

Maria Jankowska

Występowanie pestycydów w wodach naturalnych

Woda do picia powinna mieć korzystny skład dla zdrowia człowieka, nie powinna zawierać substancji dla niego szkodliwych i powinna być bezpieczna pod względem mikrobiologicznym. Jednakże badania toksykologiczne i epidemiologiczne dostarczają coraz więcej dowodów, że zanieczyszczenie wód naturalnych stwarza realną groźbę dla zdrowia konsumentów wody [1]. Wśród kilku tysięcy związków organicznych, zidentyfikowanych jako zanieczyszczenia wód, istotną grupę stanowią chemiczne środki ochrony roślin. Pewne grupy pestycydów są związkami podejrzewanymi o kancerogenność lub wręcz są kancerogenami. Stąd też konieczna staje się ocena zagrożenia pestycydowego wody do picia pochodzącej z ujęć zasilanych wodami ze zlewni rolniczych [2].

Normy jakości wody do picia ulegają ciągłej ewolucji, zwiększa się liczbę normowanych parametrów i zaostrza się normatywy. W projekcie rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze oraz warunków zaopatrzenia ludności w wodę, wśród 102 normowanych substancji nieorganicznych i organicznych znajduje się grupa 27 pestycydów, przy czym wartości normatywne oparto na rekomendacjach Światowej Organizacji Zdrowia [1].

Głównym źródłem pestycydów w wodach powierzchniowych, a także w glebach i powietrzu, jest rolnictwo. Z uwagi na fakt, że w Polsce blisko 50% wód ujmowanych przez zakłady wodociągowe stanowią wody powierzchniowe [3], w niniejszym artykule dokonano przeglądu stosowanych w rolnictwie środków ochrony roślin zawierających pestycydy, które mają być normowane w wodzie do picia.

Pestycydy w środkach ochrony roślin

Jednym z działań chroniących zdrowie człowieka przed szkodliwym wpływem pestycydów jest obowiązek rejestracji każdego preparatu stosowanego w ochronie roślin przed wprowadzeniem go do obrotu [4]. W 1995 roku dopuszczono do stosowania w ochronie roślin około 620 preparatów. Wykaz preparatów zawierających pestycydy normowane w wodzie do picia zestawiono w tabeli 1.

Na podstawie tych danych można stwierdzić, że spośród 27 pestycydów, dla których Nds w wodzie do picia ma być normowane, 10 pestycydów wycofano z użycia (aldikarb, aldryna, dieldryna, bromofos, chlordan, DDT, HCH, HCB, heptachlor, lindan i trichlorfon). Ponadto w 1997 r. nie dopuszczono do stosowania preparatów zawierających karbaryl i metoksychlor [5].

Obecność w środowisku wodnym pestycydów stosowanych w minionych latach może być skutkiem ich dużej trwałości, a także wysokiego współczynnika biokumulacji. Przykładowo, czas potrzebny do rozkładu DDT w 95% wynosi 4+30 lat, natomiast dieldryny – 5+25 lat [6]. Współczynnik biokumulacji (WB), będący ilorazem stężenia pestycydu w organizmie wodnym do stężenia pestycydu w wodzie, dla słabo rozpuszczalnego w wodzie HCH przyjmuje następujące wartości: dla glonów 320+1570, dla dafni 1360+3320 i dla ryb 1160+3740 [6].

Alachlor, chlorotalonil, cypermetryna, lindan i permetryna znajdują się w Stanach Zjednoczonych na liście substancji o prawdopodobnym działaniu rakotwórczym [6]. Aldryna, dieldryna, HCH i HCB znajdują się w wykazie substancji podlegających szczególnej kontroli w zakresie ich odprowadzenia do wód powierzchniowych (Dziennik UE z 24-08-95 [1]).

Aldryna, chlordan, DDT, dieldryna, techniczny HCH, heptachlor, lindan i HCB znalazły się w wykazie substancji biologicznie czynnych, stanowiących szczególne zagrożenie dla zdrowia ludzi, zwierząt i środowiska [7]. W wykazie tym znajduje się również atrazyna dla dawki przekraczającej 1,5 kg/ha.

Preparaty zawierające atrazynę i symazyne, na mocy Obwieszczenia Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej [5] nie są dopuszczone do stosowania w strefach ochrony pośredniej źródeł i ujęć wód. W strefach ochrony bezpośredniej ujęć wód nie wolno stosować żadnych środków ochrony roślin.

Środki ochrony roślin stosowane w woj. bydgoskim w 1995 r.

Na podstawie wykazu preparatów stosowanych w 1995 r. w województwie bydgoskim [8] (tab.2) można stwierdzić, że:

- spośród około 620 preparatów pestycydowych dopuszczonych do stosowania, najczęściej stosowano 185 preparatów, w tym 28 preparatów zawierających 14 substancji, które będą normowane w wodzie do picia,

- na dziesięciu rodzajach upraw, najczęściej i w największych ilościach stosowano preparaty zawierające deltametrynę (9 upraw) i cypermetrynę (8 upraw), zaś na trzech rodzajach upraw stosowano preparaty zawierające atrazynę, chlorotalonil, dichlofluamid i MCPA; preparaty zawierające alachlor i chloropiryfos były stosowane na dwóch rodzajach upraw, natomiast na pojedynczych uprawach stosowano preparaty zawierające chlorotoluron, 2,4-D, karbaryl, metoksychlor, symazyne, winklozoline,

- preparaty pestycydowe, zawierające chlorfenwinfos, dichlorfos i permetrynę, nie należały do stosowanych najczęściej i w największych ilościach.

Tabela 1. Preparaty pestycydowe, zarejestrowane do stosowania w 1995 r., zawierające substancje, które będą normowane w wodzie do picia

Nazwa substancji	Nazwa preparatu
Aldikarb	W
Aldryna i Dieldryna	W
Alachlor (r)	Alanex, Alatrif, Lasso
Atrazyna	Azoprim, Clap, Gesaprin,, Herbatoxol, Herbitor, Luxprim, Primextra
Bromofos	W
Chlordan	W
Chlorfenwinfos	Chlormecyd, Eniofos, Metos
Chloropiryfos	Decis, Prime, Dursban, Nurelle
Chlorotalonil (r)	Alto, Bravo, Clortosp, Eminenstar, Impact, Tilt
Chlorotoluron	Dicuran, Lentipur, Tolurex
Cypermetyrna (r)	Cymbusz, Cyperkil, Nurelle-D, Ripcord, Sherpa
2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy)	Aminopieliki
DDT i metabolity	W
Deltametryna	W
Dichlofluanid	Euparen
Dichlorfos	Nogos, Szklarniak, Winylofos
HCH (Heksachlorocykloheksan)	W
HCB (Heksachlorobenzen)	W
Heptachlor	W
Karbaryl (w)	Sevin
Lindan (r)	W
MCPA	Chwastotoxy, U46M Fluid
Metoksychlor (DMDT) (w)	Chlormecyd, Metofos płynny, Metox płynny, Propotox M
Permetryna (r)	Ambusz
Symazyna	Azotop, Gesatop
Trichlorfon	W
Winklozolina	Ronilan

W – wycofane ze stosowania, (w) – wycofane ze stosowania w 1997 r., (r) – prawdopodobnie rakotwórczy [6]

Toksyczność środków ochrony roślin

Do niedawna miarą toksyczności środka ochrony roślin była toksyczność substancji czynnej, znajdującej się w preparacie. Za podstawę siły działania toksycznego przyjmowano doustną dawkę substancji czynnej, wywołującą ostrą toksyczność, wyrażoną w mg/kg masy ciała zwierzęcia doświadczalnego (LD_{50}), tj. dawkę pestycydu powodującego śmierć 50% badanych zwierząt [4]. Na podstawie wartości LD_{50} wyodrębniono pięć klas toksyczności pestycydów. Pestycydy należące do I i II klasy toksyczności są truciznami, pestycydy należące do III i IV klasy – substancjami szkodliwymi, natomiast pestycydy zaliczane do klasy V uznawano za substancje nieszkodliwe, chociaż zakwalifikowanie niektórych pestycydów jako nieszkodliwe może budzić wątpliwości [6].

Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej [7] w istotny sposób zmieniło zasady zaliczania środków ochrony roślin do klas toksyczności. Wprowadzono cztery klasy toksyczności (zamiast dotychczasowych pięciu) w odniesieniu do ludzi, pszczoł oraz ryb i organizmów wodnych. Klasy toksyczności środków ochrony roślin dla ludzi przedstawiono w tabeli 3. Dotychczas LD_{50} określano dla pestycydu (substancji czynnej), natomiast zgodnie z rozporządzeniem [7], badaniom poddaje się środek ochrony roślin, o określonym składzie i zawartości substancji biologicznie czynnej.

W wykazie środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania w 1997 r. [5] znajduje się 713 preparatów wraz z określonymi klasami toksyczności dla ludzi. Środki ochrony roślin, zawierające substancje biologicznie czynne normowane w wodzie do picia, należą do następujących klas toksyczności dla ludzi:

- do klasy IV (mało szkodliwe) należą preparaty zawierające atrazynę, chlorotalonil, chlorotoluron, dichlofluanid, permetrynę i symazynę,

- preparaty zawierające alachlor, MCPA, należą do IV i III klasy (np. Atrasan 80 WP, zawierający 80% atrazyny – III klasa, Azoprim 50WP, zawierający 50% atrazyny – IV klasa),

- do klasy III (toksyczne) należą preparaty zawierające chloropiryfos, 2,4,-D i winklozolinę,

- preparaty z dichlorofosem należą do III i II klasy toksyczności (np. w II klasie toksyczności znajduje się Nogos 500EC zawierający dichlorfos w ilości 500 g/dm³, natomiast w klasie III znajduje się Szklarniak 08AE zawierający 8% dichlorfosu),

- preparaty z cypermetyną, deltametryną należą do IV, III i II klasy toksyczności (np. w IV klasie znajduje się preparat Sherpa 10EC zawierający 10% cypermetyny, w klasie III preparat Fury 100EC zawierający zeta-cypermetynę w ilości 100 g/dm³, natomiast w klasie II preparat Alphaguard 10EC zawierający 10% alfa-cypermetyny),

Tabela 2. Preparaty, najczęściej stosowane na terenie woj. bydgoskiego w 1995 r., zawierające pestycydy, które będą normowane w wodzie do picia

Rodzaj uprawy	Alachlor	Atrazyna	Chloro-piryfos	Chloro-talonil	Chloro-toluron	Cyper-metryna	2,4-D	Delta-metryna	Dichlo-fluanid	Karbaryl	MCPA	Metoksy-chlor	Syma-zyna	Winklo-zolina
Zboża				Tilt • Impact • Bravo Δ	Dicuran • Tolurex •	Cyperkil • Δ	Amino-pieliki D.P. •	Decis • D			Chwas-toxy • U46M Fluid •			
Ziem-niak				Bravo • Δ		Cyperkil •		Decis • Δ		Sevin	Chwas-toxy			
Buraki			Dursban •			Sherpa • Δ		Decis • Δ						
Rzepak	Alatrif • Lasso •					Sherpa • Δ Cyperkil • Δ Ripcord • Δ		Decis • Δ						
Kukury-dza	Lasso • Δ Alanex •	Azoprim • Δ Gesaprim • Primextra •												
Motyl-kowe						Sherpa • Δ Cymbusz • Δ		Decis • Δ						
Warzywa (ogórki, kapusta)				Bravo • Δ		Nurelle •		Decis • D	Euparen •			Propotox •		
Sady (jabłka)		Azoprim • Δ				Sherpa •		Decis • D			Chwas-toxy • Δ		Azotop • Gesatop •	
Krzewy owocowe (porzeczki)		Azoprim •				Sherpa • Δ		Decis • Δ	Euparen • D					
Truskawki			Dursban •					Decis • Δ	Euparen • D					Ronilan • Δ

• – stosowane w największych ilościach, Δ – stosowane najbliżej okresu dojrzewania

Tabela 3. Klasy toksyczności środków ochrony roślin dla ludzi [7]

Klasa toksyczności i jej określenie	Toksyczność ostra doustna środka LD ₅₀ mg/kg masy ciała	Toksyczność ostra skórna środka (szczur lub królik) LD ₅₀ mg/kg masy ciała	Toksyczność ostra inhalacyjna środku (szczur) LC ₅₀ mg/dm ³ /4h
I Bardzo toksyczne T+	LD ₅₀ ≤ 25	LD ₅₀ ≤ 50	aeozole LC ₅₀ ≤ 0,25 gazy i pary LC ₅₀ ≤ 0,50
II Toksyczne T	25 < LD ₅₀ ≤ 200	50 < LD ₅₀ ≤ 400	aerозole 0,25 < LC ₅₀ ≤ 1 gazy i pary 0,50 < LC ₅₀ ≤ 2
III Szkodliwe Xn	200 < LD ₅₀ ≤ 2000	400 < LD ₅₀ ≤ 2000	aerозole 1 < LC ₅₀ ≤ 5 gazy i pary 2 < LC ₅₀ ≤ 20
IV Mało szkodliwe	LD ₅₀ > 2000	LD ₅₀ > 2000	aerозole LC ₅₀ > 5 gazy i pary LC ₅₀ > 20

Toksyczność ostra – zdolność substancji do wywołania efektu toksycznego po jego podaniu do organizmu w dawce jednorazowej lub po jednorazowym narażeniu

LD₅₀ – statystycznie obliczona na podstawie wyników badań ilość substancji chemicznej, która powoduje śmierć 50% organizmów badanych po jej podaniu w określony sposóbLC₅₀ – statystycznie obliczone stężenie środka w wodzie, powodujące śmierć 50% organizmów danej populacji w określonych warunkach

– do I klasy toksyczności (bardzo toksyczne) należą preparaty zawierające chlorfenwinfos (np. Enolofos 500EC zawierający chlorfenwinfos w ilości 500 g/dm³).

Oceniając według nowych zasad [5] środki ochrony roślin stosowane w 1995 r. w województwie bydgoskim najczęściej i w największych ilościach (tab.2) można stwierdzić, że należały one wyłącznie do IV i III klasy toksyczności, z wyjątkiem preparatów Sevin (z karbarylem) i Propotox (z metoksychlorem), gdyż preparaty te nie znalazły się w wykazie środków dopuszczonych do obrotu i stosowania w 1997 r. Według wcześniej stosowanych zasad oceny toksyczności karbaryl należał do III klasy toksyczności, a symazyna do IV klasy toksyczności [6].

Podsumowanie

Spśród 27 pestycydów, które mają być normowane w wodzie do picia, 12 najbardziej szkodliwych wycofano ze stosowania. Ponadto preparaty zawierające atrazynę i symazynę nie są dopuszczone do stosowania w strefach ochrony pośredniej źródeł i ujęć wód.

Prawdopodobieństwo występowania w wodach naturalnych 15 pestycydów normowanych w wodzie do picia, a będących składnikami obecnie stosowanych środków ochrony roślin, będzie zależało od rodzaju i wielkości upraw w obszarze zlewni oraz od rodzaju zastosowanych preparatów pestycydowych.

Zastosowanie w praktyce hasła „Ochrona zdrowia, ludzi i zwierząt, jak również Środowiska, ma pierwszeństwo nad poprawą poziomu produkcji rolniczej” [9], lansowanego przez Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu, budzi nadzieję, że do wód, będących źródłem zaopatrzenia ludności w wodę do picia, trafi coraz mniej silnie toksycznych pestycydów.

Można mieć także nadzieję, że przedstawiony powyżej przegląd zagadnień dotyczących stosowania pestycydów i ich toksyczności ułatwi ustalenie priorytetu oznaczeń analitycznych pestycydów w wodzie do picia oraz badań nad usuwaniem pestycydów z wód.

Autorka serdecznie dziękuje Pani mgr inż. Barbarze Górzyskiej – Dyrektorowi Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin Oddział w Bydgoszczy – za udostępnienie danych oraz Panu mgr inż. Wojciechowi Piotrkowskiemu za pomoc w ich opracowaniu

LITERATURA

1. S. MAZIARKA: Krajowe wymagania dotyczące jakości wody do picia. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, t. I. ss. 51–64.

2. A. ŻELECHOWSKA: Ocena zagrożenia pestycydowego wody do picia. Ochrona Środowiska, 1993, nr 4(51), ss. 63–64.
3. S. MAZIARKA: Woda do picia – wymagania zdrowotne. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1993, nr 4, ss. 89–91.
4. A. STAREK: Środki ochrony roślin – pestycydy. Praca zbiorowa pod red. M. Gumińskiej Chemiczne substancje toksyczne w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka, PAN, Kraków 1990, ss. 137–151.
5. Obwieszczenie Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej w sprawie wykazu środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania. Dz. Urzęd. Min. Roln. i Gosp. Żywn. z 15-04-97, nr 2, poz. 2.
6. J. R. DOJLIDO: Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
7. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej z 12-03-96 w sprawie szczegółowych zasad wydawania zezwoleń na dopuszczenie środków ochrony roślin do obrotu i stosowania. Dz.U. nr 48 z 24-04-96, poz. 212, zał. 3.
8. Wykaz preparatów pestycydowych stosowanych w woj. bydgoskim w 1995 r. Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin Oddział w Bydgoszczy, Bydgoszcz 1996 (praca nie publikowana).
9. E. CZAPLICKI: Zmiany w zasadach dopuszczania do stosowania i dystrybucji środków ochrony roślin w Polsce. Instytut Ochrony Roślin, Poznań 1997 (praca nie publikowana).

Pesticides in Natural Water

The draft of the standard required by the Polish Drinking Water Directive for pesticides has specified the maximum admissible levels of 27 species. By now, 12 out of the 27 pesticides have been recalled from the market. The probability of occurrence in natural waters for the other 15 pesticides varies according to the type and acreage of the crop in the catchment area, and

also according to the formula used by the manufacturer. This paper gives an account of the pest control products which were in use in the district of Bydgoszcz (north of Poland) in 1995 and contained pesticide levels recommended by the Drinking Water Directive. The pesticides in question were also analyzed for toxicity.