

Ślady pestycydów

– niebezpieczne dla człowieka i środowiska

Chemiczne środki ochrony roślin mają olbrzymie znaczenie w powiększaniu efektywności i jakości produkcji rolnej. Jednak nieracjonalne ich stosowanie wywiera negatywny wpływ na środowisko i człowieka, jest przyczyną wielu chorób oraz zatruc pracowników rolnych i konsumentów produktów spożywczych. Prowadzona w UE strategia zrównoważonego stosowania pestycydów ma doprowadzić do eliminacji zagrożeń jakie związane są z ich stosowaniem. W artykule omówiono uregulowania prawne, kierunki działań zapobiegawczych i ochronnych w zakresie zdrowia człowieka, kryteria klasyfikacji pestycydów oraz problemy kontroli analitycznej śladowych pozostałości pestycydów w żywności na podstawie norm i procedur badawczych. Wskazano kierunki ograniczania zużycia pestycydów.

Traces of pesticides – dangerous for human and for the environmental

Chemical protection of plants is very important in increasing the efficiency and quality of agricultural production. However its unreasonable use has a negative impact on the environment and on the human; it causes diseases and food poisoning of agricultural workers and consumers of food products. The European Union strategy of sustainable application of pesticides is to eliminate threats their use poses. This article discusses legal regulations, directions of preventive and protective activities related to human health, criteria of classification of pesticides and the problems of an analytic control of traces in food on the basis of standards and test procedures. Reduction in the use of pesticides is discussed, too.

Wprowadzenie

Rolnictwo jest sektorem gospodarki, który odgrywa na świecie poważną rolę. Jest dostarcicielem żywności, a także dawcą zatrudnienia dla dziesiątków milionów ludzi. W sektorze rolnym naszego kraju zatrudnionych jest około 20% populacji czynnej zawodowo, podczas gdy we Francji, Niemczech, Holandii, Wielkiej Brytanii i innych krajach tej części Europy odsetek ten jest kilka razy niższy. Taki stan osiągnięto dzięki tworzeniu wielkich obszarowo gospodarstw ułatwiających mechanizację prac, intensywnemu zasilaniu gleb nawozami mineralnymi i ochronie pól rolnych chemicznymi środkami ochrony roślin [1].

Polskie rolnictwo, dotychczas drobnotowarowe, będzie zmniejszało ten dystans przez intensyfikację upraw, mechanizację pracy oraz obserwowane zmiany o podłożu gerontologicznym sprzyjające scalaniu arealów i zmniejszaniu zatrudnienia.

Jednak zwiększenie produkcji rolnej, związane z szerokim zastosowaniem chemicznych środków walki ze szkodnikami i chorobami w rolnictwie oraz hodowli, mimo że w pierwszym okresie było wielkim sukcesem, z upływem czasu zaczęło przynosić ujemne skutki w postaci ubożenia gleb w organizmy użyteczne, zatrutowania wód gruntowych i cieków wodnych, zanieczyszczenia powietrza oraz

wprowadzenia do łańcucha żywnościowego człowieka toksycznych składników w postaci chemikaliów lub ich metabolitów. Naruszyło to równowagę w ekosystemach oraz doprowadziło do pogorszenia się jakości produktów spożywczych w tych krajach.

Nasza dotychczasowa gospodarka rolna w mniejszym stopniu podlegała i podlega tym negatywnym zmianom, właśnie dzięki rozdrobnieniu gospodarstw sprzyjającemu bioróżnorodności, stosowaniu głównie nawożenia naturalnego oraz niższemu zużyciu pestycydów.

doc. dr hab. ZBIGNIEW MAKLES
dr inż. WOJCIECH DOMAŃSKI

Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Dane z końca lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku wykazały, że zużycie pestycydów w Polsce i na świecie wyrażone w kg/ha substancji aktywnej kształtowało się na różnym poziomie i wynosiło odpowiednio: w Holandii 17,1, w Belgii 10,8, w Niemczech i we Francji 4,5, a w Polsce 0,6. Przełożyło się to na jakość produkowanej żywności i stan środowiska. Nasza żywność jest zdrowa, zawiera znacznie mniejsze ilości pozostałości substancji chemicznych w porównaniu do krajów, w których kultura rolna jest lepiej rozwinięta [2].

Pestycydy

Substancje, potocznie zwane *środkami ochrony roślin*, obejmują całą gamę związków oraz preparatów pochodzenia naturalnego i syntetycznego. Ich działanie polega na niszczeniu

Tabela 1

GŁÓWNE KLASY PESTYCYDÓW ORGANICZNYCH I ICH CHARAKTERYSTYKI [3]

Classification the organic pesticides and their characteristics [3]

Klasa	Zastosowanie	Trwałość	Rozpuszczalność w wodzie	Transport w glebie
Chlorowane węglowodory	insektycydy	duża	wyjątkowo słaba	osadzanie
Kationowe związki heterocykliczne	herbicydy	duża	dobra	osadzanie
Triazyny	herbicydy	umiarkowana	zależy od pH	osadzanie
Pochodne fenylomocznika	herbicydy	umiarkowana	różna	wypłukiwanie
Pochodne dinitroaniliny	herbicydy	umiarkowana	słaba	osadzanie
Pochodne kwasu fenoksyoctowego	herbicydy	krótka	dobra	osadzanie
Pochodne fenylkarbaminianów	herbicydy	krótka	dobra	osadzanie
Metaliczne pochodne etylenobis(ditiokarbaminianów)	fungicydy	krótka	umiarkowana	nieznany
Pyretroidy	insektycydy	krótka	wyjątkowo słaba	osadzanie
Związki fosforoorganiczne	insektycydy	krótka	dobra	wymywanie
Karbaminiany	insektycydy	krótka	dobra	wymywanie

czeniu szkodników oraz walce z chorobami zwierząt i roślin, regulacji wzrostu roślin, a także usuwaniu roślin nieużytecznych. Praktyczne wykorzystanie pestycydów jest ogromne w takich dziedzinach, jak ochrona pól, lasów, zwierząt hodowlanych, pomieszczeń mieszkalnych, konserwacja drewna, usuwanie i przereźdzenie roślin glebowych oraz w zbiornikach wodnych.

Przyjęte nazewnictwo tych środków oparte jest na ich przeznaczeniu, stąd dzieli się je na:

- **zoocydy** – środki do zwalczania szkodników zwierzęcych; **insektocydy** - owadobójcze; **larwicydy** – larwobójcze; **aficydy** – mszyco-bójcze; **owicydy** – do niszczenia jaj owadów i roztoczy; **akarycydy** – roztoczbójcze; **nematocydy** – nicieniobójcze; **rodentocydy** – gryzoniobójcze; **moluskocydy** – ślimakobójcze; **atraktanty** – do wabięcia owadów; **repelenty** – do odstraszenia; **feromony** – informujące o obecności płci odmiennej danego gatunku.

- **fungicydy** – środki grzybobójcze
- **bakteriocydy** – środki bakteriobójcze i wirusobójcze

- **herbicydy** – środki do zwalczania roślin nieużytecznych; **defolianty** – do usuwania liści; **desykanty** – do wysuszenia roślin; **defloranty** – do usuwania kwiatów.

Pestycydy należą do różnych grup związków chemicznych, zazwyczaj charakteryzowanych strukturą chemiczną lub obecnością atomów, grup atomów lub ugrupowań. Mówi się o pestycydach nieorganicznych i organicznych, o pestycydach fosforo-, azoto-, chloro-, siarkoorganicznych lub o związkach zawierających wspólnie te pierwiastki. Główne klasy pestycydów wraz z ich podstawowymi charakterystykami przedstawiono w tabeli 1 (str. 5.).

Liczba produkowanych pestycydów jest olbrzymia i sięga ponad 4 tysięcy indywidualów oraz tysiąca preparatów.

Ponieważ substancje te oraz ich metabolity wykazują znaczącą aktywność biologiczną w odniesieniu do organizmów żywych, zachodzi konieczność nie tylko śledzenia ich obiegu w środowisku, stawiania określonych wymagań co do aktywności biologicznej dla szkodników, chwastów i organizmów chorobotwórczych, ale również ochrony człowieka, użytecznych zwierząt i roślin. Zagadnienia te są realizowane w praktyce przez badanie ich zachowania się w przyrodzie, w poszczególnych ekosystemach biosfery, hydrosfery, litosfery i atmosfery. Zajmują się tym poszczególne dyscypliny nauki i praktyki, spośród których znaczące miejsce przypisuje się chemii, biologii, biochemii, toksykologii oraz nauce o uprawie ziemi.

Udowodniono, że stosowanie pestycydów znacząco zwiększa produkcję rolną i hodowlaną, z czym związane są określone efekty ekonomiczne, z drugiej zaś strony stwarzają one duże zagrożenie dla zdrowia człowieka,

Tabela 2

CZAS KARENJI DLA WYBRANYCH PESTYCYDÓW W ODNIESIENIU DO PŁODÓW ROLNYCH [4]

The time of carranty for chosen of pesticides in reference to agricultural crops [4]

Pestycyd	Czas karencji, liczba dni	Pestycyd	Czas karencji, liczba dni
Chlortion	7	Malation (Karbofos)	7
Funaben	nie obowiązuje	Lebaicid (Fention)	28
Systoks (Merkaptofos)	42	Paration (Tiofos)	14
Metasystoks	21	Metyloparation	14
Diazinon (Basudin)	14	Fosdrin (Mewinfos)	4
Guzation (Guyion)	14	Chlorfos (Diptereks)	10
Dinokap	21	Dimetoat	21
Dichlorfos	7	Lindan	21
Fenitroton	14	Chlorfenwinfos	14

Tabela 3

KRYTERIA KLASYFIKACJI STOPNIA TOKSYCZNOŚCI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNYCH DLA ŚRODOWISKA [5]

The criteria of the toxicological classification of dangerous substances for environmental [5]

Kryteria	Klasy
<ul style="list-style-type: none"> • LC/EC50 ryba/dafnia/algi < 1,0 mg/dm³ • LD50 per os, szczur > 25 mg/kg • LC50 inhalacyjne, szczur < 0,5 g/m³ 	substancje ekstremalnie toksyczne
<ul style="list-style-type: none"> • LC/EC50 ryba/dafnia/algi < 100 mg/dm³ • LD50 per os, szczur < 200 mg/kg • Kd dla ryb > 100 • log Kow > 3,0 	substancje toksyczne ulegające bioakumulacji
<ul style="list-style-type: none"> • LC/EC50 ryba/dafnia/algi < 100 mg/dm³ • LD50 per os, szczur < 200 mg/kg • Brak dodatniej reakcji na 28-dniowy test podatności na biodegradację (OECD) • BZT/ChZT < 0,5 	substancje toksyczne nie ulegające biodegradacji
<ul style="list-style-type: none"> • LC/EC50 ryba/dafnia/algi < 100 mg/dm³ • LD50 per os, szczur < 200 mg/kg • Brak dodatniej reakcji na 28-dniowy test podatności na biodegradację (OECD) • BZT/ChZT < 0,5 	substancje ulegające bioakumulacji a nie ulegające biodegradacji

przez bezpośrednie narażenie na ich działanie pracowników branżowych, rolników, hodowców oraz narażenie pośrednie – konsumentów żywności. Zagrożenie stwarzają nie tylko pojedyncze substancje czynne, ale również składniki preparatów, w których występują różne związki chemiczne „ułatwiające” sposoby praktycznego stosowania oraz zachowania się w środowisku itp., a które stanowią dodatkowe poważne zagrożenie, dotychczas niedostrzegane dla grup populacji szczególnie wrażliwych, wśród których są dzieci, osoby starsze, pracownicy.

Uregulowania prawne

Obecnie w Unii Europejskiej jest dostrzegany problem oceny występowania pestycydów w środowisku pod względem „całkowitego wpływu wszystkich obecnie stosowanych substancji na zdrowie człowieka”. Głównymi dokumentami w tej sprawie są: rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady 2006/0136 (COD) dotyczące wprowadzenia do obrotu środków ochrony roślin; rozporządzenie Komisji (WE) 178/2006 w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów (NDP) pozostałości środków ochrony roślin w żywności, a także paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni; dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady

2000/60/WE, zwana ramową dyrektywą wodną, ustalająca ramy ochrony wszystkich rodzajów wód powierzchniowych i podziemnych; dyrektywa Komisji 2002/63/WE ustalająca wspólnotowe metody pobierania próbek do celów urzędowej kontroli pozostałości pestycydów w produktach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni; dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2006/0132 (COD) ustalająca ramy wspólnotowego działania na rzecz osiągnięcia zrównoważonego stosowania pestycydów, a także rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów. Wymienione przepisy prawne są następstwem przyjętej w 1992 r. – zasady zrównoważonego stosowania pestycydów w Unii Europejskiej (Com (2006) 373 final), której celem jest zapobieganie negatywnym skutkom działania pestycydów przez zmniejszenie ich wpływu na zdrowie ludzkie i środowisko naturalne.

Rozporządzenie REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation, Chemicals*) ma całkowicie zmienić reguły dotyczące wprowadzania tysięcy substancji chemicznych na rynek. Nakłada ono obowiązek weryfikacji substancji chemicznych i kontrolę bezpiecznego wykorzystywania substancji wysokiego ryzyka

Tabela 4

NDS I NDSCH WYBRANYCH PESTYCYDÓW NA STANOWISKACH PRACY [6]
TLV-TWA and STEL of chosen of pesticides on works places [6]

Nazwa i nr CAS	NDS w zależności od czasu narażenia inhalacyjnego, mg/m ³		Oznakowanie narażenia	Normy w zakresie badań analitycznych
	NDS	NDSch		
Aldryna [309-00-2]	0,01	0,08	Ft, Sk	
Atrazyna [1912-24-9]	5	–	–	PN-Z-04182-24:2001
Bromfenwinfos [33399-00-7]	0,01	–	Ft, Sk	PN-87/Z-04182/07
Chlorfenwinfos [470-90-6]	0,01	0,1	Ft, Sk	PN-87/Z-04182/08
Chloropiryfos [2921-88-2]	0,2	0,6	Ft, Sk	PN-Z-04182-23:2000
2,4-D [94-75-7]	7	–	Ft, I	PN-86/Z-04175/02
DDT [50-29-3]	0,1	0,8	Ft, Sk	
Demeton-S [8022-00-2]	0,1	0,8	Sk	PN-Z-04182-26:2002
Dichlorfos [62-73-7]	1	3	Ft, Sk	PN-90/Z-04182/17
Dieldryna [60-57-1]	0,1	0,8	Ft, Sk	
Dimetoat [60-51-5]	0,2	0,6	Sk	PN-Z-04182-22:2000
Endryna [72-20-8]	0,01	0,08	Ft, Sk	
Fenitron [122-14-5]	0,02	0,1	Ft	PN-87/Z-04182/11
Fenofos [944-22-9]	0,1	–	Sk	
HCH [608-73-1]	0,05	0,4	Sk	
Kaptan [133-06-2]	5	–	–	PN-Z-04182-28:2003
Karbaryl [63-25-22]	1	8	Ft	
Karbendazym [10605-21-7]	10	–	Ft	
Malation [121-75-5]	1	10	Ft, Sk	PN-87/Z-04182/10
MCPA [94-74-6]	1	5	Ft, I, Sk	PN-86/Z-04176/02
Metoksychlor [72-43-5]	10	–	–	PN-Z-04182-27:2001
Metyloparation [298-00-0]	0,1	0,6	Ft, Sk	
Propoksur [114-26-1]	0,5	2	Ft, Sk	PN-86/Z-04154/02
Pyretryny [8003-34-7]	5	–	–	
Sulfotep [3689-24-5]	0,1	–	Sk	
Trichlorfon [52-68-6]	0,5	2	A, Ft, Sk	PN-87/Z-04182/09

Ft – substancje działające toksycznie na płód; Sk – substancje wchłaniające się przez skórę; I – substancje działające drażniąco na skórę; A – substancje uczulające na skórę lub układ oddechowy.

na wszystkich etapach cyklu ich użytkowania, stawiając wymagania w zakresie produkcji, handlu i zastosowania. Obecnie niewiele z tych substancji i preparatów jest dokładnie przebadanych pod kątem ich wpływu na zdrowie człowieka i środowisko naturalne. Wystarczy tylko przypomnieć, że liczba substancji najwyższego ryzyka (np. rakotwórcze, mutagenne czy powodujące bezpłodność) szacowana jest na półtora tysiąca.

W Polsce sprawy związane z ochroną roślin reguluje ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin (DzU z 2004 r., nr 11, poz. 94 oraz 96 z późn. zm.) będąca implementacją rozporządzenia unijnego do prawa polskiego, ustawa o bezpieczeństwie żywności i żywienia (DzU 2006, nr 171, poz. 1225), a także rozporządzenia: ministra rolnictwa i rozwoju wsi z dnia 17 maja 2005 r. w sprawie zakresu badań, informacji i danych dotyczących środków ochrony roślin i substancji aktywnej oraz zasad sporządzania ich oceny (DzU

nr 100, poz. 839), rozporządzenie MRiRW z dnia 18 października 2004 r. w sprawie upoważnienia jednostek organizacyjnych do opracowywania ocen i raportów dotyczących środków ochrony roślin (DzU nr 238, poz. 2399), rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) pestycydów, które mogą znajdować się w produktach spożywczych lub na ich powierzchni (DzU nr 119, poz. 817), rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 20 kwietnia 2004 r. w sprawie pobierania próbek żywności do oznaczania pozostałości chemicznych środków ochrony roślin (DzU nr 86, poz. 810) i rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 24 września 2007 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych (DzU nr 174, poz. 1222).

W rozporządzeniu ministra zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. umieszczono wartości NDP dla

substancji aktywnych, obowiązujące w UE, oraz wartości NDP innych krajów nieuwzględnione w prawie UE. Polskie prawo poszerzono także o niezwykle ważne zagadnienie związane z fazą rzeczywistego stosowania środków ochrony roślin, które odgrywa kluczową rolę w ustaleniu całkowitego zagrożenia występującego przy stosowaniu pestycydów (substancji aktywnej i dodatków). Ten etap przystosowawczy w Polsce zrealizowano przez przyjęcie w czerwcu 2007 r. postanowień rozporządzenia REACH.

Zagrożenia

W związku z wielką skalą stosowania pestycydów w rolnictwie duże znaczenie ma rodzaj i jakość produkowanych preparatów, ich toksyczność, trwałość w środowisku i utrzymywanie się w glebie, na roślinach, w wodzie itd., ponieważ wiele z nich stanowi potencjalne zagrożenie dla człowieka i zwierząt. Wśród pestycydów występują substancje o działaniu rakotwórczym, mutagennym i teratogennym, w tym pestycydy chloroorganiczne utrzymujące się w środowisku przez czas liczony latami, wykazujące dużą mobilność w ekosystemach oraz kumulujące się w organizmach zwierząt. Asortyment najgroźniejszych środków chloroorganicznych (DDT, HCH, Aldrina i in.) został już wycofany z użycia w wielu krajach, w tym także w Polsce.

Według WHO pestycydy są przyczyną rocznego zatrucia ok. 1,5 mln ludzi na świecie, wśród których występują rolnicy, pracownicy firm produkujących chemikalia, konsumenci.

Spożywanie produktów rolnych zanieczyszczonych pestycydami przed upływem karencji, prowadzi rocznie w UE do 20 tys. zgonów.

Najgroźniejszymi skutkami chorób wywołanych pozostałościami pestycydów w produktach żywnościowych są:

- zmiany nowotworowe, mutagenne i teratogenne
- uszkodzenia układu odpornościowego, zaburzenia hormonalne
- choroby układu oddechowego, trawienno, limfatycznego, skórne
- synergizm działania w odniesieniu do palaczy i ludzi nadmiernie spożywających alkohol.

Od środków ochrony roślin wymaga się działania selektywnego, wysokiej toksyczności w stosunku do szkodników, a niskiej dla innych organizmów, w tym dla człowieka, szybkości działania, a także zdolności do rozpadu w określonym czasie (tab. 2.).

Wskaźnikiem ekspozycji pestycydów na żywy organizm jest bioakumulacja w tkankach, którą można ustalić na drodze analizy chemicznej. Przy trudnościach z jego ustaleniem stosuje się formuły empiryczne do obliczenia współczynnika biokoncentracji (BCF), a następnie ustala się zależność stężenia

TRWAŁOŚĆ WYBRANYCH PESTYCYDÓW W ŚRODOWISKU [5, 7]
The durability of chosen of pesticides in environmental [5, 7]

Pestycyd	Czas rozpadu	% rozpadu
Aldryna	1 – 6 lat	95%
DDT	4 – 30 lat	95%
γ-HCH	3 – 10 lat	95%
Chlorfos [pH 1-5, temp. 20 °C]	3 miesiące	50%
Dichlorfos (DDVP) [20 °C]	2 miesiące	50%
Dieldryna	5 – 25 lat	95%
Fosdrin [pH 7, temp. 20 °C]	35 dni	50%
Heptachlor	3 – 5 lat	95%
Chlorfenwinfos [pH 9,1, temp. 38 °C]	16 dni	50%
Chlorfenwinfos [pH 3, temp. 50 °C]	1,2 lata	brak danych
Metasystoks S [pH 1-5, temp. 30 °C]	240 dni	50%
Paration [pH 1-5, temp. 10 °C]	8,3 lat	50%
Systoks [pH 1-5, temp. 10 °C]	2,6 lat	50%
Szradan (OMPA) [pH 7]	100 lat	50%

pestycydu w organizmie w odniesieniu do jego stężenia w otaczającym środowisku (np. w wodzie). Ważną rolę w ustalaniu wskaźnika bioakumulacji odgrywa współczynnik podziału oktanol/woda (log K_{ow}) charakteryzujący podział pestycydów na granicy tłuszcz/woda.

W klasyfikowaniu stopnia toksyczności pestycydów ujmuje się takie kryteria, jak: wartość współczynników bioakumulacji (K_b) i podziału oktanol/woda (log K_{ow}), stężenie śmiertelne (LC_{50}), dawka śmiertelna (LD_{50}), dawka efektywna (EC_{50}). W tabeli 3 (str. 6.) zestawiono klasyfikację toksyczną środków ochrony roślin na podstawie wspomnianych kryteriów.

W ocenie toksyczności pestycydów na stanowisku pracy stosuje się parametry Najwyższego

Dopuszczalnego Stężenia (NDS) i Najwyższego Dopuszczalnego Stężenia Chwilowego (NDSch), wartości których przedstawiono w tab. 4 (str. 7.).

Czas rozkładu pestycydów w środowisku jest cechą decydującą przy ich stosowaniu. Najczęściej rozpad pestycydów zachodzi pod wpływem czynników biochemicznych, chemicznych i fotochemicznych, przy czym pestycydy polarne ulegają szybszej degradacji niż pestycydy niepolarne. W odniesieniu do rolnictwa, niezależnie od sposobu stosowania pestycydów, większa część ich przechodzi do gleby, w której ulega akumulacji, przemianom do innych związków, rozpadowi, bioakumulacji w organizmach oraz migracji w glebie, wodzie i powietrzu (tab. 5.).

Tabela 5

Analityczna ocena pozostałości pestycydów

W celu określenia wielkości gromadzenia się pestycydów w organizmie człowieka i zwierząt, w glebie i wodzie oraz przy ustalaniu i ocenie pozostałości pestycydów w płodach rolnych i produktach ich przetworzenia olbrzymią rolę odgrywają specyficzne i selektywne metody analityczne oznaczania śladowych pozostałości pestycydów, poprzedzone właściwymi technikami wydzielenia analitów ze złożonej matrycy (glebowej, wodnej, powietrznej, roślinnej, tkanki mięsnej, żywnościowej), ich oczyszczenia, a następnie analizowania. Często też zachodzi potrzeba wzbogacania próbki lub eliminowania składników matrycy.

Przy wyodrębnianiu analitów pestycydowych z próbki stosuje się różne techniki zależnie od postaci fizycznej matrycy (gaz, ciecz, ciało stałe), takie jak – destylacja, wymrażanie, filtracja, ekstrakcja do fazy gazowej, ciekłej, stałej (GLE, GSE, LLE, LSE, SPE, SPME), techniki membranowe, derywatywacja, adsorpcja w roztworze lub na nośnikach stałych, wymiana jonowa itd.

W przypadku ekstrakcji rozpuszczalnikowej, bardzo często stosowanej w wyodrębnianiu pozostałości pestycydów z próbek bardzo ważną rolę odgrywa typ ekstrahenta lub skład mieszaniny ekstrahentów, którym stawia się wiele warunków, m.in., aby nie reagowały z analitem, nie rozpuszczały naturalnych wosków i tłuszczów zawartych w badanym materiale roślinnym czy zwierzęcym, umożliwiały wyodrębnienie szukanego połączenia, nie przeszkadzały w oznaczaniu stosowaną metodą. Zastosowanie ekstrakcji wymaga także m.in. sprawdzenia na wzorcach pestycydów wielkości odzysku. Metodami wykorzystywanymi w analizie pestycydów są: chromatografia w różnych wariantach (TLC, GC, LC, IC) z różnymi detektorami (FID, NPD, ECD, MSD) oraz techniki sprzężone, (GC/MS, GC/ICP/MS, GC/MS/MS, HPLC/UV, HPLC/DAD, spektrofotometria (UV, VIS, IR), kolorymetria, metody aktywacyjne, analiza elementarna pierwiastków i in. [8] Techniki analityczne w zakresie badania pestycydów w wymienionych matrycach powinny umożliwiać rozdzielanie, wykrycie i oznaczenie śladów ilości substancji szkodliwych lub ich metabolitów na poziomie mikro- i nanogramów w próbce.

Procedury analityczne w oznaczaniu pestycydów w próbkach środowiskowych są opisane w normach polskich PN, PN-EN, normach europejskich EN, amerykańskich EPA, OSHA, NIOSH i in. fakultatywnie stosowanych lub w metodach wypracowanych przez poszczególne akredytowane laboratoria analityczne. Z norm zalecanych do analizy pozostałości pestycydów należy wymienić normę PN-EN ISO/EC 17025:2001 + Ap. 1:2003 w zakre-

Tabela 6

WARTOŚCI NAJWYŻSZYCH DOPUSZCZALNYCH POZIOMÓW ZAWARTOŚCI WYBRANYCH PESTYCYDÓW W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH POCHODZENIA ZWIERZĘCEGO

The highest values of admissible levels of content chosen the pesticide in food products of animal origin

Pestycydy mające powinowactwo do tłuszczu	Najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości, mg/kg			Pestycydy nie mające powinowactwa do tłuszczu	Najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości, mg/kg		
	tłuszcz zawarty w mięsie i produktach mięsnych	mleko i produkty mleczne	jaja bez skorup		mięso i produkty mięsne	mleko i produkty mleczne	jaja bez skorup
Aldryna i Dieldryna	0,2	0,006	0,02	2,4-D	0,05 mięso	0,01	0,05
Chlordan	0,05	0,002	0,005	Aldikarb	0,01	0,01	0,01
Chlorfenwinfos	0,01	0,01	0,01	Dichlorfos (DDVP)	0,05	0,02	0,05
Chloropiryfos	0,05 drób	0,01	0,01	Ditio – karbaminiany	0,05	0,05	0,05
Cypermetyryna	0,05 drób	0,02	0,05	Fenprofimorf	0,01 drób	0,01	0,01
DDT	1,0	0,04	0,05	Glifosat	0,01	0,01	0,01
Endryna	0,05	0,001	0,005	Karbendazym	0,05	0,05	0,05
Heptachlor	0,2	0,004	0,02	Monolinuron	0,05	0,05	0,05
Kaptan	0,01	0,01	0,01	Paration	0,05	0,05	0,05
Lindan (γ-HCH)	0,02	0,001	0,1	Propoksur	0,05	0,05	0,05
Permetryna	0,5	0,5	0,05	Tiodikarb	0,02	0,02	0,02
Triazofos	0,01	0,01	0,01	Trichlorfon	0,1	0,05	-

sie pozostałości pestycydów oraz normy do oznaczania pozostałości pestycydów: PN-EN 12393:2000, PN-EN 12393:2002, PN-EN 13191:2002, PN-EN 1528:2000. Umożliwiają one oznaczanie NDP w próbkach płodów rolnych, żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego zgodnie z wymaganymi poziomami ustalonymi przez ministra zdrowia w rozporządzeniu z dnia 16 maja 2007 r. Tabele 6. i 7. zawierają informacje o NDP pozostałości pestycydów w produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego wykazujących (i niewykazujących) powinowactwo do tłuszczu lub środka spożywczego pochodzenia zwierzęcego oraz wyniki badań uzyskane w akredytowanym laboratorium Państwowej Inspekcji Sanitarnej z wykorzystaniem obowiązujących norm na zgodność z NDP określonych w przytoczonym rozporządzeniu ministra zdrowia.

Kierunki ograniczania zużycia pestycydów

Intensywne stosowanie pestycydów w wielu krajach doprowadziło do skażenia środowiska, znacznego zmniejszenia bioróżnorodności flory terenów rolniczych i pogłowia zwierzyny łownej oraz pogorszenia jakości przetworów spożywczych. Te sygnały poważnie wpłynęły na politykę Unii Europejskiej w sprawie intensywnego stosowania syntetycznych środków ochrony roślin, wyrażoną działaniami w zakresie ochrony konsumentów, pracowników rolnych oraz środowiska przed bezpośrednimi i pośrednimi skutkami stosowania pestycydów na terenach rolnych, przy ciekach wodnych i wrażliwych siedliskach przyrodniczych.

W akcji związanej z redukcją zagrożeń pestycydowych w środowisku Unia Europejska zaleca strategię zrównoważonego stosowania pestycydów, której zasady to:

- minimalizacja ryzyka przez stosowanie pestycydów o niższej toksyczności
- wzmożona kontrola dystrybucji i stosowania
- wprowadzenie intensywnego szkolenia rolników w kierunku utrzymania właściwego dawkowania pestycydów, prowadzenia ewidencji oprysków, rodzajów użytych substancji i rodzaju upraw
- stosowanie atestowanych urządzeń do spryskiwania upraw
- obłożenie podatkiem „pestycydowym” firm agrochemicznych, który byłby przeznaczony na pokrycie kosztów instytucji wydających pozwolenia, inspekcje i testy badawcze oraz na szkolenia.

Efektem wprowadzenia długofalowego programu było znaczne zmniejszenie ilości stosowanych środków ochrony roślin i spadek liczby oprysków. Realizowana polityka zrównoważonego stosowania pestycydów na przykładzie Danii wskazuje na znaczący spadek sprzedaży pestycydów w latach 1981 – 2003 – z 7 tys., Mg do 3 tys. Mg oraz spadek liczby oprysków z 2,7 do 2,0 z tendencją obniżenia do 1,4 oprysków bez znaczących strat ekonomicznych zarówno dla rolników, jak i społeczeństwa [10].

Podsumowanie

Obserwowana w latach 80. i 90. ubiegłego stulecia intensyfikacja stosowania chemicznych środków ochrony roślin, a także nawożenia mineralnego doprowadziła do znacznego wzrostu produkcji rolnej i obfitości pożywienia dającej nadzieję na zaspokojenie głodu w niektórych częściach globu ziemskiego. W pierwszych fazach działania „programów” pestycydowych bardzo szybko nastąpiło zwiększenie pro-

dukcji rolnej i jej przetworów, przyspieszenie procesu mechanizacji prac rolnych i związanych z tym korzyści ekonomicznych. Jednak z upływem czasu skutki „chemizacji rolnictwa” spowodowały zagrożenia wywołane pozostałościami pestycydów w środowisku oraz w płodach rolnych, prowadzące do produkcji niezdrowej żywności, degradacji flory i fauny oraz katastrof w niektórych ekosystemach kuli ziemskiej.

Opublikowane w 2006 r. przez Unię Europejską wyniki badań pozostałości pestycydów we wszystkich krajach Wspólnoty wykonane na kilkudziesięciu tysiącach próbek żywności wykazały, że w ok. 40% próbek przekroczono NDP pestycydów, a w ok. 4% próbek drastyczne przekroczenie tych poziomów, co wskazywało na ich szkodliwość dla człowieka, wzrost ryzyka zachorowalności obywateli Unii oraz jednocześnie nielegalny obrót tymi produktami na rynku europejskim. Do grupy produktów najbardziej „skażonych” pestycydami należały owoce i warzywa. Również w żywności dla dzieci stwierdzono przekroczenie pozostałości pestycydów.

Obowiązujące w UE przepisy prawne określające NDP pestycydów w żywności przyniosły spodziewane efekty, jednak w świetle przytoczonych faktów wymagają one poszerzenia i objęcia całego asortymentu środków ochrony roślin, a więc tych, które nie mieszczą się w rozporządzeniu REACH. Będzie to zadanie niezmiernie trudne z uwagi na ogrom prac związanych z oceną setek tysięcy substancji i preparatów oraz silny opór przemysłowego lobby, które będzie ponosiło najwyższe koszty wdrażania zasady zrównoważonego stosowania pestycydów.

PIŚMIENNICTWO

[1] <http://osha.europa.eu/sector/agriculture>
 [2] D. Stankiewicz *Ochrona środowiska wiejskiego*. <http://biurose.sejm.gov.pl>
 [3] S.F. Zakrzewski *Podstawy toksykologii środowiska*. PWN. Warszawa 1995
 [4] *Środki ochrony roślin*. Zjednoczenie Przemysłu Organicznego „Organika”. Łódź 1981
 [5] *Zarys Ekotoksykologii* pod red. J. Namieśnik, J. Jaśkowski. EKO-Pharma. Gdańsk 1995
 [6] *Czynniki szkodliwe w środowisku pracy – wartości dopuszczalne*. CIOP-PIB. Warszawa 2005
 [7] G. Schrader *Die Entwicklung Neuer Insektizider Phosphorsäure Ester*. 3 Aufl. Verlag Chemie. Weinheim 1963
 [8] *Analytical Methods for Pesticides*. Ed. G. Zweig. Academic Press. New York – London 1964
 [9] *Wykaz metod badawczych stosowanych w laboratoriach analiz instrumentalnych objętych systemem jakości. Metody GC/ECD*. Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Gdańsku. Laboratorium Analiz Instrumentalnych. Gdańsk, grudzień 2006
 [10] Pesticide Action Network – Europe. *Duński program redukcji zużycia pestycydów*. September 2005

Tabela 7

ZAKRES POMIAROWY METOD ANALIZY POZOSTAŁOŚCI WYBRANYCH PESTYCYDÓW W PRÓBKACH ŻYWNOCI [9]

The measuring range of methods of analysis remainder chosen pesticides in sample the food [9]

Norma/metoda	Próbka	Pestycyd	Zakres pomiarowy metody, ng/cm ²	Granica oznaczalności metody, ng/cm ²
PN-EN 1528-1-4:2000 GC/ECD	żywność o wysokiej zawartości tłuszczu	α/β/γ/δ-HCH, DDT, Heptachlor, Aldryna, Dieldryna, Endryna, Metoksychlor	0,5-10	0,5
PN-EN 12393-1-3:2000 GC/ECD	żywność o niskiej zawartości tłuszczu	Aldryna, Dieldryna, DDT, α-HCH, Heptachlor, Metoksychlor, Endryna, cis i trans-Permetryna	2-50	2
		Metylobromofos, Etylobromofos, Dichlorofluanid, Dichlorfos, Etoprofos, Fenitrotion, Fenofos, Malation, Metyloparation, Terbufos	20-500	20
		Dimetoat, Folpet, Nitrofen, Paration, Tolilfluaniid	20-500	3
		Kaptan, Triazofos	20-500	4