwięcej jest ich w okolicach Kielc. Najzasobniejsze mogilniki znajdują się w województwie lubuskim (okolice Gorzowa Wielkopolskiego, 450 t) oraz wielkopolskim (okolice Poznania, 660 t). Zagrożenie środowiska zwiększa w wielu przypadkach:

- nieprawidłowa lokalizacja np. w pobliżu zbiorników wód powierzchniowych i podziemnych,

- niewłaściwe zamknięcie wypełnionych zbiorników,
- usterki budowlane,
- niedostateczne zabezpieczenie przed dostępem osób nieupoważnionych.

Omawiając skażenia pestycydami nie należy również zapominać o kataklizmach przyrodniczych tj. powodziach na dużą skalę, czy awariach w fabrykach. W wyniku tego typu zdarzeń losowych może dojść do zanieczyszczenia m.in. przez wymywanie z powierzchni pól, z mogilników, ścieków i przez desorpcję pestycydów z osadów dennych. Znamienną stała się już awaria w 1976 roku w Seveso, gdzie w fabryce produkującej heksachlorofen i kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy został uwolniony do atmosfery toksyczny związek 3,4,7,8-tetrachloro- dibenzoparadioksyny, wyniku czego duży teren wokół fabryki uległ skażeniu i wiele zwierząt padło. Katastrofa ta przyczyniła się do wydania dwóch dyrektyw europejskich dotyczących ochrony środowiska - SEVESO I i SEVESO II. Do chwili obecnej dyrektywy te stały się częścią prawa ochrony środowiska obowiązującego w różnych krajach Europy, także w Polsce.

Występowanie pestycydów w środowisku

Pestycydy, z uwagi na długi okres półtrwania w środowisku oraz powszechność stosowania, można spotkać we wszystkich elementach środowiska. Rodzaje występujących w środowisku pestycydów zależą m.in. od:

- celu, w jakim je zastosowano,
- pogody,
- szybkości biodegradacji,
- możliwości przemieszczania się między różnymi elementami środowiska.

Należy zdawać sobie również sprawę z faktu, iż nawet dawno stosowane pestycydy występują wciąż w środowisku jako depozyty w osadach, glebach i organizmach żywych, z których mogą przechodzić do wody i powietrza. Okres biokumulacji pestycydów jest szczególnie długi w przypadku ich kumulacji w tkance tłuszczowej, gdyż usunięcie ich z tej tkanki jest niezwykle trudne. Jednym z ważnych problemów jest również transport pestycydów wraz z prądami powietrza z obszarów, gdzie są stosowane, do miejsc, gdzie ich stosowanie jest zakazane.

Powietrze

Transport atmosferyczny to istotny sposób zanieczyszczenia środowiska. Przyjmuje się, iż emisja pestycydów do atmosfery następuje na dwa sposoby: bezpośredni i pośredni w wyniku:

- znoszenia rozpylonego preparatu pestycydowego prądem powietrza,
- przenoszenia preparatu zaadsorbowanego na cząsteczki pyłu,
- parowania z powierzchni pól rolnych i gleby,
- odparowywania z wody,
- procesów produkcyjnych i tworzenia formy użytkowej pestycydów,
- procesów utylizacji pestycydów.

Najważniejszym z powyżej wymienionych czynników jest przenoszenie pestycydów w trakcie rozpylania preparatu pestycydowego.

W wielu krajach uprzemysłowionych takich jak Kanada, czy Stany Zjednoczone zakazano stosowania urządzeń dyspergujących (np. w przypadku polichlorowanych bifenyli) lub nakazano znaczne ograniczenie ich użycia (np. w przypadku insektycydów). Mimo tych zakazów, transport atmosferyczny pozostał wciąż głównym czynnikiem zanieczyszczenia Wielkich Jezior w Ameryce Północnej. Literatura podaje, iż ponad 75% ładunku toksycznych substancji organicznych znajdujących się w wodach Wielkich Jezior pochodzi z powietrza. Dotyczy to m.in. DDT, lindanu i chloranu, których nie stosuje się w Ameryce Północnej i Europie od kilkudziesięciu lat, a mimo to wraz z prądami powietrza z Afryki i Azji docierają tam wciąż nowe ich ilości. W klimacie tropikalnym związki te ulegają odparowaniu (destylacja frakcjonowana), a opadają w chłodniejszych regionach świata (zimna kondensacja).

Z pomiarów i obliczeń wynika, iż około 90% chloroorganicznych pestycydów i związków pochodnych jak PCB (polichlorowane bifenyly) znajduje się w atmosferze w stanie gazowym. Zakłada się także, że spośród stosowanych środków ochrony roślin do miejsca przeznaczenia dociera jedynie 1÷3% pestycydów, zaś pozostała ich część jest zbędnym i niebezpiecznym „balastem”, który jest kumulowany i transportowany do gleby, atmosfery oraz wód powierzchniowych i gruntowych. Badania prowadzone w 1992 roku w Japonii wykazały obecność w powietrzu niemal wszystkich tych pestycydów, które występowały w wodzie deszczowej. Podczas badań wody z opadów atmosferycznych nie wykryto natomiast pestycydów trudno lotnych, mimo iż część z nich była obecna w powietrzu. Pestycydy trudno lotne zawarte w powietrzu mają formę stałą i większość z nich słabo rozpuszcza się w wodzie. Obecność pestycydów w atmosferze zależy od następujących czynników:

- rozpuszczalności w wodzie,

- prężności par,
- stałej Henry'ego,
- zdolności rozpadu pod wpływem światła słonecznego,
- formy użytkowej preparatu,
- pory roku (największa jest w okresie stosowania pestycydów tzn. od kwietnia do lipca).

Poza bezpośrednim rozpylaniem pestycydy dostają się do atmosfery parując z powierzchni gleby lub roślin, przy czym odparowywanie pestycydów z powierzchni liści jest na ogół większe niż z gleby. Podział pestycydów między fazę gazową i zawieszane cząsteczki stałe zależy przede wszystkim od prężności par fazy ciekłej w modelu absorpcyjnym. W przypadku, gdy średnica kropeł rozpylonego roztworu nie przekracza 10 μ m, pestycyd będzie transportowany wraz z prądami powietrza, nawet w przypadku ich małej prędkości, na znaczne odległości (kilka kilometrów od miejsca stosowania). Wraz z pestycydami przemieszczają się także inne zanieczyszczenia powietrza jak: tlenki azotu (NO_x), tlenki siarki (SO₂, SO₃) i ozon (O₃).

Przemiany fotochemiczne pestycydów w atmosferze zachodzą w wyniku:

- fotolizy (rozpad pod wpływem światła),
- reakcji z rodnikami hydroksylowymi,
- reakcji z rodnikami azotanowymi,
- reakcji z rodnikami ozonowymi.

Szwedzcy uczeni udowodnili, że z atmosfery do Morza Bałtyckiego dostaje się taki sam ładunek PCB (polichlorowane bifenyle) jak niesiony przez wody rzek. W przypadku pestycydów opad atmosferyczny jest 5÷7 razy większy niż ładunek doprowadzany rzekami.

Wody

Pestycydy to jedno z najczęściej spotykanych źródeł zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i gruntowych. Największe ich stężenia odnotowuje się w okresie wykonywania zabiegów agrochemicznych i spływu wód roztopowych. Znaczącą drogą transportu pestycydów są opady atmosferyczne, które powodują zanieczyszczenie zbiorników wodnych nie znajdujących się w pobliżu terenów agralnych. Wiele badań potwierdziło obecność pestycydów w:

- wodach powierzchniowych,
- wodach gruntowych - dostają się do nich tylko pestycydy najtrwalsze i o największej ruchliwości,
- wodach do picia - zwłaszcza tych ze studni zlokalizowanych na terenach rolniczych,

- wodach deszczowych,
- wodach oraz w lodzie z terenów podbiegunowych.

W latach 1983-1988 przeprowadzone zostały przez Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu badania zanieczyszczeń pestycydowych wód jeziora Miedwie. Przeprowadzono ponad 1 tysiąc analiz na obecność 58 związków. Najczęściej wykrywanymi pestycydami były: lindan, α -HCH, β -HCH, cypermetryna i permetryna.

Cechy pestycydów, zwiększające ryzyko ich przejścia do wód podziemnych:

- rozpuszczalność w wodzie większa niż 30 mg/l,
- współczynnik podziału gleba/woda $K_{gw} < 5$ (normalnie mniejszy niż 2),
- K_{oc} (K_{gw} podzielony przez zawartość węgla organicznego w glebie) nie większy niż 300,
- czas rozkładu w wyniku hydrolizy dłuższy niż 6 miesięcy,
- czas półrozpadu w wyniku fotolizy dłuższy niż 3 dni,
- czas półtrwania w glebie dłuższy niż 3 tygodnie.

Badania Instytutu Ochrony Roślin udokumentowały obecność w wodach studziennych na terenach agralnych województw mazowieckiego i wielkopolskiego najczęściej atazyny i symazyny, a ponadto 2,4-D i MCPA, stężenia wykrytych związków zawierały się pomiędzy 0,2 i 11 μ l. Głównym zagrożeniem wód powierzchniowych i gruntowych są herbicydy, szczególnie S-triazyny, a także chlorofenole.

Osady dennie i gleba

Pestycydy dostają się do gleby wyniku świadomej działalności człowieka. Na skutek ich wymywania z łąk i pól uprawnych dostają się do zbiorników wodnych, w których następuje ich kumulacja w osadach dennych i organizmach żywych. Wzbogacanie się osadów dennych oraz fauny i flory wodnej w pestycydy powoduje obniżenie poziomu zanieczyszczeń wód. Należy pamiętać o tym, iż zgromadzone w sorbentach, biosorbentach i osadach dennych mikrozanieczyszczenia mogą być uwalniane w wyniku przemian zachodzących w środowisku wodnym, a to spowoduje wtórne zanieczyszczenie. Czynniki zwiększające zagrożenie uwolnienia się pestycydów to:

- zjawiska chemiczne i biochemiczne zachodzące w osadach dennych,
- zmiany składu wody prowadzące do zwiększenia rozpuszczalności zdeponowanych pestycydów,
- wzrost turbulencji wody.

W przypadku pestycydów trwałych, a zwłaszcza chloroorganicznych, dominują jednak procesy kumulacji mikrozanieczyszczeń, co potwierdza duża zawartość tych związków w organizmach wodnych, zawiesinach i osadach dennych (Tabela 3).

Przeprowadzone w Polsce w połowie lat 90. badania zanieczyszczenia gleb wokół starych mogielników wykazały wysoki, aczkolwiek incydentalny, poziom zagrożenia środowiska takimi pestycydami jak DDT. Odnotowane stężenie tego pestycydu wynosiło 500 ppm.

Tabela 3

Średnie stężenie pestycydów w osadach dennych (mg/kg) i wodach (mg/l) dopływów górnej Wisły

Pestycyd	Rzeki			
	nieznacznie zanieczyszczone		zanieczyszczone	
	osady denne	woda	osady denne	woda
DDT	900	0,06	28200	6,0
DMDT	1100	0,01	14900	0,2
β-HCH	100	n. w.	9800	n. w.
DDVP	n. w. (nie wykryto)	n. w.	300	0,1
Malation	1700	n. w.	96000	3,0

Źródło: Żelechowska A., Makowski Z., Rybiński J., Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych, PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1993 r.

Badania dotyczące wielkości stężeń pozostałych herbicydów w podstawowych uprawach rolniczych w Polsce wykazały, iż:

- pozostałości preparatów mocznikowych (linuronu, monolinuronu) oraz metachloru w glebie pod koniec okresu wegetacji ziemniaków zmniejszają się do poziomu 0,010-0,090 mg/kg,
- stężenia herbicydów triazynowych (głównie atrazynę i cyjanazyny) po 3-4 miesiącach od zastosowania (90% rozkład) nie przekracza w glebie 0,10 mg/kg.

Fauna, flora i żywność

Zaobserwowano, iż organizmy wodne w łańcuchu pokarmowym najbardziej wzbogacają się w pestycydy. Na podstawie tych informacji wywnioskowano, iż to właśnie organizmy wodne są najbardziej narażone na działanie pestycydów.

Żywność pochodzenia roślinnego i zwierzęcego może być zanieczyszczona pestycydami w różnych okolicznościach, gdyż pestycydy posiadają bardzo szeroki wachlarz zastosowań.

Drogi przenikania pestycydów do organizmów zwierząt i produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego przedstawiono na Rysunku 1.

Zanieczyszczenia żywności pestycydami powstają przeważnie na skutek niewłaściwego ich użycia, które jest niezgodne z zasadami dobrej praktyki rolniczej i niedostatecznej kontroli zastosowania. Całkowita eliminacja pestycydów z żywności jest niemożliwa, ale realnym jest zmniejszenie ich zawartości do poziomu praktycznie nieszkodliwego dla zdrowia. Do organizmów zwierzęcych pestycydy dostają się głównie poprzez przewód pokarmowy, gdyż poza ciągłym spożywaniem coraz bardziej zanieczyszczonej wody pitnej, spożywa się szeroką gamę produktów (mleko i jego przetwory, ryby, skorupiaki, mięso, produkty roślinne), które zostały wzbogacone o szkodliwe związki.

Zanieczyszczenie artykułów pochodzenia roślinnego pestycydami jest szczególnie niebezpieczne, gdyż związki te przenikają do wszystkich części rośliny niezależnie od sposobu ich zastosowania. Stopień skażenia zależy od:

- dawki i liczby zabiegów,
- postaci preparatu (preparaty w formie płynnej bardziej zanieczyszczają roślinę, niż w postaci pylistej),
- rodzaju zastosowanego środka (pestycydy chloroorganiczne zatrzymywane są z większą łatwością w skórkach głównie owoców cytrusowych),
- warunków atmosferycznych (opady deszczu, wiatr, przemiany chemiczne zachodzące pod wpływem tlenu z powietrza atmosferycznego, światła słonecznego, wilgoci i enzymów roślinnych wpływają na zmniejszenie zanieczyszczenia),
- sposób nawożenia,
- rodzaj gleby,
- czasu, jaki upłynął od zabiegu do zbioru plonów,
- budowy rośliny (Insektycydy chloroorganiczne łatwo przenikają i gromadzą się w warstwie woskowej. Warstwa ta stanowi skuteczną barierę wchłaniania się związków łatwo rozpuszczalnych w wodzie do wnętrza rośliny.) Rośliny o dużej powierzchni w stosunku do masy kumulują większe ilości pestycydów.

Zaadsorbowane pestycydy mogą zmniejszać wartości odżywcze płodów rolnych i artykułów pochodzenia zwierzęcego, a także zmieniać ich właściwości organoleptyczne. Stężenie pestycydów zawartych w żywności zwykle zmniejsza się wraz z czasem magazynowania oraz przetwarzania i przygotowania do spożycia. Procesy takie jak pasteryzacja czy sterylizacja również mogą przyczyniać się do zmniejszenia zawartości pestycydów w żywności, a nawet do ich całkowitego usunięcia z produktu. Badając mleko po pasteryzacji, czy sterylizacji

zauważyć można, iż zawartość DDT tylko nieznacznie się zmniejszyła, natomiast zawartość DDT w mięsie po sterylizacji spada o 60÷70% w stosunku do pierwotnej wartości. Wydaje się, że pestycydy chloroorganiczne są bardziej odporne na zabiegi technologiczne typu pasteryzacja czy sterylizacja, niż pestycydy fosforoorganiczne. Bardzo dobrze fakt ten obrazuje mleko pasteryzowane bądź sterylizowane, gdzie po zabiegach technologicznych zawartość związków chloroorganicznych nieznacznie się zmniejsza, a zawartość związków fosforoorganicznych spada o około 20%. Nie zauważono również wpływu zamrażania owoców i warzyw na ilość zawartych w nich związków chloroorganicznych, podczas gdy poziom związków fosforoorganicznych spada o 25%.

Przechowywanie żywności również powoduje pewien ubytek zawartości pestycydów, który zależy od:

- temperatury przechowywania,
- wilgotności w miejscu przechowywania,
- właściwości fizykochemicznych zastosowanych pestycydów.

Przygotowywanie potraw tj. gotowanie, smażenie i pieczenie również przyczynia się do rozkładu pestycydów, którego stopień może być bardzo różny w zależności od rodzaju pestycydu, czy rodzaju procesu obróbki żywności.

Węglowodory chloroorganiczne (np. DDT, PCB) z łatwością kumulują się w organizmie w tkance tłuszczowej, wątrobie, nerkach, mózgu i sercu. Zaobserwowano, iż podczas karmienia potomstwa mlekiem matki, poziom pestycydów w jej organizmie spada. Spowodowane jest to faktem, iż mleko posiada dużą zawartość lipidów, wraz z którymi istnieje możliwość wydalania toksycznych zanieczyszczeń z organizmu. Zatrważającym jest fakt, że mimo dawnego wycofania z użycia w Polsce pestycydów chloroorganicznych, zdarza się, że ich poziom w mleku matek karmiących przewyższa dopuszczalne normy spożycia dla mleka rozprowadzanego w sieci handlowej. Możliwość przechodzenia szkodliwych substancji do mleka matki, co stanowi zagrożenie dla niemowląt, powinna skłaniać kobiety karmiące do uważnego dobierania pokarmów i unikania produktów spożywczych mogących zawierać te związki (owoce morza, ryby, wątróbki, serca, mózdzki, itp.).

Podsumowanie

Powyżej omówione zagadnienia dotyczące charakterystyki środków ochrony roślin, ich podziału, formy użytkowej oraz mechanizmu krążenia pestycydów w przyrodzie, to pierwszy krok do znalezienia koncepcji prowadzenia działań ratowniczych ze środkami ochrony roślin.

Z pewnością przyczynią się one do podwyższenia kwalifikacji ratowników poprzez przybliżenie mechanizmów obiegu pestycydów w przyrodzie oraz źródeł ich występowania, co w efekcie powinno skutkować zwiększeniem bezpieczeństwa (ratowników i środowiska naturalnego) w czasie akcji ratowniczych z udziałem tego typu substancji niebezpiecznych.

Bibliografia

1. Pestycydy, e-book Green World 2005 r.
2. Biziuk M. (red.), Pestycydy - występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001 r.
3. Byrda S., Górecki K., Łaszcz E., Pestycydy, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1976 r.
4. Dörfler U., Scheunert I., Chemosphere, 1997. Vol.35
5. Eisenreich S.J., The Chemical Limnology of Nonpolar Organic Contaminants, Polichlorinated Biphenyls in Lake Superior. Advances in Chemistry series 216. Red. Hites, R.A., Eisenreich S.J., ACS. Washington D.C. 1987
6. Haraguchi K. i in., Atmosphere Environmental, 1995, Vol. 31
7. Iman Al. Saleh J. Environmental Pathological Toxicology Oncol 1994, Vol 13
8. Jager M.E., Burbon Ch., Levsen K., Intern. J., Environmental Analysis Chemistry 1998, Vol. 70
9. Mastalerz P., Ekologiczne kłamstwa ekowojowników. Rzecz o szkodliwości kłamliwej propagandy ekologicznej, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000 r.
10. Namiernik J., Jaśkowski J., Zarys ekotoksykologii, EKO-Farma, Gdańsk 1995 r.
11. Nowak W., Zagrożone środowisko, Gazeta Wyborcza, 22.06.1998
12. Passiavirt J., Chemical Ecotoxicology, Lewis Publ, Chelsea 1991
13. PIERWSZY PORTAL ROLNY, www.ppr.pl
14. Stobiecki S. i in., Identyfikacja pestycydów w glebie wokół miejsc składowania nieprzydatnych środków ochrony roślin. Materiały z Sympozjum: Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania, Jachranka 1994 r.
15. Strachan W.M.J., Huneault H., Environmental Science Technology 1984, Vol.18
16. Żurawski H., Płoszański M., Unrowska-Hryńczuk B., Badania nad szybkością detoksykacji niektórych herbicydów fenylomocznikowych w glebie lekkiej, Bioindykacja

stężeń przemysłowych i rolniczych, materiały pokonferencyjne, Ossolineum PAN, Wrocław
1983 r.