

JANINA PILICHOWSKA, NORBERT WYSZYŃSKI, DANUTA JANKOWSKA,  
KONSTANTY CHMIELEWSKI, STEFAN KOTKOWSKI, TADEUSZ GAŁAMON

## WYKRYWANIE I OZNACZANIE PESTYCYDÓW W WODACH GŁĘBINOWYCH \*

Z Zakładu Chemii Ogólnej Instytutu Fizjologiczno-Chemicznego Pomorskiej  
Akademii Medycznej w Szczecinie  
Kierownik: doc. dr hab. T. Gałamon

*Wykrywano i oznaczano pozostałości pestycydów: chlorfenwinfosu, MCPA i lindanu w wodach głębinowych pobieranych z 18 miejscowości województwa szczecińskiego w latach 1979—1982.*

Rosnące w Polsce zapotrzebowanie na żywność, a w szczególności na mięso, oraz zamierzenia wyeliminowania importu zbóż i pasz zwróciły baczniejszą uwagę na możliwość uzyskania dużo wyższych plonów. Z drugiej zaś strony straty, wyrządzane co roku przez choroby i szkodniki roślin uprawnych, sięgają ok. 20 miliardów złotych [2], dlatego też zwalczanie tych szkodliwych czynników staje się również nieodzownym warunkiem wzrostu produkcji rolnej. W chwili obecnej metoda chemiczna przy użyciu pestycydów stanowi podstawę ochrony roślin. Przewiduje się, że powierzchnia upraw rolnych objętych chemicznymi zabiegami będzie się zwiększać poważnie z każdym rokiem. Już obecnie obejmuje ona w licznych przypadkach 100% areалу [2].

Początkowe osiągnięcia uzyskiwane przez stosowanie pestycydów w walce ze szkodnikami i chwastami oraz w wyniku tego znaczny wzrost plonów, przesłoniły przez długi czas ujemne strony tej metody. Okazało się jednak, że pestycydy nie są obojętne dla człowieka, a wiele z nich jest silnymi truciznami. Toksyczność pestycydów wiąże się nie tylko z budową chemiczną i metabolizmem, lecz również ze zdolnością odkładania się w organizmie ich samych lub produktów ich przemian.

Pestycydy, zwłaszcza przy nieumiejętnym stosowaniu, przenikając do gleby, wód gruntowych, zbiorników wodnych i wód głębinowych, doprowadzają w konsekwencji do naruszenia równowagi ekologicznej. W literaturze znajdujemy szereg doniesień na temat szkodliwości i toksyczności tych związków [9, 10, 15]. Szczególnie niebezpieczne dla środowiska naturalnego są insektycydy należące do grupy węglowodorów chlorowanych, które na skutek dużej trwałości odkładają się w tkankach ustrojowych człowieka i zwierząt [3, 9, 16, 17], gdzie bardzo trudno ulegają przemianom.

Pomimo wycofania większości z nich z praktyki rolniczej, będą nadal przez długi czas zalegać w tkance tłuszczowej ludzi i zwierząt [5, 16].

Według Umińskiej [20] związki te, a zwłaszcza izomery i metabolity DDT, charakteryzują się nie tylko właściwościami toksycznymi, ale też

\* Praca została wykonana w ramach Umowy PAM-8/79. Kierownik tematu: doc. dr hab. med. Halina Piławska z Katedry Medycyny Społecznej Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie.

kancerogennymi, teratogennymi i mutagennymi. Pod tym względem insektycydy fosforoorganiczne są mniej szkodliwe, gdyż jako estry łatwo ulegają hydrolizie i nie kumulują się w tkankach. Ich toksyczność wynika z tego, że są one inhibitorami esterazy cholinowej [9].

Woda, która odgrywa istotną rolę w zdrowotności ludzi i zwierząt, jest objęta szczególnie ostrymi kryteriami jakościowymi w ocenie jej czystości i przydatności do celów konsumpcyjnych. Badania kontrolne w tym zakresie w Polsce prowadzili między innymi Łuczak i wsp. [6, 7, 8] oraz Umińska i wsp. [18, 19, 20].

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie, czy woda przeznaczona do picia w wybranych miejscowościach województwa szczecińskiego nie zawiera szkodliwych dla zdrowia pestycydów.

## MATERIAŁ I METODYKA

Przedmiotem badań jest wykrywanie i oznaczanie pozostałości pestycydów o nazwach handlowych: Enolofos 50, Chwastoks pl. 30 i Lasochron w wodach głębinowych pobieranych okresowo z 18 miejscowości województwa szczecińskiego. Miejsca pobierania próbek wód ustalili wspólnie Przedstawiciele Pomorskiej Akademii Medycznej oraz Wydziału Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej Urzędu Wojewódzkiego w Szczecinie, uwzględniając tereny o szczególnie intensywnej gospodarce rolno-hodowlanej.

Wyboru pestycydów dokonano na podstawie ekspertyzy sporządzonej przez Wojewódzką Stację Kwarantanny i Ochrony Roślin w Szczecinie, biorąc pod uwagę klasę toksyczności, powszechność stosowania oraz ilość pestycydów zużywanych na terenach objętych badaniami.

W okresie od 01.01.1979 do 31.12.1982 r. poddano analizie 151 próbek wód. Liczba oznaczeń MCPA wynosi 114, chlorfenwinfosu 149 i lindanu 145.

Próbki wód do analiz pobierano z ujęć wodnych, przeważnie studni głębinowych, położonych w sąsiedztwie zakładów o intensywnej produkcji rolnej lub hodowlanej w ściśle określonych punktach, głównie w miesiącach wiosennych, letnich i jesiennych. Początkowo oznaczano Chwastoks zawierający MCPA i Enolofos zawierający chlorfenwinfos. W dalszym etapie pracy rozszerzono zakres badań o trzeci insektycyd — Lasochron, z intensywną w tym czasie akcją zwalczania na terenie województwa szczecińskiego szkodników leśnych przy użyciu preparatów zawierających lindan. Stwarzało to możliwość dodatkowego zanieczyszczenia wód. W 1982 r. zrezygnowano z systematycznego oznaczania MCPA, ponieważ w ciągu ostatnich dwu lat (1980 i 81) w żadnej z analizowanych wód (na 103 próbki) nie wykryto śladów tego herbicydu. Ograniczono się więc do kilku próbek kontrolnych.

## Charakterystyka wybranych pestycydów

1. Enolofos 50 (I klasa toksyczności) zawiera, jako składnik fizjologicznie aktywny, chlorfenwinfos, czyli 0,0-dwuetylofosforan-1(2,4-dwuchlorofenylo)2-chlorowinylowy. Jest insektycydem fosforoorganicznym, łatwo rozkładającym się w środowisku zasadowym.

2. Lasochron (III klasa toksyczności) należy do insektycydów z grupy węglowodorów chlorowanych i zawiera w swoim składzie owadobójczy lindan, czyli gamma-izomer 1, 2, 3, 4, 5, 6-sześcioclorocykloheksanu. Związek ten, podobnie jak DDT, gromadzi się w tkance tłuszczowej organizmów stałocieplnych.

3. Chwastoks pl. 30 jest herbicydem IV klasy toksyczności. Jego składnikiem aktywnym jest sól sodowa kwasu 4-chloro-2-metylo-fenoksyoctowego (MCPA). Należy do najbardziej rozpowszechnionych środków chwastobójczych o wysokiej aktywności fizjologicznej w stosunku do roślin.

Do wykrywania i oznaczania powyższych pestycydów wykorzystano metody chromatograficzne; dla MCPA — chromatografię cienkowarstwową [1, 11], a dla lindanu i chlorfenwinfosu — gazową [4, 12, 13], stosując chromatograf gazowy firmy Pye-Unicam, seria 104. Metody te umożliwiają wykrywanie pestycydów w stężeniach: MCPA — powyżej  $2 \cdot 10^{-3}$  mg/dm<sup>3</sup>, chlorfenwinfos —  $2 \cdot 10^{-3}$  mg/dm<sup>3</sup> a lindan  $5 \cdot 10^{-6}$  mg/dm<sup>3</sup>.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Uzyskane wyniki porównano z obowiązującymi w Polsce normami. Najniższa dopuszczalna zawartość poszczególnych pestycydów w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze wynosi: dla lindanu  $4 \cdot 10^{-2}$  mg/dm<sup>3</sup>, a dla insektycydów fosforoorganicznych i herbicydów — pochodnych kwasu fenoksyoctowego — od  $2 \cdot 10^{-2}$  do  $1 \cdot 10^{-1}$  mg/dm<sup>3</sup> [14]. Z danych przedstawionych w tabeli I i II wynika, że najczęściej wykrywanym pestycydem był lindan, którego obecność stwierdzono w 11 na 18 badanych ujęć wodnych, przy czym w jednym ujęciu w Gryfinie — w dwóch próbach wody. Znacznie rzadziej, bo tylko w czterech różnych miejscowościach, wykryto ślady pozostałych związków, tj. chlorfenowinfosu i MCPA.

Tabela I. Zbiorcze zestawienie wyników analiz wód głębinowych wykonanych w okresie od 01.01.79 do 31.12.82 r. w wybranych miejscowościach woj. szczecińskiego

| Miejscowość | Łączna liczba próbek poddanych analizie | Liczba oznaczeń dla poszczególnych pestycydów |      |        | Liczba próbek, w których wykryto ślady pestycydów |      |        |
|-------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|------|--------|---------------------------------------------------|------|--------|
|             |                                         | chlorfen-winfos                               | MCPA | lindan | chlorfen-winfos                                   | MCPA | lindan |
| Chojna      | 7                                       | 7                                             | 5    | 7      | 1                                                 | 0    | 1      |
| Dąbie       | 8                                       | 8                                             | 6    | 8      | 0                                                 | 0    | 1      |
| Graniczna   | 7                                       | 7                                             | 6    | 7      | 0                                                 | 0    | 1      |
| Gryfino     | 10                                      | 10                                            | 9    | 10     | 0                                                 | 0    | 2      |
| Krapiel     | 10                                      | 10                                            | 7    | 10     | 0                                                 | 0    | 1      |
| Lubczyna    | 9                                       | 9                                             | 6    | 9      | 0                                                 | 0    | 1      |
| Miętno      | 9                                       | 8                                             | 7    | 8      | 0                                                 | 1    | 0      |
| Potuliniec  | 9                                       | 8                                             | 7    | 7      | 0                                                 | 1    | 0      |
| Pucice      | 7                                       | 7                                             | 5    | 7      | 0                                                 | 0    | 1      |
| Radzanek    | 8                                       | 8                                             | 5    | 8      | 0                                                 | 0    | 1      |
| Radziszewo  | 8                                       | 8                                             | 6    | 8      | 0                                                 | 0    | 0      |
| Swochowo    | 7                                       | 7                                             | 5    | 7      | 0                                                 | 0    | 1      |
| Strzeżewo   | 9                                       | 9                                             | 6    | 8      | 0                                                 | 0    | 0      |
| Świerzno    | 9                                       | 9                                             | 6    | 8      | 0                                                 | 0    | 0      |
| Trzebież    | 9                                       | 9                                             | 9    | 9      | 1                                                 | 0    | 1      |
| Trzygłów    | 9                                       | 9                                             | 8    | 8      | 0                                                 | 0    | 0      |
| Wiekowo     | 7                                       | 7                                             | 5    | 7      | 0                                                 | 0    | 0      |
| Witkowo     | 9                                       | 9                                             | 6    | 9      | 0                                                 | 0    | 1      |
| Razem       | 151                                     | 149                                           | 114  | 145    | 2                                                 | 2    | 12     |

Większość wykryć poszukiwanych pestycydów miała miejsce w pierwszych latach badań, tzn. 1979, 1980, bo aż w 13 próbkach, podczas, gdy w roku 1982 jedynie w 3 próbkach. Zaobserwowano też zależność pomiędzy porą roku, w której pobrano próbki wód, a wykrywaniem w nich pestycydów. Najczęstsze przypadki zanieczyszczenia wody tymi związkami miały miejsce w miesiącach wiosennych. Może to się wiązać zarówno z wysiewem środków ochrony roślin na wiosnę, jak i z poziomem wód gruntowych.

Wprawdzie w żadnej z analizowanych wód nie stwierdzono występowania pestycydów w stężeniach przekraczających dopuszczalne normy, lecz sam fakt ich obecności w wodach głębinowych sygnalizuje konieczność kontroli ze strony służb rolnych bądź środowiska, z uwagi na często nieumiejętne użytkowanie tych środków przez rolników.

Tabela II. Wykaz próbek wód głębinowych, w których wykryto pestycydy

| Miejscowość | Data pobierania próbki<br>do analizy | Stężenie pestycydów (mg/dm <sup>3</sup> ) |         |                      |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------------------------|---------|----------------------|
|             |                                      | chlorfenwinfos                            | MCPA    | lindan               |
| Chojna      | 24.01.80                             | ślady *                                   | 0       | 0                    |
|             | 24.03.82                             | 0                                         | 0       | ślady *              |
| Dąbie       | 25.07.80                             | 0                                         | 0       | 5·10 <sup>-6</sup>   |
| Graniczna   | 16.06.80                             | 0                                         | 0       | ślady *              |
|             | 22.05.80                             | 0                                         | 0       | ślady *              |
| Gryfino     | 02.06.82                             | 0                                         | 0       | ślady *              |
| Krapiel     | 20.04.82                             | 0                                         | 0       | 2·10 <sup>-3</sup>   |
| Lubczyna    | 18.11.80                             | 0                                         | 0       | 5·10 <sup>-6</sup>   |
| Miętno      | 10.10.79                             | 0                                         | ślady * | 0                    |
| Potulinieć  | 02.07.79                             | 0                                         | ślady * | 0                    |
| Pucice      | 18.11.80                             | 0                                         | 0       | 5·10 <sup>-6</sup>   |
| Radzanek    | 07.03.80                             | 0                                         | 0       | ślady *              |
| Swochowo    | 30.05.80                             | 0                                         | 0       | 4,4·10 <sup>-3</sup> |
|             | 28.02.80                             | ślady *                                   | 0       | 0                    |
| Trzebież    | 25.09.80                             | 0                                         | 0       | 6·10 <sup>-6</sup>   |
| Witkowo     | 30.05.80                             | 0                                         | 0       | ślady *              |

\* — poniżej dolnej granicy oznaczalności metody

0 — nie wykryto

## WNIOSKI

1. W badanych wodach głębinowych, w 16 próbkach na 151 poddanych analizie, stwierdzono obecność pestycydów, co stanowi ok. 10,6%.

2. Stężenia oznaczonych pestycydów w wodach były niższe niż dopuszczają obowiązujące w Polsce normy.

3. Najczęściej i w największych ilościach wykrywano lindan, najczęstsze przypadki (50%) zanieczyszczenia wód pestycydami miały miejsce w miesiącach wiosennych.

4. Wobec przewidywanego rozwoju chemizacji rolnictwa wraz z jego sanitarnymi i ekologicznymi konsekwencjami istnieje konieczność kontroli przez odpowiednie służby rolne a także ochrony środowiska w zakresie zanieczyszczenia wód pestycydami.

Я. Пилиховска, Н. Вышиньски, Д. Янковска, К. Хмелевски, С. Котковски, Т. Галамон

## ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В ГЛУБИННЫХ ВОДАХ

## Резюме

Предметом исследований является обнаружение и определение остаточных количеств следующих пестицидов: хлорфенвинфоса (0,0-диэтилфосфата 1-/2,4-дихлорфенил-/2-хлорвинила), линдана (гамма-изомера 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклопексана) и МСРА (натриевой соли 2-метил-4-хлорфеноксикусусной кислоты) в глубинных водах отбираемых в 18 местностях щецинского воеводства.

Места отбора проб были согласованы с представителями Поморской Медицинской Академии также Отдела по охране среды и водного хозяйства Воеводского управления в городе Щецин. Выбор пестицидов проведён исходя из экспертизы сделанной Воеводской карантинной станцией по охране растений города Щецина. МСРА определяли методом тонкослойной хроматографии, который позволяет обнаружить этот гербицид в концентрации более чем  $2 \times 10^{-3}$  мг/л; хлорфенвинфос и линдан определяли методом газовой хроматографии,

применяя хроматограф фирмы Пей Юником серия 104. Нижний предел определения пестицидов составлял:  $2 \times 10^{-3}$  мг/л для хлорфенвинфоса и  $5 \times 10^{-6}$  мг/л для линдана.

Согласно принятым нормам, предельно допустимое содержание пестицидов в питьевой воде составляет: для линдана —  $4 \times 10^{-2}$  мг/л а для фосфорорганических инсектицидов и гербицидов — производных феноксиуксусной кислоты — от  $2 \times 10^{-2}$  до  $1 \times 10^{-1}$  мг/л.

J. Pilichowska, N. Wyszynski, D. Jankowska, K. Chmielewski,  
S. Kotkowski, T. Galamon

## DETECTION AND DETERMINATION OF PESTICIDES IN ABYSSAL WATER

### Summary

The investigations were carried out for detection and determination of the residues of pesticides: chlorphenvinphos i.e. 2,4-dichlorophenyl/2-chlorovinyl 0,0-dithylphosphate, lindane i.e. 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane gamma isomer, and MCP i.e. the sodium salt of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetate, in abyssal waters sampled periodically in 18 localities in the Province of Szczecin.

The places of water sampling had been chosen by representatives of the Pomeranian Medical Academy in Szczecin and the Environment Protection and Water Utilization Department of the Szczecin Province Council. The pesticides were chosen on the ground of an expertise prepared by the Province Quarantine and Plant Protection Station. MCPA was determined by thin-layer chromatography which makes possible detection of this herbicide in concentrations above  $2 \times 10^{-3}$  mg/dm<sup>3</sup>, chlorphenvinphos and lindane were determined by gas chromatography using a Pye Unicam 104 chromatograph.

The lower range of detectability of pesticides by this method was  $2 \times 10^{-3}$  mg/dm<sup>3</sup> for chlorphenvinphos and  $5 \times 10^{-6}$  mg/dm<sup>3</sup> for lindane. In accordance with the presently accepted norms the highest permissible levels of pesticides in drinking water are:  $4 \times 10^{-2}$  mg/dm<sup>3</sup> for lindane, and from  $2 \times 10^{-2}$  mg/dm<sup>3</sup> to  $1 \times 10^{-1}$  mg/dm<sup>3</sup> for organic-phosphorus insecticides and herbicides derivatives of phenoxyacetic acid.

### PIŚMIENNICTWO

1. Bogacka T., Taylor R.: Oznaczanie herbicydów 2,4-D i MCPA w wodzie metodą chromatografii cienkowarstwowej, *Chemia Analit.*, 1970, 15, 143. — 2. Borowiec S.: Biologiczne skutki chemizacji rolnictwa, AR, Szczecin, 1981, 87. — 3. Byrdy S., Górecki K., Łaszczyński E.: Pestycydy, PWRiL, Warszawa 1976, 37. — 4. Gas Chromatography Biochemicals and Standards Reagents catalog, 1979, 22, 39. — 5. Konopka L., Górski T., Zdziechowska H., Brodzki M., Daniewicz M.: Spostrzeżenia kliniczne dotyczące niedokrwistości aplastycznej wywołanej przez węglowodory chloroorganiczne, *Pol. Tyg. Lek.*, 1982, 37, 34, 1003. — 6. Łuczak J., Brudny E., Chmielewska Z., Traczyk J., Jurkiewicz J., Krzeczowska I., Siudak F., Lewtak M.: Występowanie pestycydów persystentnych w wodach użytkowanych dla potrzeb komunalnych na terenie miast Krakowa i Warszawy oraz województw: gdańskiego, łódzkiego i olsztyńskiego, *Roczn. PZH*, 1973, 24, 101. — 7. Łuczak J., Chrostowska K., Kaźmierczyk J., Krauss W., Tomczyk J.: Występowanie pestycydów persystentnych w wodach użytkowanych dla potrzeb komunalnych na terenie województw: rzeszowskiego, krakowskiego, katowickiego i opolskiego, *Roczn. PZH*, 1972, 23, 513. — 8. Łuczak J., Dziekan L., Surdyk M., Bartelak M., Dramkowska K., Klimczak F., Prawecka H.: Występowanie pestycydów persystentnych w wodach użytkowanych dla potrzeb komunalnych w latach 1971—1972 na terenach miast Łodzi i Poznania oraz województw: warszawskiego, szczecińskiego, zielonogórskiego i wrocławskiego, *Roczn. PZH*, 1982, 33, 89. — 9. Nikonorow M.: Pestycydy w świetle toksykologii środowiska, PWRiL, Warszawa, 1979, 17, 102. — 10. Nikonorow M.: Aktualne zagrożenia zdrowotne w związku z zanieczyszczeniami środowiska cz. III. Zanieczyszczenie żywności. Przedmioty użytku, *Roczn. PZH*, 1982, 33, 105.

11. Polska Norma PN-73, C-04608, Ark. 69. — 12. Polska Norma PN-78, C-04608, Ark. 14. — 13. Polska Norma PN-79, C-04608, Ark. 15. — 14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31.05.1977 (Dz. Ustaw PRL Nr 18). — 15. Syrowatka T., Jurek A.: Rakotwórczość pestycydów, *Roczn. PZH* 1974, 5, 563. — 16. Syrowatka T., Palut D., Górski T., Tułczyński A.: Pozostałości pestycy-

dów chloroorganicznych w tkance tłuszczowej mieszkańców Warszawy i okolic, Roczn. PZH, 1979, 30, 505. — 17. Syrowatka T., Palut D., Górski T., Tulczyński A.: Pozostałości węglowodorów chlorowanych we krwi dzieci z Warszawy i okolic w okresie 1980 roku, Roczn. PZH, 1981, 32, 433. — 18. Umińska R., Bujalska U., Rotter A., Sechan M.: Ocena zanieczyszczeń płytkich wód podziemnych pestycydami z grupy węglowodorów chlorowanych na terenie wybranych wsi województwa lubelskiego, Bromat. Chem. Toksykol., 1973, 6, 75. — 19. Umińska R., Rotter A.: Stan sanitarno-techniczny i położenie studzien, a skażenie wody węglowodorami chlorowanymi, Med. Wiejska, 1973, 8, 37. — 20. Umińska R.: Ocena wód w aspekcie zdrowotnym w rejonach silnego oddziaływania przemysłu, Raport wstępny pracy wykonanej w ramach problemu resortowego MZ — I. Rękopis. Instytut Medycyny Pracy i Higieny Wsi, 1981.

Dn. 23 II 1983 r.

71-111 Szczecin, Al. Powstańców Wielkopolskich 72.