

ZAGADNIENIA HIGIENY PRACY W OCHRONIE ROŚLIN

C. KLOTZSCHE

Bazylea (Szwajcaria)

Celem mego referatu jest zapoznanie zebranych tu fachowców z pewnymi wybranymi zagadnieniami z działu chemicznej ochrony roślin. Sprawy nas wszystkich interesujące są wszędzie te same i tak samo aktualne u nas w Europie, jak i w Ameryce, Afryce, czy na innym kontynencie. Zadaniem naszym jest bowiem zapewnienie ludziom pracującym ze środkami ochrony roślin w rolnictwie, przemyśle czy handlu, jak najwyższego stopnia bezpieczeństwa ich zdrowia. Im więc ściślejszy będzie kontakt między fachowcami w tej dziedzinie, im żywsza wymiana doświadczeń, tym większa będzie korzyść dla zainteresowanych.

Środki ochrony roślin są trujące nie tylko dla szkodników, lecz i dla istot ciepłokrwistych. Pod tym względem istnieją jednak znaczne różnice. Np. porównując Demeton (Systox), którego LD_{50} doustnie wynosi kilka miligramów z tiokarbaminianami o $LD_{50} = 5000 - 11\ 000$ mg/kg (a więc odpowiadające w przybliżeniu toksyczności soli kuchennej), będzie jasne, że nie można wszystkich środków do ochrony roślin z góry uważać za silnie, czy wysoko trujące. Znaczne różnice istnieją również wewnątrz tych samych grup pestycydów. Wśród systemicznych estrów kwasu fosforowego np. LD_{50} Systoxu wynosi 5 mg/kg, Ekatin 125, a Anthio 320 mg/kg.

Nie jesteśmy jeszcze u końca drogi, prowadzącej do wynalezienia preparatów mniej trujących, gdyż wymaga to dużych trudności do pokonania. Przykładowo: każdy z estrów kwasu fosforowego, wśród których istnieją tysiące możliwości i wariantów, musi być syntetyzowany na drodze chemicznej oraz zbadany biologicznie i toksykologicznie. Nie istnieją bowiem żadne reguły, które pozwalałyby na przeprowadzanie analogii działania na podstawie znajomości chemicznych i fizycznych właściwości lub budowy danego związku.

Toksykologiczne badania rozpoczynane są już w pierwszej fazie powstawania nowego preparatu, tuż po otrzymaniu pozytywnego wyniku wstępnych badań biologicznych. Z szeregu nowych związków selekcjonowane

są do dalszych badań tylko takie, które pod względem toksykologicznym zasługują na dalsze zajmowanie się nimi, opierają się na zasadzie, że nowy preparat powinien być mniej toksyczny, niż dawne.

Ta druga faza badań obejmuje oprócz LD_{50} doustnie, także podostrą i przewlekłą toksyczność, badanie enzymatyczne, badania przez drogi oddechowe i wiele innych. Ma to na celu stwierdzenie toksyczności danego związku na wszystkich możliwych drogach. Badania te zmuszają toksykologa do stałej samokrytycznej oceny wartości i znaczenia jego pracy oraz do wypracowywania nowych metod badawczych, które muszą być dostosowane do warunków istniejących przy stosowaniu ich w życiu.

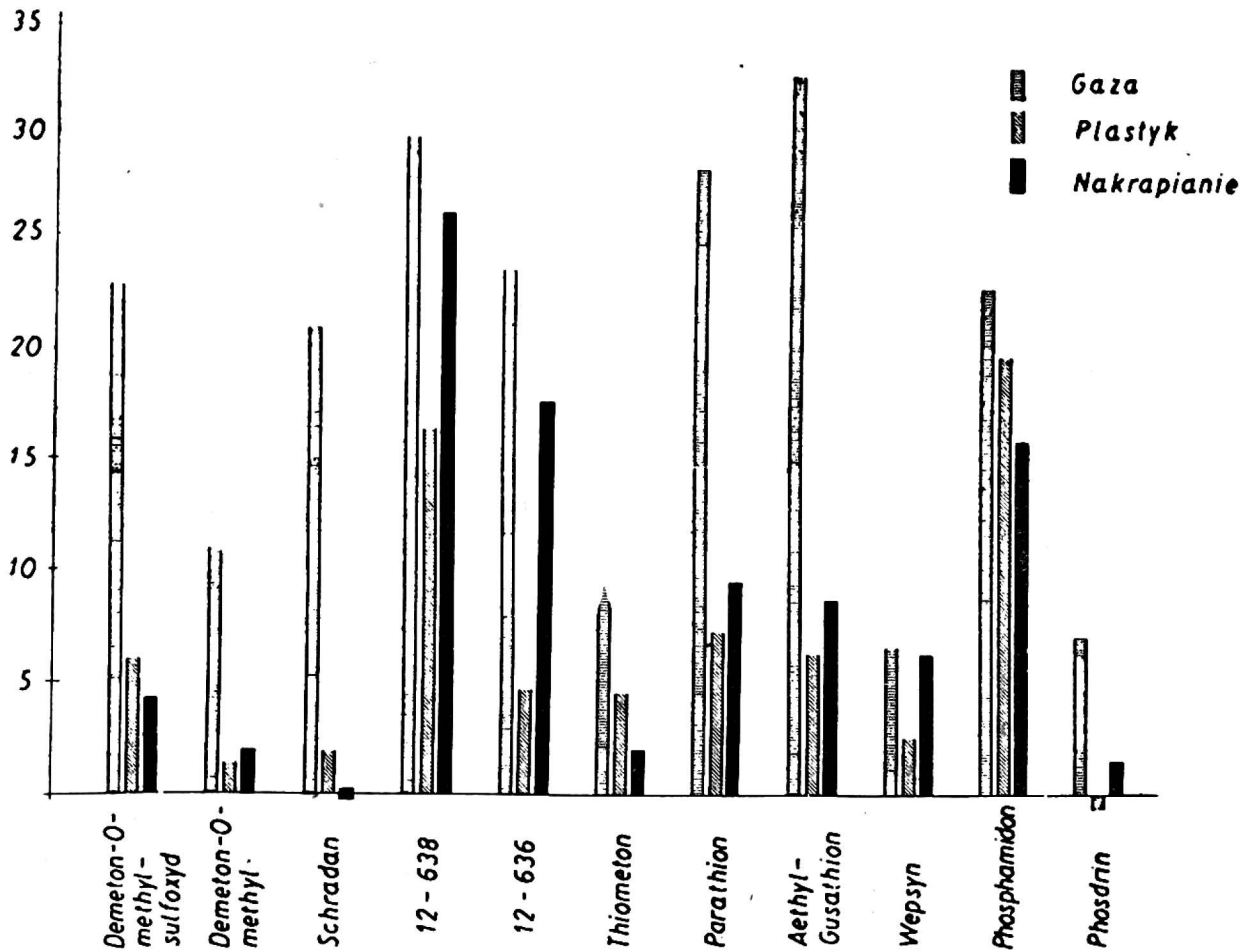
Brak jeszcze jednolitej metodyki badań toksykologicznych. Trudności, jakie z tego powodu powstają, mogą przedstawić na przykładzie toksyczności poprzez-skórnej. Tak np. według przepisów Foods and Drug Administration w U. S. A., dotyczących toksyczności poprzez-skórnej, zwierzę doświadczalne musi być owinięte rodzajem mankietu gumowego, pod którym umieszczany jest badany preparat. Inne przepisy przewidują przykrycie miejsca działania nieprzepuszczalnym plastrem. Przyjmując za zasadę, że badania toksykologiczne powinny być wykonywane według metodyki odpowiadającej warunkom użytkowania, to wymienioną metodykę nie można uważać za odpowiednią. Wątpliwe jest bowiem, aby w praktyce zaistniała możliwość, że środek ochrony roślin pozostawałby na skórze ludzkiej przez czas dłuższy pod nieprzepuszczalną powłoką. Stwarza to również zupełnie sztuczne warunki wchłaniania. Ważnym jest również czas oddziaływania, który według przepisów FDA wynosić ma 24 godziny, co w praktyce nigdy nie istnieje. Wynik badania toksyczności poprzez-skórnej będzie oczywiście inny po 24 godzinnym, lub 8, czy cztero-godzinnym działaniu.

Kontakt skóry ludzkiej z preparatem ochrony roślin może mieć miejsce z jednej strony przez przylegające do skóry ubranie robocze, zwilżone preparatem, z drugiej zaś przez bezpośredni kontakt preparatu z nieosłoniętą skórą ludzką. Takie niebezpieczeństwo ma miejsce głównie przy wykonywaniu zabiegu ochrony roślin.

Wychodząc z tych założeń, opracowane zostały przez nas dwie metody badania toksyczności poprzez-skórnej. Jedna z nich polega na zastosowaniu tamponów z 8 warstw gazy o powierzchni 3×3 cm, nasyconych odpowiednimi ilościami środka. Przy metodzie drugiej preparat nakraplany jest bezpośrednio na skórę zwierzęcia, bez przykrywania miejsca działania. Porównanie obu tych metod z metodą, przewidującą okrycie miejsca działania nieprzepuszczalną powłoką, podane jest w tabeli nr 1.

W naszych badaniach tampon jest umocowany na ciele zwierzęcia pasmami plastyku, które jednak nie okrywają miejsca działania, pozwalając na przepływ powietrza. Przy tego rodzaju umocowaniu, badany związek

rozprzestrzenia się na skórze zwierzęcia częściowo przez jego ruchy, częściowo zaś na drodze kapilarnej. Powierzchnia działania jest więc przez to u poszczególnych zwierząt doświadczenia różna, dając różny stosunek powierzchni działania do ogólnej powierzchni ciała. Czas działania wynosił we wszystkich doświadczeniach 4 godziny.



Rys. 1. Szybkość wchłaniania przez skórę w zależności od sposobu stosowania

Wyniki tych badań są ciekawe pod względem różnic otrzymanych preparatów. Zestawienie to obrazuje również wyraźnie, jak wielkie różnice mogą dać różne metody.

Najbardziej korzystne wartości daje metoda tamponowa, gdzie podobnie jak w tkaninie odzieży roboczej, pewna ilość preparatu zatrzymywana jest tu przez gazę. Wyniki metody z przykrywaniem plastykiem i metody nakrapiania bezpośredniego różnią się również znacznie od siebie. „Oficjalna“ metoda z nieprzepuszczalną pokrywą na miejscach działania dała u 7 z 11 badanych preparatów bardziej niekorzystną ocenę toksyczności, jak obie pozostałe metody.

W odniesieniu do higieny pracy metoda tamponowa, jako model działania przez skórę na drodze odzieży zwilżonej trucizną, wskazuje wyraźnie na to, że niebezpieczeństwo zatrucia na tej drodze jest mniejsze.

Nawet przy obfitym nasiąknięciu tkaniny jest ono mniejsze, niż przy bezpośrednim zadziałaniu preparatu na skórę, na co wskazuje wynik z metodą nakrapiania. Nie znaczy to, że przy zmoczeniu ubrania trucizną można zrezygnować z koniecznych środków ostrożności, jak zmiana odzieży i dokładne umycie ciała, jednakże wystąpienie zatrucia wymaga wyższych dawek trucizny.

	Ostra toksyczność poprzez skórę		
	Gaza	(mg/kg A. S.) Mankiety	Nakrapianie
Phosdrin 10%	40	3	9
Parathion 20%	275	71	93
Thiometon 25%	> 1100 *	560	250
Aethyl-Gusathion 40%	800	155	215
Wepsyn 10%	125	48	118
Phosphamidon 20%	530	460	370
12636 25%	310	62	232
12638 25%	450	250	400
Schradan 25%	114	10	< 8
Demeton-O-methyl 50%	510	65	93
Demeton-O-methylsulfoxyd 50%	1100	290	205

* Zadne zwierzę nie padło

Środki owadobójcze w postaci granulatów, które pojawiły się w ostatnich latach dowodzą, jak bardzo metodyka badań dostosowana być musi do nowych osiągnięć. Thiodemeton, będący składnikiem czynnym takich granulatów, należy do najbardziej trujących estrów kwasu fosforowego, zwłaszcza w postaci płynnej. Jego LD₅₀ doustnie wynosi 2—3 mg/kg, w formie granulatu jest on jednak znacznie mniej niebezpieczny, jeżeli nie uwzględnia się działania pyłu.

Granulaty te badano dla oceny toksyczności poprzezskórnej, biorąc pod uwagę, że niekiedy preparaty te mogą być wysiewane ręcznie lub metodami prymitywnymi. Kontakt bezpośredni za skórą nie jest poza tym wykluczony nawet w najidealniejszych warunkach zastosowania.

Metoda badania polegała na przymocowywaniu do grzbietów szczurów woreczków z gazy, napełnionych granulatami. Czas ekspozycji wynosił 8 godzin. W jednej części doświadczenia woreczki te były co godzinę zwilżane 1 ml roztworu fizjologicznej soli kuchennej. Otrzymane wyniki są zastanawiające i ciekawe pod względem higieny pracy. Wykazały one bowiem, że dawka 400 mg/kg składnika czynnego lub 8 g/kg granulatu nie spowodowała przy preparacie FRUMIN G 6309 śmierci ani jednego zwierzęcia, podczas gdy ta sama dawka Disystonu spowodowała śmierć wszystkich zwierząt. Również i u królików, które traktowane były w ten sam sposób dawką 26 mg/kg składnika czynnego, wzgl. 520 mg/kg granu-

latu, FRUMIN G 6309 nie spowodował śmierci ani jednego zwierzęcia, podczas gdy przy Disystonie wszystkie padły. Sposób więc otrzymywania granulatu decyduje o jego toksyczności przy tej samej procentowej zawartości tego samego składnika czynnego.

Z punktu widzenia higieny pracy granulaty są więc mniej niebezpieczne, niż np. preparaty do opylania. W zależności jednak od granulacji istnieją między nimi wielkie różnice. Przy FRUMIN G 6309 niebezpieczeństwo zatrucia nie jest wielkie, nawet przy lekko spoconej skórze.

Wiele zagadnień omówionych odnośnie estrów kwasu fosforowego dotyczyć będzie i innych środków ochrony roślin. Wśród nich ważne są szczególnie chlorowane węglowodory, u których najważniejsza jest przede wszystkim toksyczność przewlekła w związku z ich zdolnością odkładania się w ciele istot ciepłokrwistych.

W przeciwieństwie do estrów kwasu fosforowego, które w organizmie ulegają stosunkowo łatwo rozkładowi, chlorowane węglowodory są związkami trwałymi, z trudem ulegającymi rozkładowi i posiadającymi zdolność magazynowania się, zwłaszcza w tkance tłuszczowej. Ze względu na ich rozpuszczalność w lipidach, mogą one odkładać się także i w lipidach komórek nerwowych. W tych przypadkach objawy zatrucia nabierają charakteru zaburzeń nerwowych. Początkowym objawem są drgawki mięśniowe, rozpoczynające się zwykle od powiek i szybko rozchodzące się po całym ciele, obejmując zwłaszcza kończyny. Drgawki te wzmagają się, przyjmując postać kurczy, występujących w pewnych odstępach czasu. Śmierć zatrutego następuje zwykle na skutek porażenia oddechu lub migotania komór sercowych. Kurcze te podobne są do objawów padaczki, różniąc się od niej brakiem „zwiastuna padaczki“ i charakterystycznej dla tej choroby okresowości.

Przy poprzekórnym zatruciu węglowodorami chlorowanymi kolejność tych objawów nie zawsze jest zachowana. Często odrazu występują kurcze, bez objawów przejściowych. Obraz zatrucia może być też zaciemniony działaniem zawartych w preparacie substancji ubocznych, zwłaszcza przy zatruciu nierozcieńczonym preparatem. Przy wysokiej zawartości tych składników (wśród których szczególnie ważne są rozpuszczalniki) mogą one wywołać objawy narkotyczne, co znacznie utrudnia rozpoznanie zatrucia. Nieraz wyrażane są obawy, że DDT nagromadzone w tkance tłuszczowej wywołać może wtórne zatrucie. Zjawiska tego nie udało się wykazać na zwierzętach, co nie dowodzi, że nie jest ono możliwe. Nie wyjaśnione jest również działanie w organizmie metabolitów chlorowanych węglowodorów, jak również przewlekłe działania nagromadzonych w organizmie ich ilości.

Gromadzenie się chlorowanych węglowodorów nie odbywa się u wszystkich związków tej grupy jednakowo. Chlordan, Toxaphen, Dieldrin

i Aldrin np. są intensywniej odkładane, niż DDT. α i β izomery HCH magazynowane są silniej, niż izomery γ . W tabeli podane są LD_{50} głównych przedstawicieli tej grupy:

	doustnie	poprzezskórnice	stosunek:
Toxaphen	90 mg/kg	1 000 mg/kg	1 : 11
Lindan	88 mg/kg	1 000 mg/kg	1 : 12
Chlordan	335 mg/kg	840 mg/kg	1 : 2,3
Heptachlor	100 mg/kg	195 mg/kg	1 : 1,9
Aldrin	39 mg/kg	98 mg/kg	1 : 2,6
Dieldrin	46 mg/kg	90 mg/kg	1 : 2

Różnice pomiędzy toksycznością doustną i poprzezskórną są bardzo ciekawe i pozwalają na wyciągnięcie wniosków w odniesieniu do higieny pracy.

W przypadkach zatrucia szczególnie ważna jest pierwsza pomoc, gdyż na wsi, gdzie środki do ochrony roślin przede wszystkim są stosowane, nie zawsze możliwe jest szybkie wezwanie lekarza. Należy tu jednak stanowczo ostrzec przed stosowaniem specyficznych leków i zabiegów przez niefachowców, co może przynieść więcej szkody, niż korzyści.

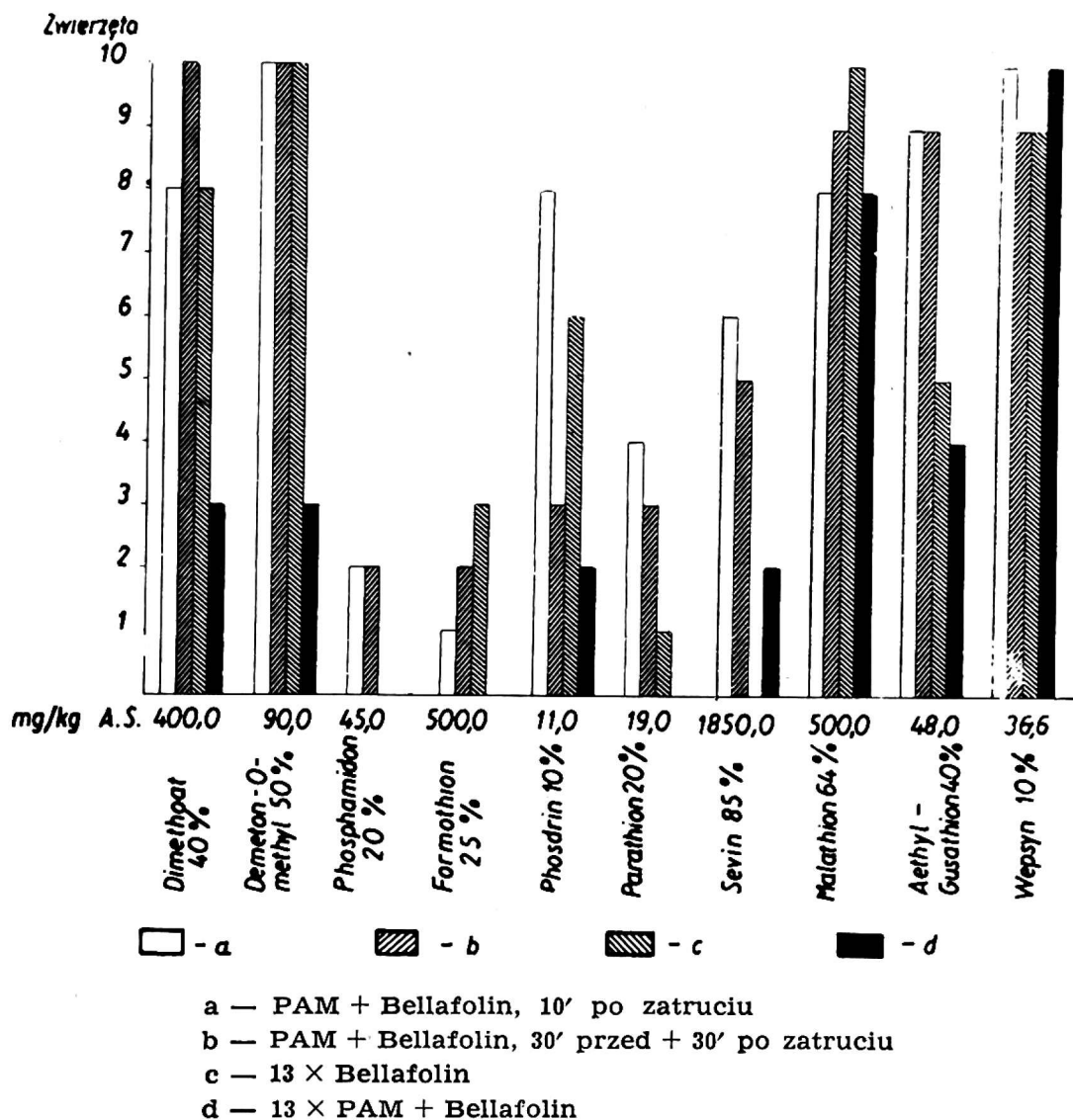
Przy zatruciach doustnych trzeba przede wszystkim starać się usunąć z organizmu pobraną truciznę. Zatrutemu daje się do wypicia kilka szklanek wody lub herbaty z dodatkiem węgla leczniczego (*Carbo medicinalis*), wiążącym znaczne ilości trucizny. Następnie należy wywołać wymioty przez podrażnienie podniebienia miękkiego. Takie postępowanie dopuszczalne jest tylko w odniesieniu do osób przytomnych. Po utracie przytomności lub przy wystąpieniu kurczy, wymioty mogą spowodować uboczne komplikacje przez drogi oddechowe.

Przy zatruciach poprzezskórnych należy przede wszystkim zdjąć z chorego ubranie, a ciało kilkakrotnie zmyć wodą z mydłem. Przy zatruciu fosforopochodnymi wskazane jest użyć do mycia 5—10% sody lub 1—2% wodorotlenku sodowego, gdyż związki te łatwiej rozkładają się w środowisku alkalicznym.

W żadnym przypadku nie wolno używać do zmywania rozpuszczalników, które mogą spotęgować wchłanianie poprzez skórę. W przypadkach zatruc przez drogi oddechowe należy chorego wynieść na świeże powietrze i położyć owiniętego ciepłymi kocami. Jedynym wyjątkiem od tej zasady są zatrucia dwunitroortokrezolem, charakteryzujące się silnym wzrostem temperatury ciała. W tym więc przypadku należy przede wszystkim starać się obniżyć temperaturę przez chłodne zmywanie i okładanie ciała mokrymi płachtami. Przy drgawkach i utracie przytomności należy chorego chronić od możliwości samouszkodzenia ciała. Gdy trucizna dostała się

do oka, trzeba je co najmniej przez 10 minut przepłukiwać wodą lub 3% roztworem sody. Innych zabiegów nie wolno wykonywać bez lekarza.

Przy leczeniu zatruc środków ochrony roślin lekarz posiada obecnie szereg cennych leków. Przy ratowaniu zatrutych estrami kwasu fosforowego istnieje specyficzna odtrutka w postaci pirydynoaldoksymu (2) metojodku, znanego pod nazwą PAM. Z tą odtrutką i z atropiną prze-



Rys. 3. Doświadczenie z odtrutkami.
Poszczególne kolumny podają ilość padłych zwierząt

przewodiliśmy szereg doświadczeń na zwierzętach zatrutowanych podwójną dawką doustną LD₅₀ różnych handlowych preparatów estru kwasu fosforowego. Zamiast atropiny używaliśmy w tych doświadczeniach Bellafofiny-Sandoz, tak samo skutecznego, lecz mniej trującego preparatu z liści belladonny. Przy zatruciach Rogorem (Dimetoat), Malathionem, Metaizosystoxem i Wepsinem leczenie daje wynik mierny lub żaden. Gusathion i Phosdrin dają wynik zadowalający. Najlepszą reakcję wykazały jednak preparaty Ekatin (Parathion-Sandoz), Dimecron i Anthio.

Estry kwasu fosforowego hamują czynność cholinesterazy, rozszczepiającej acetylocholinę na kwas octowy i cholinę. To enzymatyczne rozszczepienie przebiega poprzez acetylowaną cholinesterazę, będącą produktem przejściowym, która z wodą rozkłada się dalej na kwas octowy i zregenerowaną cholinesterazę. W obecności estrów kwasu fosforowego reakcja przebiega analogicznie z tym, że produkt przejściowy, fosforylowana cholinesteraza nie hydrolizuje i dopiero po dłuższym czasie powstaje z niej cholinesteraza i alkiłowany kwas fosforowy. Z braku zregenerowanej cholinesterazy acetylocholina nie może być rozszczepiana. PAM działa reaktywująco na fosforylowaną cholinesterazę, która staje się znów czynna w postaci zregenerowanej. Tego rodzaju reaktywatory przyspieszają poza tym hydrolizę samych estrów kwasu fosforowego. Owo reaktywowanie enzymu jest czynne tylko krótki czas po wystąpieniu zahamowania jego czynności, gdyż z czasem następuje transforylacja enzymu, organiczająca działanie reaktywatora. PAM powinien być więc zastosowany jak najszybciej.

Atropina działa inaczej. Pomiedzy nią, a acetylocholiną, istnieje antagonizm, polegający na tym, że atropina wypiera acetylocholinę z receptorów na płytkach nerwowych, przez co zostaje utrudnione przenoszenie cholinergiczných odruchów przez acetylocholinę. Gromadząca się w tych miejscach nierozszczepiona acetylocholina nie może działać, bo receptory zajęte są przez atropinę.

Podawanie zarówno atropiny jak i PAM'u powinno następować jak najszybciej po stwierdzeniu zatrucia. Obok tego stosuje się jeszcze szereg innych zabiegów ratowniczych przez fachowy personel lekarski.

W niektórych krajach zachodnio-europejskich istnieją przepisy prawne, dotyczące obrotu i stosowania środków ochrony roślin.

We Francji zabroniona jest sprzedaż i rozdawanie bezpłatnych próbek preparatów, które nie są jeszcze dopuszczone do sprzedaży. Zezwolenia na sprzedaż udziela Ministerstwo Rolnictwa na wniosek „Commission des produits antiparasitaires“ oraz „Comité d'études des produits antiparasitaires“. Pierwsza komisja składa się z przedstawicieli zainteresowanych ministerstw, przemysłu i użytkowników. W skład drugiej wchodzi specjalści Ministerstwa Rolnictwa i Ministerstwa Przemysłu. Poza tym istnieje „Commission d'études de l'emploi des toxiques en agriculture“ (komisja studiów nad zastosowaniem trucizn w rolnictwie), zbierająca materiały potrzebne dla opracowywania instrukcji zastosowania środków ochrony roślin w sposób nie przedstawiający niebezpieczeństwa dla ludzi i zwierząt domowych. Zagadnienia toksykologiczne rozstrzygane są przez specjalny komitet higieny pracy. W zależności od stopnia toksyczności, środki ochrony roślin podzielone są we Francji na następujące grupy: trujące,

niebezpieczne, obojętne. Preparaty należące do tych grup muszą być oznaczane na opakowaniach różnymi kolorami.

Obowiązek zgłaszania, rejestracji i uzyskania zezwolenia na sprzedaż istnieje również w Belgii, Włoszech, Danii, Szwajcarii i Austrii. W NRF nie jest to obowiązujące, jednak w oficjalnych wykazach i zaleceniach uwzględniane są tylko takie preparaty, które zbadane są biologicznie i toksykologicznie przez urzędowe zakłady. Preparaty niezbadane praktycznie nie istnieją w handlu. W wielu krajach istnieją specjalne zespoły decydujące o dopuszczeniu preparatów do handlu z punktu widzenia ich toksyczności. W Danii rolę tę spełnia komisja rządowa. W Anglii — „Sub-Comitte of poisons substances used in Agriculture and Food“, w NRF — „Arbeitsausschuss für hygienisch toxykologische Fragen auf dem Gebiete des Pflanzenschützes“, w Szwajcarii — „Interkantonale Gift-Kommission“. W skład tych komisji wchodzi lekarze, higieniści i toksykolodzy.

W zależności od stopnia toksyczności, środki ochrony roślin dzielone są w większości krajów na 3—6 grup. Zbyt małą ilość tych grup uważać należy za wadę, natomiast zbyt wielka ich ilość utrudnia przejrzystość. Najwłaściwszym jest przypuszczalnie podział na 3—4 grupy. Przez ułatwienie nabycia środków mniej toksycznych i utrudnienie sprzedaży preparatów niebezpiecznych, użytkownik będzie automatycznie wybierał takie, które jest mu najłatwiej otrzymać. Podział na „wysokotrujące“, „silnie trujące“, „trujące“ i „mniej trujące“ dawać będzie dostateczne zabezpieczenie. Dla każdej z tych grup muszą być ustalone warunki nabycia i użycia oraz przepisy, dotyczące opakowania, wyraźnie rozróżniającego poszczególne grupy od siebie przez zastosowanie kontrastowych kolorów, tekstów ostrzegawczych, „trupiej główki“ itp. Na opakowaniu powinien być oczywiście podany składnik czynny, stężenie użytkowe, środki ostrożności i postępowanie w razie zatrucia. Same tylko nazwy fantazyjne utrudniają ratownictwo, gdyż lekarz musi najpierw zebrać dane o składniku czynnym.

Te ustawowe ograniczenia mają na celu ochronę zdrowia osób, mających do czynienia z preparatami do ochrony roślin. Równoległe do tego musi być jednak prowadzona szeroka akcja uświadamiająca, której w wielu krajach poświęca się dużo uwagi. W Szwajcarii np. wydana została przez „Beratungsstelle für Unfallverhütung“ (zakład poradnictwa przeciwwypadkowego) specjalna publikacja o obchodzeniu się ze środkami ochrony roślin, rozpowszechniona po całym kraju. W NRF wydawane są podobne publikacje o różnych środkach przez Federalny Zakład Biologiczny wspólnie z Federalnym Urzędem Zdrowia.

Jakkolwiek publikacje takie są rozpowszechniane po całym kraju, wątpliwe jest, aby spełniały dobrze swe zadanie i aby były one dokładnie czytane, gdyż treść ich jest przeważnie za długa i za mało zwracająca

uwagę. W dziedzinie tej jest dużo do zrobienia przez zastosowanie nowoczesnych metod propagandowych. Szczególnie grafika daje tu wielkie możliwości przez hasła i odpowiednie rysunki przykładowe. W Polsce, której grafika zyskała sobie już rozgłos światowy, w tej dziedzinie istnieją specjalnie duże możliwości.

Godny naśladownictwa jest wydany przez Szwajcarską Związkową Komisję Trucizn alfabetyczny spis środków do ochrony roślin i innych trujących preparatów, zawierający szczegółowe dane o wszystkich preparatach, ich składnikach czynnych, dane toksykologiczne i zabiegi terapeutyczne w wypadkach zatrucia. Wykaz ten jest corocznie uzupełniany i rozsyłany wszystkim lekarzom.