

Mariusz Kucharski, Jerzy Sadowski

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

BADANIA POZOSTAŁOŚCI HERBICYDÓW W PŁODACH ROLNYCH NA PRZESTRZENI OSTATNIEGO DWUDZIESTOLECIA*

Wstęp

Zastosowane herbicydy, podobnie jak i inne środki ochrony roślin (ś.o.r.), pod działaniem czynników środowiska ulegają różnym procesom biologicznym i fizykochemicznym, w wyniku których następuje zanikanie substancji aktywnych związane z częściowym rozkładem związku. Poza rozkładem udział w procesie zanikania substancji aktywnej w glebie ma sorpcja, przemieszczanie w głębsze warstwy gleby (poniżej strefy korzeniowej, a nawet do wód gruntowych), pobieranie przez roślinę i przenoszenie przez wodę (5, 13, 26, 28). Dominacja poszczególnych procesów i ich szybkość zależą od rodzaju substancji, typu i aktywności biologicznej gleby oraz od warunków pogodowych. Natomiast od aktywnej ilości i szybkości zachodzących przemian zależy w efekcie końcowym poziom pozostałości poszczególnych substancji aktywnych i ich metabolitów w roślinie, wodzie i glebie. W zależności od okresu półroczu w glebie (DT_{50}) stosowane w praktyce rolniczej agrochemikalia można podzielić na: mało trwałe ($DT_{50} < 20$ dni), średnio trwałe ($DT_{50} = 20-90$ dni) i trwałe ($DT_{50} > 90$ dni); (10). Niezależnie od przynależności do grupy chemicznej dominujący wpływ na zanikanie herbicydów mają warunki pogodowe. W wyższych temperaturach i przy odpowiedniej wilgotności gleby rozkład jest szybszy, a tym samym mniejsze są pozostałości (2).

Badania wykazały, że niektóre substancje aktywne mogą przenikać do wód gruntowych. Proces ten uzależniony jest od stopnia rozpuszczalności i poziomu sorpcji. Przenikać mogą przede wszystkim te herbicydy, które są stosunkowo słabo związane przez glebę i charakteryzują się dłuższym okresem zalegania (14, 15).

Brak substancji czynnej w glebie nie zawsze oznacza, że została ona całkowicie rozłożona. Stosując technikę izotopową (znaczony węgiel ^{14}C) stwierdzono, że pewna część substancji aktywnych zostaje w glebie jako tzw. pozostałości związane, zwane nieekstrakcyjnymi (7). Ta część związku jest praktycznie niedostępna dla roślin. Pozostałości te (substancja aktywna i niektóre jej metabolity) mogą wiązać się z częścią ilastą lub próchniczną gleby.

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 2.4 w programie wieloletnim IUNG - PIB

Ocena zagrożenia dla zdrowia konsumentów oraz środowiska ma zasadnicze znaczenie przy podejmowaniu decyzji o dopuszczeniu (rejestracji) *ś.o.r.* do legalnego stosowania w krajowej praktyce rolniczej. Dla oceny takiego ryzyka niezbędne są m.in. informacje o poziomie pozostałości preparatu, jakie mogą wystąpić w żywności, paszach lub środowisku. Dane takie uzyskuje się z kontrolowanych doświadczeń na wydzielonych uprawach roślin z użyciem badanego środka, zgodnie z przewidywaną instrukcją stosowania. W doświadczeniach tych muszą być uwzględnione przede wszystkim warunki ekstremalne, sprzyjające wystąpieniu najwyższych możliwych stężeń pozostałości (3).

Równoległe z rozwojem nowoczesnych metod ochrony roślin konieczne jest prowadzenie badań nad wpływem agrochemikaliów na środowisko. Prace te z jednej strony mają za zadanie podnoszenie efektywności stosowania substancji chemicznych, z drugiej zaś stanowią element ochrony środowiska i jakościowej kontroli produktów rolnych. Związane jest to z koniecznością identyfikacji bezpośrednich i pośrednich zagrożeń, jakie dla człowieka i środowiska stwarzać mogą *ś.o.r.*

W jednostkach naukowych oprócz prac związanych z rejestracją nowych *ś.o.r.* wykonuje się badania mające na celu określenie wpływu, jaki stosowane agrochemikalia (w zależności od warunków pogodowych, glebowych i sposobu aplikacji) wywierają na środowisko wodne, glebowe i roślinne (stężenie pozostałości, dynamika rozkładu); (11, 12, 29). Prowadzone są również systematyczne badania pozostałości substancji aktywnych *ś.o.r.* w żywności, paszach, wodach śródpolnych, ujęciach wody pitnej, jak również w glebie – tzw. monitoring, dostarczający najbardziej wyczerpujących, a zarazem wiarygodnych i reprezentatywnych danych o poziomach i rozmiarach występowania ewentualnych skażeń tą grupą środków chemicznych (8, 18).

W wielu krajach o zintensyfikowanym poziomie rolnictwa pojawiła się tendencja zmierzająca do racjonalnego ograniczenia stosowania środków ochrony roślin, a zwłaszcza herbicydów. Działania te wynikały z proekologicznej polityki lansowanej w krajach Unii Europejskiej i Stanach Zjednoczonych, a związane były z wprowadzeniem nowej strategii w ochronie roślin, polegającej na zredukowaniu dawek oraz zmniejszeniu ilości zabiegów do niezbędnego minimum. W ślad za decyzjami rządowymi nadeszła pora na opracowanie konkretnych rozwiązań praktycznych. W wielu krajach rozpoczęto intensywne badania naukowe mające na celu wypracowanie, dla warunków lokalnych, właściwych metod umożliwiających zmniejszenie zużycia środków, z jednoczesnym zachowaniem pożądanej skuteczności działania (16).

Wyraz troski o zdrowie konsumenta i środowisko znalazł odzwierciedlenie w prawodawstwie Unii Europejskiej. Dyrektywa Rady z dnia 15 lipca 1991 roku nr 91/414/EWG (6) zawiera w swej preambule stwierdzenie mówiące, że *ś.o.r.* dopuszczone do użycia muszą być bezpieczne w stosowaniu oraz nie mogą stwarzać zagrożenia dla zdrowia ludzi i środowiska. Stosowaniu tych środków powinna przyświecać zasada o nadrzędności ochrony zdrowia ludzi i zwierząt oraz środowiska, przed osiągnięciem korzyści wynikających z tytułu wzrostu poziomu produkcji. Jednym ze sposobów dążenia do tego celu było powstanie koncepcji produkcji integrowanej, w której rolnik

proceeds production of plants with the use of a balanced technical and biological approach in cultivation, protection of plants and fertilization, paying special attention to environmental protection and human health. Integrated production enables the production of agricultural products of the highest biological and nutritional value, safe for human health (9).

Material do badań

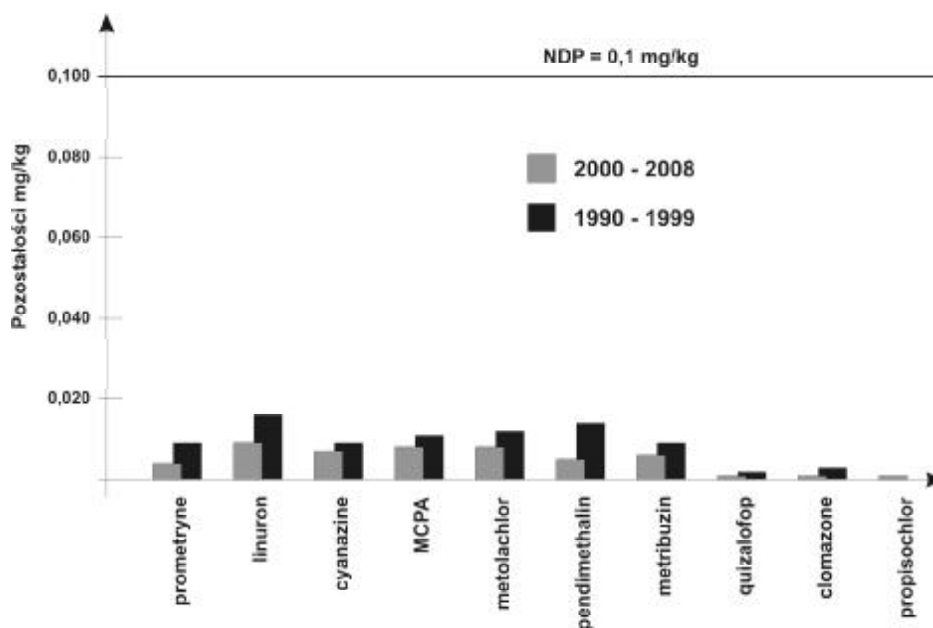
Badania pozostałości substancji aktywnych herbicydów prowadzono w latach 1990–2008. Materiał do analiz pochodził z plantacji buraka cukrowego, kukurydzy, rzepaku, ziemniaka i zbóż. Próbkę do analiz chemicznych pobierano z poletek doświadczalnych (badania rejestracyjne i statutowe), plantacji produkcyjnych należących do indywidualnych gospodarstw oraz obiektów podlegających badaniom interwencyjnym (sprawy uszkodzeń upraw, zlecane badania jakości i przydatności do spożycia produktów rolnych). Największą liczbę próbek materiału roślinnego pobrano z pól województw dolnośląskiego i opolskiego oraz południowej części obecnego województwa wielkopolskiego.

Próbki płodów rolnych do badań pozostałości fungicydów i insektycydów pobierane były z pól uprawnych, sadów, szklarni i tuneli foliowych metodą losową z terytorium całej Polski. Próbki pobierali pracownicy inspekcji ochrony roślin i nasiennictwa. Próbki materiału roślinnego pobierano w momencie zbioru uprawianej rośliny. Wstępnie przygotowane próbki (oczyszczone, rozdrobnione i wymieszane) przechowywano do momentu wykonania analiz chemicznych w zamkniętych pojemnikach z tworzywa, w temperaturze minus 20°C.

Pozostałości nierozłożonych substancji aktywnych herbicydów analizowano ilościowo i jakościowo, stosując technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją UV, PDA i MS oraz chromatografii gazowej (GLC) z detekcją ECD, NPD i MS. Metody analityczne opracowano w Laboratorium Analiz Pozostałości Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach oraz Zakładzie Badań Pozostałości Instytutu Ochrony Roślin - Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu.

Omówienie wyników

W latach 2000–2008 przeprowadzono analizę blisko 3 tysięcy próbek. W uprawie ziemniaka przebadano około 200 próbek bulw, w kukurydzy około 400, a w rzepaku ozimym około 250 próbek materiału roślinnego, oznaczając (łącznie dla tych roślin) pozostałości 25 substancji aktywnych herbicydów (rys. 1-3). Najwięcej analiz wykonano w próbkach pochodzących z plantacji buraka cukrowego (ok. 950) i zbóż (1050); oznaczenia wykonano dla 17 substancji aktywnych (rys. 4-5). O ewentualnym zagrożeniu lub skażeniu produktów rolnych możemy mówić dopiero wtedy, gdy oznaczone stężenia pozostałości substancji aktywnych herbicydów przekraczają lub są zbliżone

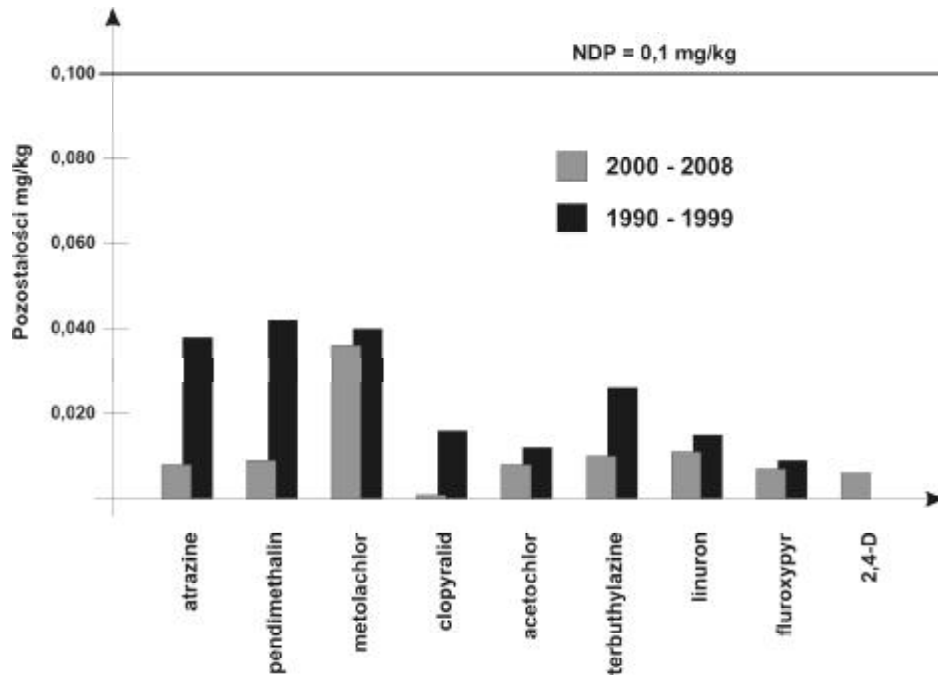


Rys. 1. Maksymalne pozostałości s.a. herbicydów w bulwach ziemniaka
Źródło: badania własne.

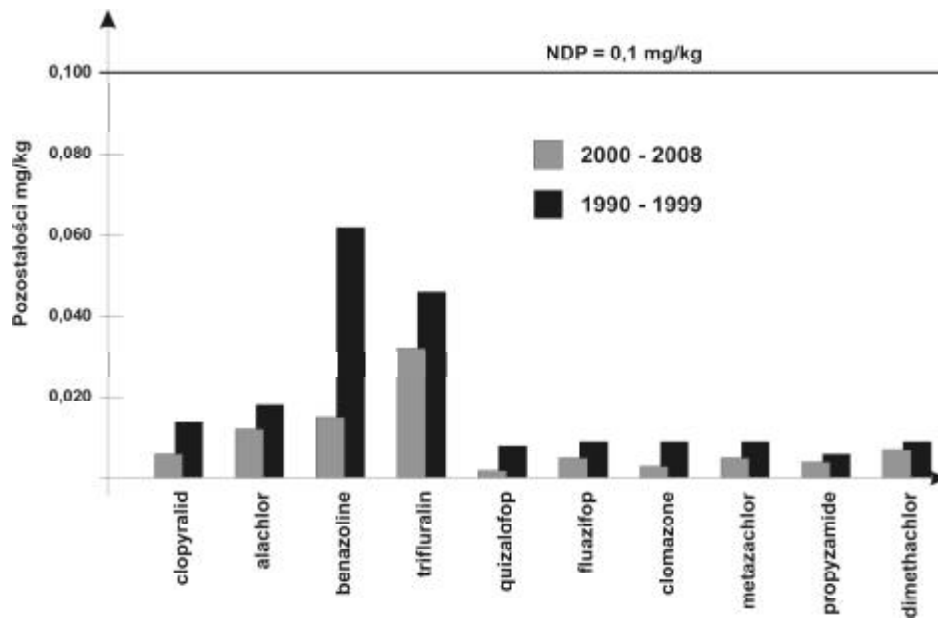
do wartości dopuszczalnych, określonych w normach. Do roku 2008 wykorzystywane były wartości najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) zamieszczone w rozporządzeniach Ministra Zdrowia (21). Obecnie wartości NDP zostały ujednolicone dla wszystkich państw Unii Europejskiej i zamieszczono je w załącznikach do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 396/2005 (24).

W opracowaniu przedstawiono jedynie maksymalne wykryte pozostałości substancji aktywnych w roślinach uprawnych, pomijając wyniki incydentalne pochodzące głównie z analiz związanych z nieprawidłowym stosowaniem herbicydów. Zdecydowana większość badanych próbek materiału roślinnego (ok. 70%) nie zawierała wykrywalnych pozostałości. W przypadku 20% badanych próbek wykryte pozostałości były niższe od maksymalnych prezentowanych w tabelach. Stężenia pozostałości badanych substancji aktywnych w tej grupie próbek były zwykle 100 i więcej razy niższe od dopuszczalnych. Jedynie około 8% badanych próbek to te, w których pozostałości osiągały wartości maksymalne, zbliżone do tych, które zaprezentowano w tabelach wynikowych (ok. 10-krotnie niższe od NDP). Zdarzały się również przypadki o charakterze incydentalnym, w których oznaczone pozostałości substancji aktywnych herbicydów przekraczały stężenia dopuszczalne (pochodzące głównie z analiz związanych z nieprawidłowym stosowaniem herbicydów). Odsetek takich próbek nie przekraczał 1-2%.

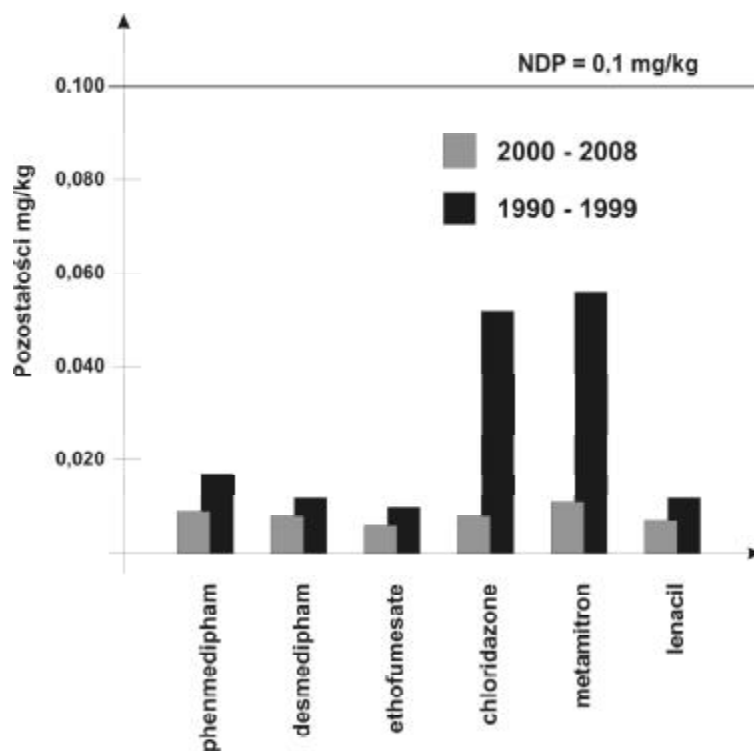
Na rysunkach zamieszczono również wyniki z badań wykonanych w latach 1990–1999 (17). Zestawiając obie serie danych można stwierdzić, że maksymalne pozostałości badanych substancji aktywnych herbicydów wykryte w latach 2000–2008



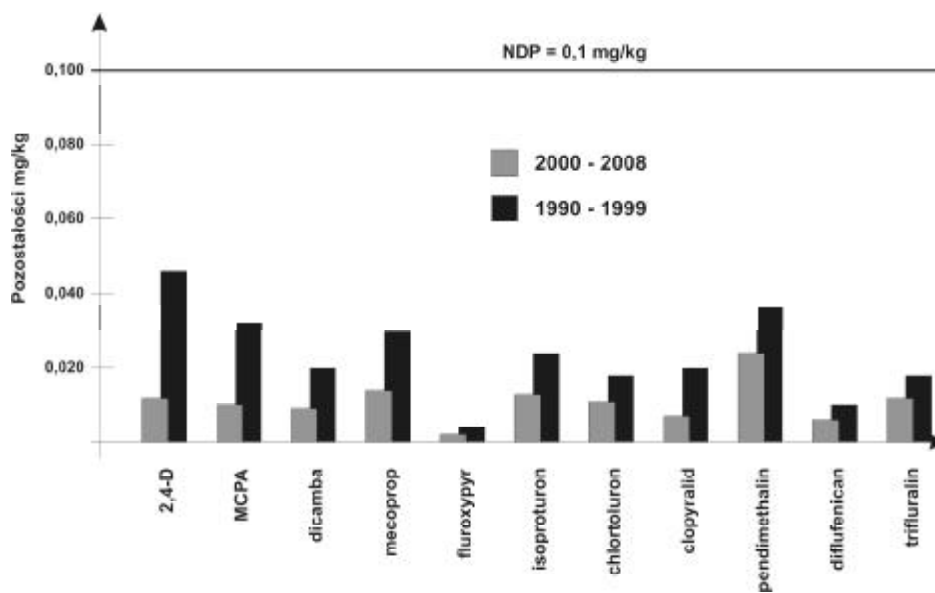
Rys. 2. Maksymalne pozostałości s.a. herbicydów w ziarnie kukurydzy
Źródło: badania własne



Rys. 3. Maksymalne pozostałości s.a. herbicydów w nasionach rzepaku ozimego
Źródło: badania własne.



Rys. 4. Maksymalne pozostałości s.a. herbicydów w korzeniach buraka cukrowego
Źródło: badania własne.



Rys. 5. Maksymalne pozostałości s.a. herbicydów w ziarnie zbóż
Źródło: badania własne.

były w większości przypadków niższe. Taki rezultat może świadczyć o tym, że realizowane są postulaty zawarte w dyrektywie 91/414 (6) i ustawie o ochronie roślin (30). W ostatnich latach wdrażano zasady rolnictwa zrównoważonego, m.in. zredukowano dawki stosowanych herbicydów, wprowadzono nowe sposoby wykonywania zabiegów agrotechnicznych oraz kontrolę i atestację sprzętu służącego do oprysków. Podobnie jak w prezentowanych badaniach odsetek analizowanych prób roślinnych, w których nie wykryto pozostałości ś.o.r. kształtował się na poziomie 70%. Wskaźnik ten może być jednak nieodpowiedni do porównań ze względu na to, że w ostatnim dziesięcioleciu nastąpiło wiele zmian w analityce pozostałości substancji aktywnych, co umożliwiło obniżenie progu ich wykrywalności i mogło spowodować zmianę reakcji pomiędzy poszczególnymi grupami próbek. W badaniach z lat 1990–1999 wykrywane pozostałości ś.o.r. były wyższe. W omawianym przedziale (20-30% próbek) stężenia zanieczyszczeń herbicydowych były tylko 5-50 razy niższe od wartości NDP, a odsetek próbek, w których oznaczono pozostałości na poziomie i przekraczające NDP wynosił 2-5%.

Podobne badania prowadzane były dla innych roślin uprawy polowej, warzyw i owoców. Wyniki tych prac również potwierdzają obecność pozostałości ś.o.r., a udział procentowy poszczególnych grup próbek był zbliżony (1, 24). W Instytucie Ochrony Roślin - Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu corocznie analizuje się średnio 1500 próbek owoców, warzyw spod osłon i upraw gruntowych, bulw ziemniaka oraz roślin z tuneli foliowych. Na podstawie wyników uzyskanych w ostatnim dziesięcioleciu można stwierdzić, że średnio w 67,6% (63,8-71,3%) próbek roślinnych nie wykryto pozostałości substancji aktywnych fungicydów i insektycydów, w 29,8% (26,7-34,0%) próbek oznaczono pozostałości, których stężenie było niższe od wartości dopuszczalnych, a przekroczenia wartości NDP wykryto w 2,6% (0,4-4,4%) próbek (8, 19).

W przypadku badań nad pozostałościami insektycydów i fungicydów obserwowany był również spadek wykrywanych zanieczyszczeń. W latach 1990–1999 podział na poszczególne grupy próbek był następujący: średnio w 57% próbek roślinnych nie wykryto pozostałości ś.o.r., około 38% próbek zawierało oznaczane pozostałości substancji aktywnych, a blisko 5% próbek zawierało pozostałości przekraczające wartości dopuszczalne (4).

Podsumowanie

Wyniki badań monitoringowych prowadzonych w ostatnich latach na plantacjach buraka cukrowego, kukurydzy, rzepaku i zbóż nie wykazały, aby w roślinach tych wystąpiło nagromadzenie pozostałości substancji aktywnych po zastosowaniu herbicydów w stężeniu przekraczającym wartości podane w normach. Przestrzeganie zaleceń producentów środków ochrony roślin, jak również zasad dobrej praktyki rolniczej znacząco ogranicza możliwości wystąpienia jakichkolwiek skażeń produktów roślinnych. Nie można jednak ustrzec się sporadycznych przypadków przekroczeń NDP.

Przypadki takie spowodowane są zwykle niewiedzą rolników, złym stanem sprzętu służącego do oprysków lub przemyślanym działaniem farmera, który celowo niszczy plantację, licząc na odszkodowanie (25). Do dnia 31 sierpnia 2008 roku w ocenie pozostałości ś.o.r. wykorzystywane były wartości najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) zamieszczone w rozporządzeniach Ministra Zdrowia (20-23). Obecnie poziomy NDP zostały ujednolicone i zamieszczone w załącznikach do rozporządzenia Nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady (24).

Dalsze prowadzenie badań monitoringowych gleb, produktów roślinnych i wody są konieczne w celu wychwycenia bezpośrednich i pośrednich zagrożeń, jakie dla człowieka i środowiska stwarzać mogą środki ochrony roślin. Stanowią one również element ochrony środowiska i jakościowej kontroli produktów rolnych.

Literatura

1. Boobis A.R., Ossendorp B.C., Banasiak U., Hamey P.Y., Sebestyen I., Moretto A.: Cumulative risk assessment of pesticide residues in food. *Toxicol. Lett.*, 2008, **180(2)**: 137-140.
2. Burnside O.C., Schmidt E.L., Behrens R.: Dissipation of simazine from the soil. *Weeds*, 1961, **9**: 477-484.
3. Dąbrowski J., Nowacka A., Spieszalski W., Drożdżyński D., Walorczyk S., Martinek B., Gierschendorf Z.: Badanie pozostałości środków ochrony roślin dla potrzeb rejestracji preparatów w Polsce. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl.*, 1997, **37(2)**: 131-134.
4. Dąbrowski J., Nowacka A., Martinek B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Schwarzk K., Kudła M., Gierschendorf Z., Chmielewska E., Barylska E., Ziółkowski A., Giza I., Murawska M., Sztwiertnia U., Morzycka B., Sadło S., Rupa J., Langowska B., Michel M.: Obraz skażeń pozostałościami chemicznych środków ochrony roślin upraw rolniczych w Polsce w latach 1996–2000. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl.*, 2001, **41(1)**: 95-109.
5. Drożdżyński D.: Residues and transfer of triazine herbicides in ground waters of intensively exploited arable land in Wielkopolska province of Poland. *J. Plant Prot. Res.*, 2006, **46(2)**: 145-151.
6. Dyrektywa nr 91/414/EWG z dn. 15 lipca 1991 dotycząca wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin (Dz. Urz. L 230 z 19.08.1991: 1-32).
7. Füh r F.: Non-extractable pesticides residues in soil. In: The 6th Intern. Congress of Pesticide Chemistry - IUPAC, Ottawa, Canada, 1986, 86-95.
8. Gnusowski B., Nowacka A., Giza I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Szpyrka E., Rupa J., Rogozińska K., Kuźmenko A., Sadło S.: Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w paszach pochodzenia roślinnego w roku 2006. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl.*, 2007, **47(4)**: 38-41.
9. Gorz ła G.: Proces wdrażania urzędowego kontrolowanej integrowanej produkcji w Polsce. *Mat. VII Ogólnop. Konf. „Racjonalna technika ochrony roślin”*. IOR Poznań, 2007, 9-14.
10. Greenhalgh R.: Definition of persistence in pesticide chemistry. *Pure Anal. Appl. Chem.*, 1980, **52**: 2563-2566.
11. Jun C., Hua G., Hongmei Z., Lei J., Hong Y.: Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils. *Chemosphere*, 2008, **70(11)**: 2127-2135.
12. Kaushik M., Neera S.: Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soil. *Chemosphere*, 2007, **66(4)**: 630-638.

13. Koskinen W. C., Calderon M. J., Rice P. J., Cornejo J.: Sorption-desorption of flucarbazone and propoxycarbazon and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. *Pest. Manag. Sci.*, 2006, **62(7)**: 598-608.
14. Kostowska B., Sadowski J.: Przemieszczanie w profilu glebowym herbicydów stosowanych do odchwaszczania kukurydzy. *Mat. 32 Sesji Nauk. IOR*, 1992, **32(2)**: 164-167.
15. Kostowska B., Głabiszewski J., Kiepuł J.: Przemieszczanie się w glebie niektórych herbicydów stosowanych w ziemniakach, jęczmieniu jarym i kukurydzy w doświadczeniach lizymetrycznych. *Mat. 26 Sesji Nauk. IOR*, 1986, **26(2)**: 321-328.
16. Kucharski M.: Regulacja zachwaszczenia – stan aktualny i potrzeby. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl.*, 2008, **48(1)**: 20-24.
17. Kucharski M., Sadowski J.: Pozostałości herbicydów w materiale roślinnym i glebie w Polsce na tle norm krajów Unii Europejskiej. *Pam. Puł.*, 2003, **132**: 253-261.
18. Kucharski M., Sadowski J.: Pozostałości substancji aktywnych herbicydów w ziarnie zbóż. *Pam. Puł.*, 2004, **135**: 129-135.
19. Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Morzycka B., Giza I., Sztwiertnia U., Sadło S., Rupar J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2004). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl.*, 2005, **45(1)**: 305-316.
20. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin (Dz. U. 1993, nr 104, poz. 476 z późn. zm.).
21. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 grudnia 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i przewozie roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni bez szkody dla zdrowia i życia człowieka (Dz. U. 2003, nr 21, poz. 177 z późn. zm.).
22. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (Dz. U. 2004, nr 85, poz. 801 z późn. zm.).
23. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (Dz. U. 2007, nr 119, poz. 817 z późn. zm.).
24. Rozporządzenie (WE) Nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG (Dz. Urz. L 70, str. 1 z 16.03.2005 r. z późn. zm.).
25. Sadowski J., Kucharski M.: Skutki niewłaściwego, w tym celowego stosowania herbicydów. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl.*, 2005, **45(1)**: 429-434.
26. Sadowski J., Kucharski M.: Herbicide residues of water in the water-collecting area of Widawa river. *Polish J. Environ. Stud.*, 2006, **15(5)**: 441-445.
27. Singh D. K., Singh G., Srivastava A., Sand N. K.: Harvest time residue of isoproturon in soil, wheat grain and straw. *Pant. J. Res.*, 2008, **6(1)**: 125-127.
28. Sekutowski T., Sadowski J., Kucharski M.: Dynamika rozkładu i przemieszczania się w glebie chlorosulfuronu. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Rośl.*, 2008, **48(4)**: 1250-1254.
29. Shobha S.: Terminal residues of imazethapyr in soybean grains, straw and soil. *Pest. Res. J.*, 2008, **20(1)**: 128-129.
30. Ustawa o ochronie roślin z dnia 18 grudnia 2003 (Dz. U. 2004, nr 11, poz. 94, z późn. zm.).

Adres do korespondencji:

doc. dr hab. Mariusz Kucharski
Zakład Herbologii i Techniki Uprawy Roli
IUNG-PIB
ul. Orzechowa 61
50-540 Wrocław
tel.: (71) 363 87 07 wew. 105
e-mail: m.kucharski@iung.wroclaw.pl