

doc. dr inż. Regina Taylor
mgr inż. Halina Florczyk

Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej

WYSTĘPOWANIE PESTYCYDÓW W WODACH ODPŁYWAJĄCYCH ZE ZLEWNI ROLNICZYCH

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych na 19 zlewniach użytkowanych rolniczo i uznanych za reprezentatywne dla: Pomorza Środkowego, Pojezierza Wielkopolskiego, Wyżyny Śląskiej i Podgórze Zachodnio-Sudeckiego — ustalono stopień skażenia wód środkami ochrony roślin. Przedmiotem badań były insektycydy: chloroorganiczne, karbaminianowe, fosforoorganiczne oraz herbicydy pochodne kwasów chlorofenoksyoctowych. Otrzymane wyniki badań stanowiły podstawę oceny poziomu obciążenia badanych wód tymi substancjami, określonego wielkością wykrytych stężeń i wielkością chwilowego odpływu wyrażonego w g lub mg/ha·d.

Dalsza intensyfikacja produkcji i stosowanie nowych pestycydów wymaga nie tylko pogłębienia wiedzy w zakresie ich właściwości i wywoływania skutków w środowisku lecz także znajomości aktualnego obciążenia tymi związkami poszczególnych komponentów środowiska.

Systematyczne badania nad występowaniem pestycydów, prowadzone dotychczas w Polsce, dotyczyły oceny ich zawartości w wodach powierzchniowych, wpływających ze specyficznych terenów na Żuławach (Taylor i inni, 1977) oraz poziomu obciążenia nimi głównych rzek kraju (Zalewski, Florczyk, 1978).

Poziom skażenia tymi substancjami wód rzek: Wisły czy Odry, których zlewnie obejmują większość obszaru Polski, nie pozwala na bezpośrednie określenie wpływu rolnictwa na jakość wód powierzchniowych, ponieważ stopień skażenia tych rzek kształtuje się nie tylko pod wpływem zanieczyszczeń obszarowych lecz także pochodzących ze źródeł punktowych, nie związanych bezpośrednio z produkcją rolniczą. Celem niniejszej pracy było określenie wpływu, jaki na zawartość pestycydów w powierzchniowych wodach płynących wywiera chemiczna ochrona roślin, traktowana jako obszarowe źródło zanieczyszczenia.

Zakres i metodyka pracy

Badania przeprowadzono w latach 1977—79 w 19 zlewniach cząstkowych, które nie posiadały punktowych źródeł zanieczyszczenia i reprezentowały obszary rolnicze kilku regionów kraju (Taylor i inni, 1979; Florczyk, 1979; Pudo i inni, 1980) tj.:

— Pomorze Środkowe — 6 zlewni cząstkowych: Wietcisa — 1, Radunia — 2, Ciek spod Hopowa — 1, Wda — 2;

— Pojezierze Wielkopolskie — 6 zlewni cząstkowych: Noteć Wschodnia — 2, Kanał Rogalin — Gopło — 2, Ciek spod Kuśnierza — 2;

— Wyżyna Śląska — 5 zlewni cząstkowych: Brynica — 3, Trzonka — 2;

— Pogórze Zachodnio-Sudeckie — 1 zlewnia rzeki Piasecznej;

— Karkonosze Zachodnie — 1 zlewnia rzeki Kamiennej.

Zlewnie rzek Pomorza Środkowego są reprezentatywne dla dużego obszaru Polski północnej. Charakteryzują się urozmaiconą rzeźbą terenu, lekkimi silnie przepuszczalnymi glebami i tradycyjną, raczej ekstensywną gospodarką indywidualną.

Zlewnie Pojezierza Wielkopolskiego są płaskie lub lekko faliste, o dość żyznej glebie i intensywnie prowadzonej gospodarce rolnej. Zlewnie rzek Wyżyny Śląskiej i Podgórze Zachodnio-Sudeckiego zostały wybrane jako charakterystyczne dla obszarów wykorzystywanych rolniczo w rejonach podgórskich, natomiast typowo górski obszar zlewni Kamiennej, zalesionej w 100% przyjęto dla celów porównawczych. Powierzchnie badanych zlewni wynosiły 5 do 1386 km², udział w nich użytków rolnych stanowił 0—96%.

Przedmiotem badań były insektycydy chloroorganiczne (lindan — γ — HCH, DDT i jego metabolity DDD i DDE), insektycydy karbaminianowe (karbaryl), insektycydy fosforoorganiczne (chlorfenwinfos i fenitrofon) oraz herbicydy pochodne kwasów chlorofenoksyoctowych (MCPA i 2,4 D).

Próbki wody do analizy pobierano z rzek co 2 tygodnie, w przekrojach zamykających badane zlewnie. We wszystkich próbkach w ciągu całego okresu badań oznaczono insektycydy chloroorganiczne oraz herbicydy. Insektycydy

fosforoorganiczne i karbaryl, z uwagi na małą trwałość w środowisku wodnym, oznaczono w okresie ich stosowania (kwiecień — październik); w rzekach Pomorza Środkowego w ciągu całego okresu badań, w pozostałych rzekach w rocznym cyklu badań 1978/79. W wodach rzek Pojezierza Wielkopolskiego i rzeki Piasecznej nie badano zawartości insektycydów fosforoorganicznych. Zastosowano następujące metody analityczne:

— insektycydy chloroorganiczne — metodą chromatografii gazowej wg PN-79/C-04608.15

— insektycydy fosforoorganiczne — metodą chromatografii gazowej wg PN-79/C-04608.14

— insektycydy karbaminianowe — metodą chromatografii cienkowarstwowej wg PN-77/C-04608.12

— herbicydy metodą chromatografii cienkowarstwowej (Bogacka, Taylor 1970).

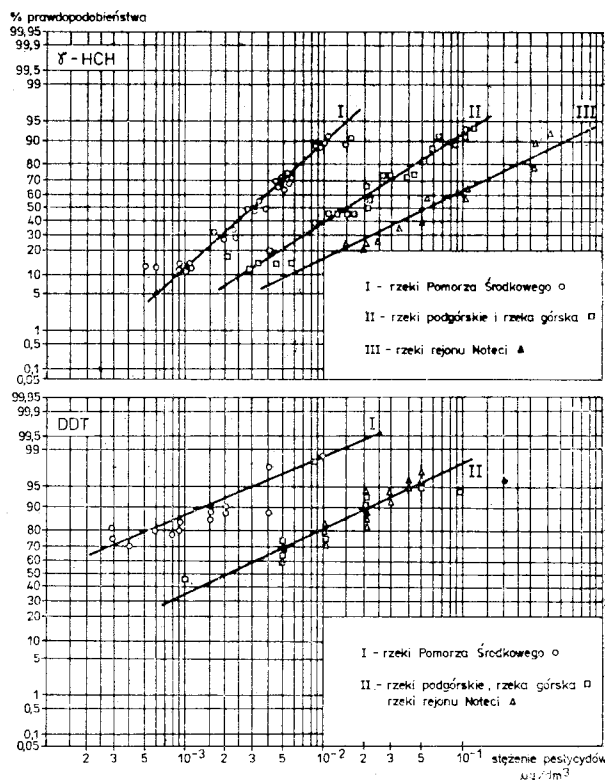
Stopień zanieczyszczenia badanych wód insektycydami z grupy węglowodorów chlorowanych (lindan oraz suma DDT i metabolitów) scharakteryzowano określając prawdopodobieństwo występowania określonych stężeń, za które przyjmowano częstość występowania danych wartości stężeń wraz z niższymi wyrażoną w procentach (Straub 1954, Eckenfelder, O'Connor 1964).

Wyniki badań i dyskusja

Spośród insektycydów chloroorganicznych, tylko lindan jest obecnie szeroko stosowany w rolnictwie krajowym. Mając na uwadze poprzedni okres powszechnego stosowania DDT, w badaniach uwzględniono również DDT i jego metabolity DDD i DDE, ze względu na dużą trwałość tych związków w środowisku. Zgodnie z przypuszczeniami, lindan występował prawie we wszystkich próbkach analizowanych wód. Kompleks DDT wykrywano rzadziej, zależnie od związku i badanej rzeki, w 9—73% próbek.

Wykrywane zawartości pestycydów wahały się od części nanograma do 1 mikrograma w litrze wody. Opierając się na wyznaczonym prawdopodobieństwie występowania określonych stężeń lindanu i DDT (rys. 1), można z 90% prawdopodobieństwem twierdzić, że stężenie lindanu w rzekach Pomorza nie przekraczało $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (krzywa I), w rzekach podgórskich i górskiej rzece Kamiennej — $0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Krzywa II) i w rzekach Pojezierza Wielkopolskiego — $0,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Z tym samym prawdopodobieństwem można twierdzić, że stężenie DDT w rzekach Pomorza nie przekraczało $0,0018 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (krzywa I), zaś w pozostałych rzekach — $0,0200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (krzywa II).

Dokonała analiza oparta na zgromadzonych informacjach o ilości zużytych środków ochrony roślin na obszarach badanych zlewni i wynikach badań ich zawartość w wodach odpływających, wykazała brak jakiegokolwiek zależności



Rys. 1 Prawdopodobieństwo występowania określonych wartości stężeń insektycydów chloroorganicznych wraz z niższymi

między tymi wielkościami. Nie stwierdzono też wyraźnych związków pomiędzy sezonem lub natężeniem przepływu a wartościami ładunków i stężeń. Zaobserwowany fakt należy tłumaczyć tym, że zapasy niezwykle trwałych substancji nagromadzone w środowisku przez wieloletnie stosowanie i krążące za pośrednictwem atmosfery stanowią dla wód poszczególnych rzek stałe tło o określonym poziomie, maskujące małe ilości pestycydów, przedostające się do wód ze spływem powierzchniowym. Charakterystyczne jest również skażenie obszaru zlewni górskiej całkowicie zalesionej, z której wypływające wody wykazywały obecność lindanu, dochodzącą sporadycznie do $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a DDT do $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Zaobserwowane proporcje między stężeniem DDT i jego metabolitów w próbkach wody były zbliżone we wszystkich rzekach i kolejnych cyklach rocznych badań. Średni wagowy udział poszczególnych związków w kompleksie obliczony z 740 oznaczeń wynosił: 33% DDT, 41% DDD i 26% DDE. Stosunek ten świadczy o wyraźnej przewadze metabolitów nad związkiem macierzystym, potwierdza to również średni procent dodatnich wyników analizy: 29 dla DDT, 44 dla DDD i 45 dla DDE. Największy udział DDD w kompleksie wskazuje na dominację redukcyjnych kierunków degradacji DDT w środowisku wodnym. Wydaje się to uzasadnione zważywszy, że insektycydy polichlorowane są gromadzone w osadach dennych, gdzie często panują warunki anaeerobowe. Analizując zakres stężeń insektycydów chloroorganicznych, stwierdzony w badanych wodach można wnioskować, że stężenia w spora-

dycznych przypadkach zbliżone były do granicy toksyczności, dla najbardziej wrażliwych organizmów wodnych — wynoszącej $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dopuszczalne zawartości lindanu i DDT zaproponowane przez specjalistów krajów członkowskich RWPG wynoszą $0,1$ i $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast zalecone przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska odpowiednio $0,02$ i $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Tak więc, otrzymane wyniki wykazują, że najwyższe prawdopodobne stężenia obu pestycydów są w wodach rzek Pomorza Środkowego około 10 razy niższe od dopuszczalnych i nie przekraczają wartości granicznych w wodach rzek, z których wyniki wyznaczają krzywą II, tak dla lindanu jak i DDT.

Wyjątek stanowią intensywnie wykorzystywane rolniczo zlewnie rejonu Noteci, z obszaru których odpływające wody wykazywały stężenia znacznie wyższe od dopuszczalnych (krzywa III).

Pozostałe pestycydy: karbaryl, chlorfenwinfos, fenitroton, MCPA i 2,4-D identyfikowano w analizowanych wodach sporadycznie i to głównie w okresie ich stosowania. Jak wynika z danych przedstawionych w tab. 1, stężenia tych związków niekiedy wielokrotnie przekraczały poziom uznany w pracach RWPG jako bezpieczny. Szczególnie duże przekroczenia (15-100 razy dla stężeń maksymalnych) stwierdzono w przypadku karbarylu i chlorfenwinfosu (związków szeroko stosowanych do zwalczania stonki) oraz MCPA — herbicydu najpowszechniej używanego w chwili obecnej. MCPA jak i 2,4-D występował w najwyższych stężeniach nie przekraczających $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tabela 1

**WYSTĘPOWANIE INSEKTYCYDÓW KARBAMINIANOWYCH
I FOSFOROORGANICZNYCH ORAZ HERBICYDÓW,
POCHODNYCH KWAŚÓW CHLOROFENOKSYOCTOWYCH**

Pestycyd	Ilość oznaczeń	% wyników dodatnich	% wyników wyższych niż stężenie bezpieczne	Stężenia $\mu\text{g}/\text{dm}^3$		
				maksymalne	średnie (z wyn. dodat.)	bezpieczne (wg prop. RWPG)
Karbaryl	211	23	73	10	0,5	0,1
Chlorfenwinfos	79	11	78	0,370	0,126	0,01
Fenitroton	123	13	23	0,082	0,019	0,05
MCPA	484	22	87	15	1,9	0,5
2,4-D	484	12	43	15	1,2	1,0

Wykryte ilości tej grupy pestycydów, tłumaczy fakt masowego stosowania preparatów herbicydowych, które w okresie badań przewyższały wielokrotnie sumę wszystkich stosowanych insektycydów.

Opierając się na chwilowych wielkościach prowadzonych ładunków można przyjąć, że w okresie występowania pestycydów w badanych wodach, jednostkowe ładunki insektycydów chloroorganicznych, odpływających ze zlewni osiągały następujące najwyższe wartości dla:

Pomorza Środkowego — γ — HCH — $0,918 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDT — $0,159 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDD — $0,485 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDE — $0,102 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$
Pojezierza Wielkopolskiego — γ — HCH —

$2,578 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDT — $0,455 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDD — $0,395 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$ i DDE — $0,285 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$

Wyżyny Śląskiej — γ — HCH — $3,689 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDT — $0,916 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDD — $0,432 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$ i DDE — $3,110 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$

Pogórza Zachodnio-Sudeckiego — γ — HCH — $12,674 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDT — $1,156 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$, DDD — $3,633 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$ i DDE — $1,068 \text{ mg}/\text{ha} \cdot \text{d}$.

Jednostkowe ładunki odpływu insektycydów karbaminianowych osiągały następujące maksymalne wielkości: karbaryl $0,087 \text{ g}/\text{ha} \cdot \text{d}$, fenitroton — $0,0012 \text{ g}/\text{ha} \cdot \text{d}$, chlorfenwinfos $0,010 \text{ g}/\text{ha} \cdot \text{d}$. Wielkości jednostkowych ładunków odpływu herbicydów z grupy chlorofenoksyoctowych dla badanych zlewni osiągały najwyższe wartości, w przypadku 2,4 — D — $0,272 \text{ g}/\text{ha} \cdot \text{d}$ oraz MCPA — $0,289 \text{ g}/\text{ha} \cdot \text{d}$.

Wnioski

Przeprowadzone badania nad skażeniem pestycydami wód rzecznych odpływających ze zlewni rolniczych, wykazały że:

— poziom stężeń insektycydów chloroorganicznych, w większości analizowanych przypadków nie przekracza granicy wielkości uznanej za bezpieczną dla środowiska wodnego, wyjątek stanowią rzeki rejonu Noteci Wschodniej, w których sporadycznie wykrywano znacznie wyższe zawartości lindanu,

— stwierdzone ilości DDT i jego metabolitów świadczą o dużej ich kumulacji w zlewniach badanych rzek a obecność DDT nie wskazuje na całkowite wyeliminowanie jego stosowania w ochronie roślin,

— wykrywalność metod oznaczania herbicydów pochodnych kwasów chlorofenoksyoctowych i insektycydów karbaminianowych jest około 1000 razy mniejsza niż chlorowanych, stąd też wynika niemożliwość uchwycenia najmniejszych stężeń tych związków w wodzie, a więc i oceny dynamiki ich występowania i zaniku w wodach.

— pestycydy te nie wykazują dużej trwałości w środowisku wodnym ani tendencji do kumulowania się w organizmach, lecz stężenia chwilowe stwierdzone w czasie badań mogą stanowić zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Przypuszczenie to potwierdzają dotychczasowe badania Groby i Wiktora (1979) oraz Bogackiej i innych (1983), które wykazały, że insektycydy karbaminianowe i fosforoorganiczne charakteryzują się dużą toksycznością dla fauny wodnej, natomiast herbicydy a zwłaszcza MCPA — już w niskich stężeniach ujemnie oddziałują na niektóre rośliny wodne,

— stwierdza się pilną potrzebę prowadzenia dalszej kontroli zawartości insektycydów chloroorganicznych w naszych wodach a zwłaszcza kontrolę aktualnie szeroko stosowanych insektycydów karbaminianowych oraz herbicydów, z grupy kwasów chlorofenoksyoctowych.

LITERATURA

1. T. BOGACKA, R. TAYLOR, 1970: Oznaczenia herbicydów 2,4-D i MCPA w wodzie metodą chromatografii cienkowarstwowej. *Chem. Anal.* 15, (143—145).
2. T. BOGACKA, J. WIKTOR, J. GROBA, 1983: Toksyczność i biodegradacja wybranych pestycydów w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 16/2 (145—159).
3. W. W. ECKENFELDER, D. I. O'CONNOR, 1964: *Biological Waste Treatment*. Pergamon Press, Pandon, 229.
4. H. FLORCZYK, 1979: Współczynniki jednostkowego odpływu zanieczyszczeń obszarowych ze zlewni o różnej charakterystyce zagospodarowania. IMGW, Warszawa, maszynopis.
5. J. GROBA, J. WIKTOR, 1979: Próba ustalenia dopuszczalnych stężeń karbarylu, propoksuru i chlorfenwinfosu w wodach powierzchniowych. *Gospodarka Rybna*, 8(19—20).
6. J. PUDO, E. ERNDT, M. ŻEGLIN, 1980: Określenie odpływu rolniczych zanieczyszczeń obszarowych ze zlewni o różnej charakterystyce i formach wykorzystania na przykładzie rzeki Brynicy i Trzoni. IMGW, Warszawa, maszynopis.
7. C. P. STRAUB, 1954: Statistical Evaluation of Packing House Waste Data. *Engineering Bulletin, Proceedings of the Eighth Industrial Waste Conference*, 38, 1(222—239).
8. R. TAYLOR, T. BOGACKA, 1979: Transport of pesticides to the sea by the Vistula River. *Oceanology*, 11 (129—138).
9. R. TAYLOR, T. BOGACKA, M. BALCERSKA, 1977: Występowanie środków ochrony roślin w wodach powierzchniowych Żuław delty Wisły. *Prace IMGW*, 13(93—112).
10. R. TAYLOR i inni, 1979: Wpływ rolniczych zanieczyszczeń obszarowych na jakość wody rzek Pomorki, Więcisy, Raduni i Wdy. IMGW, Warszawa, maszynopis.
11. W. Zalewski, H. FLORCZYK, 1978: Insektycydy chloroorganiczne w wodach głównych rzek Polski. *Pestycydy*, 3(32—40).