

RYSZARD ŁĘSKI  
Instytut Sadownictwa — Skierniewice

## TOKSYCZNOŚĆ ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN DLA LUDZI I ZWIERZĄT ORAZ ZASADY BEZPIECZNEGO ICH STOSOWANIA

### CZEŚĆ II. TOKSYCZNOŚĆ KUMULATYWNA

Toksyczność kumulatywna zwana jest w literaturze obcej toksycznością chroniczną. Nazwa ta nie wydaje się właściwą, ponieważ może odnosić się również do chronicznych schorzeń, powstałych na skutek jednorazowego ostrego zatrucia. Przy omawianiu toksyczności preparatów fitofarmaceutycznych chodzi o przeciwstawienie zatruc na skutek jednorazowego silnego skażenia organizmu zatruciem wywołanym wielokrotnym skażeniem subtoksycznymi dawkami. W tym ostatnim przypadku może nastąpić w organizmie kumulacja niewielkich ilości preparatu, prowadząca do nagromadzenia się po pewnym czasie ilości szkodliwych dla zdrowia, lub kumulacja nieznacznych szkodliwych efektów powodowanych małymi dawkami. Dlatego też określenie tego typu toksyczności jako toksyczności kumulatywnej wydaje się ściślejsze i będzie używane w niniejszym artykule.

Zagadnienie toksyczności kumulatywnej ma obecnie większe znaczenie niż zagadnienie toksyczności natychmiastowej. Toksyczność natychmiastowa odgrywa dużą rolę przy ostrych zatruciach powstających na ogół na skutek niewłaściwego obchodzenia się z preparatem. Zatruc tych można uniknąć przestrzegając pewnych zasad bezpieczeństwa. Toksyczność kumulatywna natomiast ma istotne znaczenie przy spożywaniu niewielkich ilości preparatów, co jest prawie nie do uniknięcia wobec coraz szerszego opryskiwania i opylania upraw rolnych.

Według Walker'a i innych (2) w trzech posiłkach dziennych spożywanych przez 1 obywatela USA znajduje się przeciętnie 0,184 mg DDT, co może być niepokojące, gdy weźmie się pod uwagę zdolność kumulowania się DDT w organizmie. Drugim przykładem stałego pobierania insektycydu wraz z pożywieniem jest obecność Parathionu w oleju z oliwek opryskiwanych kilkakrotnie celem zwalczania szkodników w owocach. Ilość obecnego Parathionu w takim oleju szacowana jest na 5—10 ppm, co przy użyciu średnim około 200 g oleju przez 1 mieszkańca krajów, gdzie uprawia się oliwki, równa się spożyciu 1—2 mg Para-

thionu dziennie. Ilości takie nie powinny doprowadzać do ostrego zatrucia, ale mogą wywołać pewne zaburzenie działalności cholinesterazy, co, jako odchylenie od normy, należy uważać za niekorzystne.

Badania nad toksycznością kumulatywną są bardzo trudne z kilku powodów. Dawki pobierane wraz z pokarmem są na ogół niższe niż jakiegokolwiek wywołujące pewne symptomy zatrucia. Doświadczenia laboratoryjne nawet długotrwałe nie przekraczają 2—3 lat, podczas gdy człowiek może spożywać dany preparat przez znacznie dłuższy okres czasu. Wyniki otrzymane przy badaniach prowadzonych na zwierzętach laboratoryjnych nie mogą być w całości przeniesione na ludzi, a niemożliwe i niedopuszczalne jest prowadzenie tego typu badań bezpośrednio na ludziach. Siłą rzeczy trzeba się ograniczyć do przypadkowych i nie zawsze pełnych obserwacji. Wreszcie działanie minimalnych dawek nie musi wywoływać typowych objawów zatrucia. W wielu wypadkach może to być zatrucie objawiające się pośrednio poprzez osłabienie organizmu lub zwiększenie jego wrażliwości na różne choroby. Ponieważ tego rodzaju reakcja może być wywołana wieloma innymi czynnikami, określenie, czy istotnie mamy do czynienia z kumulatywną toksycznością preparatu, jest w wielu wypadkach niemożliwe. Z wymienionych powodów wnioskowanie o toksyczności kumulatywnej danego preparatu opiera się prawie wyłącznie na doświadczeniach polegających na podkarmianiu zwierząt laboratoryjnych przez dłuższy okres czasu dawkami subsymptomalnymi przy jednorazowym podaniu, ale znacznie wyższymi niż spożywane przez ludzi.

### *Toksyczność kumulatywna DDT i pokrewnych preparatów*

Najlepszym przykładem toksyczności kumulatywnej polegającej na stopniowym gromadzeniu się preparatu w organizmie jest DDT. Mówiąc o obywatelu amerykańskim zjadającym codziennie w posiłkach 0,185 mg DDT, co równa się 0,31 ppm DDT w pokarmie, należy dodać, że u 75% obywateli Stanów Zjednoczonych, nie zajmujących się zawodowo insektycydami, stwierdzono DDT w tkankach tłuszczowych w ilości 5 ppm. U osobników pracujących okresowo nad stosowaniem insektycydów ilość DDT w tkankach tłuszczowych wynosiła 50—61 ppm, a u osobników mających stałą styczność z insektycydami do 648 ppm (2).

Szczury, otrzymujące DDT w ilości 5—10 ppm w diecie, gromadziły DDT w tłuszczu w ilości równej 6—14 dawkom dziennym (2). Jeśli przyjmie się, że zdolność gromadzenia się DDT u człowieka jest równa najwyższej zdolności u szczura, to codzienne przyjmowanie 0,31 ppm, jak ma to miejsce w USA, powinno doprowadzić do kumulacji DDT w tłuszczu w ilości 4,3 ppm, co jest bliskie wartości otrzymanej empirycznie.

Ilości DDT w tkankach tłuszczowych, przy stałym podawaniu tego

środka, osiągają po pewnym czasie maksimum i nie wzrastają, a po zaprzestaniu podawania wraz z pokarmami powoli zmniejszają się. Po zaprzestaniu podawania DDT, po miesiącu, pozostaje ono w tkankach tłuszczowych w ilości do 50% znajdującego się tam początkowego zapasu, a po 3 miesiącach do 25%. Nowsze badania wykazały, że DDT jest zmieniane w tłuszczu częściowo na DDE. U ludzi posiadających sumarycznie 2,8 ppm DDT + DDE, w tłuszczu 39 do 86% stanowiło DDE (2).

Przy badaniach nad zwierzętami laboratoryjnymi okazało się, że dopiero 5—10 ppm DDT w codziennym pożywieniu wywoływało pewne zmiany w komórkach wątroby. Zmiany te były średnie przy 50 ppm DDT w pokarmie, a wyraźne przy 400 ppm. Lekkie objawy zatrucia dawały się zaobserwować przy 100 ppm DDT, a wyraźne drżenie przy 400 ppm. Psy pobierały 10 mg DDT codziennie przez 3 lata bez żadnych oznak zatrucia.

Jak wynika z przytoczonych powyżej danych, ilości DDT pobierane w pokarmie przez człowieka są dużo niższe niż te, które wykazywały jakiegokolwiek ujemne działanie. Tym niemniej całkiem słuszną wydaje się tendencja maksymalnego zmniejszenia ilości spożywanych przez ludzi pozostałości DDT i innych środków ochrony roślin. Wyrazem tego dążenia jest zakaz opryskiwania obór i pasz dla bydła preparatami DDT i Toxaphenem, ponieważ spożyte wraz z paszami DDT lub Toxaphen są wydzielane w mleku krów, stanowiącym pokarm przede wszystkim niemowląt i dzieci. Młode organizmy mogą być bardziej wrażliwe lub mogą reagować specyficznie na toksyczne działanie preparatów. Z mlekiem mogą wydzielać się także Aldrin i Dieldrin (9).

Niepokojący wydaje się także współczynnik kumulacji DDT w organizmie. Według Lehmana (13) przy obecności DDT w pożywieniu w koncentracji 50 ppm współczynnik kumulacji wynosi 12 : 1, a przy 0,12 ppm 57 : 1. Innymi słowy, przy stałym podawaniu pokarmu zawierającego 50 ppm DDT nagromadzenie się jego w tkankach tłuszczowych po pewnym czasie będzie wynosiło w ppm 12 razy tyle, czyli 600 ppm DDT, a przy 5 ppm DDT w pokarmie 57 razy tyle, czyli 285 ppm. To bardziej intensywne gromadzenie się DDT przy niskich dawkach niż wysokich jest zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ ludzie spożywają wraz z pokarmami minimalne ilości insektycydów.

Na odwrót współczynnik kumulacji Metoxychloru jest większy przy wyższych dawkach. Przy bardzo małych dawkach Metoxychlor nie jest prawie w ogóle magazynowany w tłuszczu, co jest jego dużą zaletą.

Lindan (izomer gamma HCH) jest magazynowany w tkankach w takich koncentracjach, w jakich przyjmowany jest w pokarmach (1 : 1) niezależnie od wysokości dawki i znika z tkanek tłuszczowych prawie w całości w przeciągu tygodnia po zaprzestaniu podawania go.

Metabolit HCH, 2,4,6-trójchlorobenzen jest mniej toksyczny niż Lindan i nie stwierdzono, aby gromadził się w organizmie. Stawia to HCH na miejscu pośrednim pomiędzy DDT a Metoxychlorem. Warto może nadmienić, że współczynnik kumulacji 1 : 1 nie oznacza, że cała ilość podanego HCH zostaje zatrzymana w organizmie, ponieważ ilość tkanek tłuszczowych i pobieranego pokarmu są różne. Oznacza to jedynie, że przy stałym podawaniu koncentracja izomeru gamma w tkance tłuszczowej jest równa koncentracji w pokarmie.

Charakterystyczną cechą HCH jest to, że natychmiastowa toksyczność poszczególnych izomerów jest odwrotna niż ich toksyczność kumulatywna (14).

Tabela 1

*Natychmiastowa i kumulatywna toksyczność technicznego HCH i poszczególnych izomerów HCH*

	Toksyczność natychmiastowa	Toksyczność kumulatywna
	LD-50 mg/kg	ppm.
Techniczne HCH	1000	100
Izomer gamma		
/Lindan	125	100
„ alfa	500	100
„ delta	1000	—
„ beta	6000	10

Toksyczność kumulatywna izomeru gamma HCH jest stosunkowo niska. Przy 200 ppm izomeru gamma HCH w diecie szczurów nie obserwowano jakiegokolwiek toksycznego działania. Przy 400 ppm Lindan powodował zahamowanie wzrostu, a przy 800 ppm — śmierć.

Z powodu większej toksyczności kumulatywnej innych izomerów, zwłaszcza izomeru beta, produkowanie preparatów opartych tylko na izomerze gamma jest jak najbardziej pożądane. Zmniejsza się przez to toksyczność kumulatywna preparatu.

Stwierdzono także, że izomer beta najdłużej pozostaje w organizmie (14). Podczas gdy izomer gamma i alfa znikają z organizmu całkowicie w przeciągu 3 tygodni, ślady izomeru beta można było stwierdzić jeszcze po 14 tygodniach. Najwięcej HCH gromadziło się w tłuszczu i nerkach, ale stwierdzono go także we krwi, wątrobie, mięśniach i co jest charakterystyczne i niepokojące — w mózgu. Według Simone Dermal (4) charakterystyczny posmak pleśni pozostaje nawet wtedy, kiedy nie można już stwierdzić śladów HCH w roślinach i na roślinach.

Aldrin, Dieldrin, Endrin i Izodrin są gromadzone w podobny sposób jak DDT, chociaż dwa ostatnie preparaty w dużo mniejszym stopniu (13). Aldrin wywoływał schorzenia wątroby przy 25 ppm, a śmierć przy 1 mg/kg dziennie po 104 do 333 dniach.

Heptachlor przy 0,9 ppm w pokarmie kumulował się w tłuszczu w koncentracji 1 ppm. 1 mg Heptachloru na 1 kg wagi ciała dziennie powodował śmierć psów po 265 do 424 dniach.

Toxaphen kumuluje się w tłuszczu w koncentracji równej 1—3-krotnej koncentracji tego preparatu w pożywieniu. Przy 100 ppm Toxaphenu w codziennym pokarmie stwierdzono uszkodzenia wątroby, a 10 mg/kg dziennie zabiło psy w ciągu 33 dni. Preparat ten posiada więc kilkakrotnie większą toksyczność kumulatywną niż DDT.

### *Toksyczność kumulatywna preparatów fosforo-organicznyc*

Innego typu toksyczność kumulatywną przedstawiają preparaty fosforo-organiczne. Nie są one gromadzone w tkankach i szybko są rozkładane na związki nietoksyczne, ale występuje kumulowanie się uszkodzeń wywołanych przez minimalne dawki tych preparatów.

Jak wiadomo, wszystkie preparaty z grupy fosforo-organicznyc hamują działalność cholinesterazy (ChE) i wskutek tego powodują początkowo nadmierną pobudliwość systemu nerwowego, a później konwulsje i śmierć. Ostre symptomy zatrucia występują jednak dopiero przy przekraczającym 60% zahamowaniu działalności tego enzymu.

Proces zahamowania działalności ChE jest przy większości preparatów fosforo-organicznyc nieodwracalny i powrót do zdrowia jest ściśle związany z okresem potrzebnym do wytworzenia nowych niezbędnych ilości enzymu, a długość tego okresu zależy od rodzaju preparatu. Dla Parathionu okres ten wynosi dla ChE plazmy 30 dni, a ChE czerwonych ciałek krwi 90 dni. Przy zatruciu Systoxem okres rekonwalescencji trwa kilka miesięcy, a przy nowszych preparatach fosforo-organicznyc, np. DDVP, tylko kilka godzin.

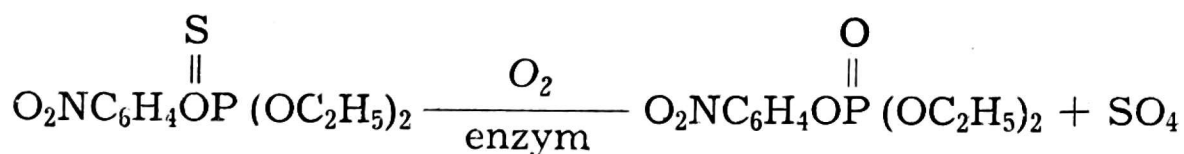
W związku z powolnym wyrównywaniem ubytku cholinesterazy w organizmie, przy częstych skażeniach małymi ilościami preparatów fosforo-organicznyc może nastąpić stopniowe, sumujące się, asymptomatyczne obniżanie się działalności ChE, prowadzące, po przekroczeniu pewnego krytycznego poziomu działalności ChE, do wystąpienia nagłego ostrego zatrucia. Dlatego badanie stanu działalności ChE u ludzi spożywających pokarmy roślinne opryskane związkami fosforo-organicznymi lub u ludzi pracujących przy produkcji i stosowaniu tych związków jest bardzo ważne.

Badanie poziomu ChE u ludzi może poza tym wskazać na przebieg zatrucia i ewentualnie na źródło zatruc przez badanie oddzielnie działalności ChE plazmy i ChE czerwonych ciałek krwi (9). ChE plazmy jest szybciej hamowana i szybciej regeneruje. Zahamowana ChE plazmy może w dużym stopniu wrócić do normy w ciągu kilku dni, chociaż całkowicie dopiero po 2—3 tygodniach. ChE czerwonych ciałek krwi

jest hamowana wolniej, ale także przez niższe dawki, i to na długo zanim ukażą się symptomy zatrucia, i wolniej wraca do normy. 10-procentowy wzrost działalności następuje w ciągu pierwszych trzech dni. W późniejszym okresie wzrost jest wolniejszy i wynosi około 1% dziennie. W związku z tym bardzo niski stan działania obu ChE, np. 20% normalnego, wskazuje na niedawne silne zatrucie dużą dawką. Duża działalność ChE czerwonych krwinek, a mała ChE plazmy, np. 40% normalnej, wskazuje na bardzo niedawne zatrucie może kilka godzin, lub kilka dni temu, a także wskazuje na niezbyt wysoką dawkę. Niższa działalność ChE czerwonych ciałek niż ChE plazmy wskazuje na częste łagodne zatrucia niewielkimi dawkami, albo na powracanie do normalnego stanu po dawniejszych zatruciach (19).

Bardzo czułym i prostym sprawdzianem skażenia Parathionem jest badanie pojawu p-nitrofenolu w moczu (2). U ludzi i zwierząt około 40—70% jednorazowej dawki Parathionu można wykryć w moczu jako p-nitrofenol. U ludzi narażonych na zatrucie powinno się codziennie badać mocz i w razie zwiększania się ilości p-nitrofenolu przystąpić do badania działalności cholinesterazy.

Liczne związki fosforo-organiczne nie są w stanie hamować działalności cholinesterazy dopóki związki te nie ulegną pewnym przemianom chemicznym. Do takich związków należą: Parathion, Metyloparathion, Malathion i inne tiono-fosforany (13). Zdolność hamowania działalności cholinesterazy pojawia się u nich dopiero wtedy, kiedy grupa P = S jest zastąpiona grupą P = O pod wpływem działalności enzymów w organizmie zwierzęcym lub roślinnym. Przykładem tego może być Parathion, który dopiero po przemianie na swój tlenowy odpowiednik Paraoxon hamuje działalność cholinesterazy

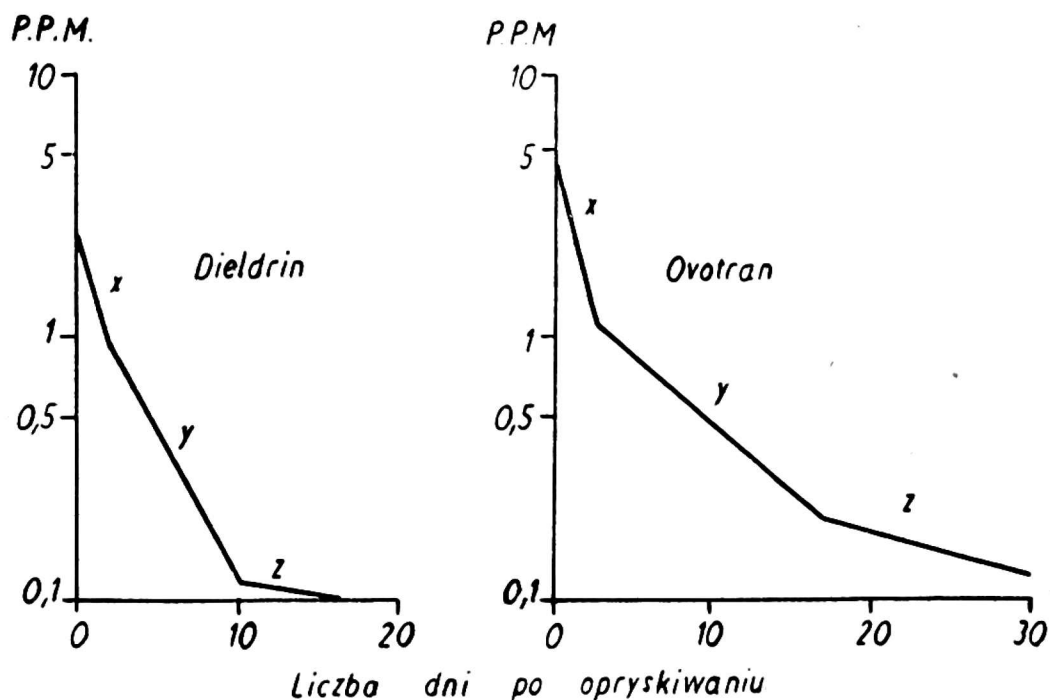


Podobnie prawie nietoksyczny jest Schradan i wiele innych preparatów układowych, o ile nie ulegną odpowiednim przemianom. W trakcie tych przemian powstaje często kilka metabolitów o zwiększającej się toksyczności, a w fazie końcowej następuje całkowita detoksyfikacja związku. Przemiany te mogą zachodzić częściowo w roślinach, w tkankach owadów i w wątrobie ssaków. Schradan np. podlega przemianom na aktywny inhibitor cholinesterazy w wątrobie szczurów, zwiększając 6000 razy swoją zdolność hamowania działalności tego enzymu. U owadów tego typu przemiany mogą zachodzić także w innych tkankach. Dlatego przy badaniach toksyczności preparatów niezbędna jest znajomość produktów przemian, jakim podlegają one w roślinach i zwierzętach.

Przemiany związków fosforo-organicznych w roślinach zależą od rodzaju związku i od rodzaju rośliny. Przykładem może być stwierdzone w Citrus Experiment Station w Riverside nie następowanie przez dłuższy okres czasu detoksyfikacji Di-Systonu w liściach cytryny. Okazało się, że jest to związane z obecnością gruczołów tłuszczowych w liściach cytryny i małą rozpuszczalnością Di-Systonu w wodzie. W związku z tym prawie cała ilość preparatu magazynuje się w gruczołach w postaci toksycznej.

### Zachowanie się poopryskowych pozostałości preparatów na roślinach

Poniżej przedstawione są krzywe pozostałości poopryskowych Dieldrinu i Ovoltranu na owocach cytryn, przy czym pozostałości obliczane w ppm zostały przekształcone w logarytmy (rys. 1).



Rys. 1. Krzywa pozostałości poopryskowych Dieldrinu i Ovoltranu na owocach cytryn

Na obydwu wykresach można obserwować zróżnicowanie krzywych zanikania badanych preparatów na trzy odcinki oznaczone literami *x*, *y*, *z*. Każdy z nich przedstawia inny rodzaj zanikania poopryskowych pozostałości środków ochrony roślin.

Preparat pozostaje po opryskiwaniu na powierzchni owoców lub liści w postaci warstw ułożonych jedna na drugiej. Warstwy te „nie tworzą ciągłej powłoki, ale raczej coś w rodzaju wysp” na powierzchni. Zaraz po opryskaniu dalsze warstwy ściśle wiążą się z obecnymi prawie na każdej roślinie woskami, prawdopodobnie przez proces rozpuszczania się i dyfuzji składników organicznych, natomiast górne warstwy przylegają do dolnych i są z nimi słabo związane. Początkowo rozpuszczalniki i emulgatory wiążą jedne warstwy z drugimi, ale w miarę, jak zostają

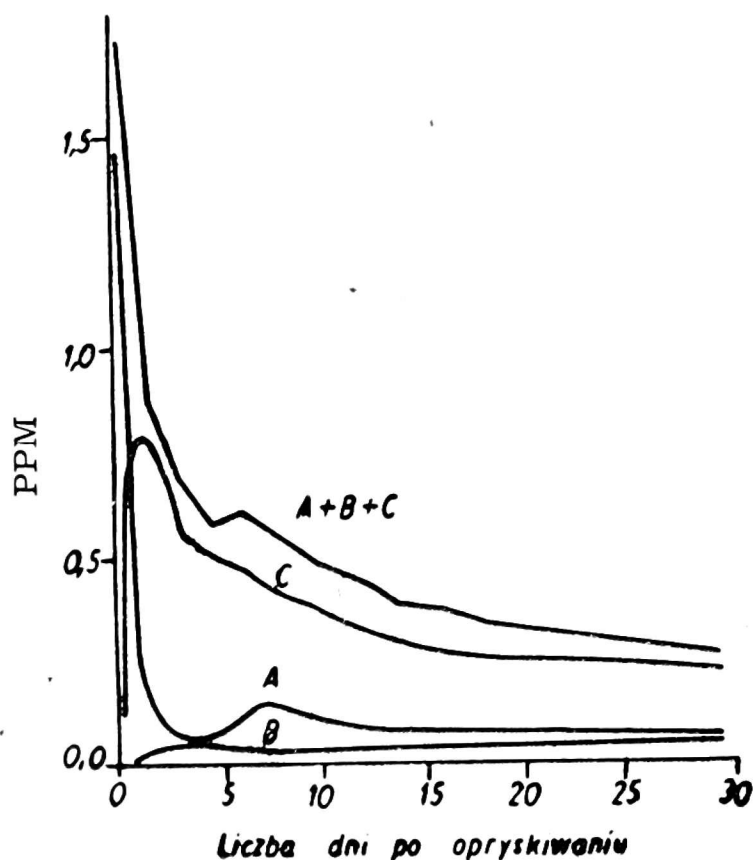
one zaabsorbowane przez woski na powierzchni liści i owoców, wiązanie to słabnie i warstwy wierzchnie zsuwają się z liści i owoców. Proces ten jest dość szybki i większość z tych warstw zsuwa się w przeciągu 1—2 dni lub nawet paru godzin i jest całkowicie stracona dla zwalczania szkodników.

Tego rodzaju zanikanie preparatu na skutek zsuwania się warstw górnych przedstawia odcinek  $x$ . Odcinek  $y$  przedstawia z kolei krzywą zanikania preparatu na skutek działania warunków klimatycznych, zwłaszcza deszczu i wiatru. Obydwa odcinki  $x$  i  $y$  można nazwać krzywymi ubytku preparatu i przeciwstawić im odcinek  $z$ , będący krzywą trwałości preparatu. Krzywa trwałości dotyczy pierwszych warstw pestycydów związanych ściśle z woskami powierzchniowymi i w związku z tym nie mogących być zsuniętymi z owoców.

Zagadnienie toksycznych pozostałości jest związane przede wszystkim z obecnością tych trwałych pozostałości.

Zanik ich następuje tylko na skutek przemian chemicznych. Oczywiście przemiany chemiczne zachodzą również we wcześniejszych okresach, ale są one w tym czasie tylko niewielką składową w porównaniu z innymi wymienionymi wyżej przyczynami zaniku preparatu.

Trwałe pozostałości nie pozostają na powierzchni owoców, ale przenikają głębiej do skórki miąższu dzięki rozpuszczalności i dyfuzji w woskowych i oleistych komponentach tkanek. Bardzo szybko jednak, na skutek zaniku pozostałości na powierzchni skórki, następuje przesuwanie się pozostałości w kierunku przeciwnym, to jest ku powierzchni. Ten dwukierunkowy ruch pozostałości przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Krzywe pozostałości popopryskowych Dieldrinu w skórce cytryny  
 A — pozostałości na powierzchni; B — pozostałości w woskach skórki; C — pozostałości pod skórka



Z rys. 2 widać szybkie zanikanie pozostałości na powierzchni skórki, przy jednoczesnym niewielkim wzroście pozostałości w skórce i znacznie silniejszym w tkankach pod skórą w początkowym okresie opryskiwania. Wskazuje to na szybkie przenikanie preparatu w głąb owocu. Zaznaczający się po kilku dniach wzrost pozostałości na powierzchni, połączony ze zmniejszeniem pozostałości w skórce i pod skórą, wskazuje na przesuwanie się pozostałości w kierunku odwrotnym. Po pewnym czasie następuje stabilizacja i powolny zanik trwałych pozostałości.

Te trwałe pozostałości są różne dla różnych preparatów i na różnych roślinach, w każdym wypadku jednak stanowią główny przedmiot w dyskusji nad dopuszczalnymi ilościami pozostałości różnych środków fitofarmaceutycznych w pokarmie. Na ogół są one większe na liściach starych oraz na liściach i owocach zakurzonych i inne na roślinach o dużej zawartości tłuszczów niż o małej zawartości tłuszczów. Na ogół na roślinach zawierających tłuszcz pozostałości są znacznie większe i bardziej długotrwałe, zwłaszcza przy stosowaniu preparatów silnie rozpuszczalnych w tłuszczach a słabo rozpuszczalnych w wodzie. W takim wypadku okres dopuszczalnego stosowania przed zbiorem musi być znacznie dłuższy niż dla innych roślin. Jeśli ilości pozostałych preparatów w poszczególnych dniach po opryskiwaniu wyrazimy w logarytmach, otrzymujemy prostą, z której można odczytać okres tracenia przez preparat połowy swojej toksyczności, co można określić, podobnie jak w innych naukach, jako okres „półtrwania” preparatu. Długość tego okresu stanowi wygodny i dość ścisły sposób porównywania trwałości środków fitofarmaceutycznych.

Zanik trwałych pozostałości może być rzeczywisty, związany z chemicznymi przemianami stosowanego środka, i pozorny, tj. związany ze wzrostem masy owoców lub liści. Pozorny zanik jest przyczyną szybszego zmniejszania się wyrażonych w częściach na milion (ppm) pozostałości preparatu na jabłkach lub innych owocach odmian wczesnych w porównaniu z pozostałościami na odmianach późnych przy stosowaniu w tym samym czasie.

Na podstawie długości okresu „półtrwania” Decker (6) określił następującą kolejność trwałości preparatów na roślinach zawierających mało i dużo tłuszczów. Na liściach brzoskwini, liściach i owocach jabłoni oraz na roślinach motylkowych trwałość preparatów była następująca: Parathion = izomer gamma HCH < aldrin < chlordan < dieldrin < Toxaphen < DDT. Na liściach i owocach cytryn zawierających wiele tłuszczów kolejność preparatów pod względem trwałości była odmienna i DDT np. pozostawało krócej niż Parathion, który był w tym przypadku najbardziej trwałym preparatem.

Tabela 2

Okres „półtrwania” pestycydów na różnych roślinach wg Günthera (7)

Nazwa preparatu	Okres półtrwania w dniach					
	cytryna	jabłka	brzo- skwinie	sałata	lucerna lub ko- niczy- na	
DDT	45—55	3—6	6—7	—	5—6	liście
	30—40	—	8—11	—	—	owoce
Dieldrin	8—10	—	14—18	2—3	6—7	liście
	—	—	8—4	—	—	owoce
Malathion	—	4	—	1—2	—	liście
	—	2—3	4—6	—	—	owoce
Parathion	—	3—6	3—7	1—3	—	liście
	60—80	1—3	3—7	—	2	owoce
HCH	—	—	—	—	4—6	liście

Niezależnie od szybkości zanikania preparatów pozostałości ich na liściach są zawsze większe niż na owocach ze względu na inny stosunek powierzchni do masy. Z tego względu należy być bardziej ostrożnym przy opryskiwaniu warzyw, z których spożywane są liście, niż przy opryskiwaniu warzyw, z których zjadane są inne części roślin, lub przy opryskiwaniu drzew i krzewów owocowych.

#### *Prawodawstwo i sposób ustalenia dopuszczalnych pozostałości preparatów na roślinach*

Różne kraje w różny sposób i w różnym stopniu starały się zabezpieczyć ludność przed szkodliwym dla zdrowia działaniem środków fitofarmaceutycznych, zwłaszcza na skutek pozostawiania preparatów na opryskanych uprawach rolnych. W Danii, Szwecji i Belgii nie istnieją żadne przepisy, ani żadne oficjalne zalecenia. W NRF nie ma przepisów prawnych, ale wydawane są ulotki o dopuszczalnych terminach stosowania preparatów. We Francji istnieją przepisy prawne tylko odnośnie pozostałości w winie, w Austrii wydawane są dekrety ministerialne, a w Holandii istnieją specjalne przepisy prawne odnośnie dopuszczalnych terminów opryskiwań i opylań roślin.

Prawodawstwo w stosowaniu środków fitofarmaceutycznych zostało najbardziej rozwinięte w Stanach Zjednoczonych. Już w 1932 r. istniała w Kalifornii Służba Ochrony Owoców i Warzyw, kładąca nacisk na zmywanie pozostałości preparatów z płodów ogrodnich. W 1938 r. uchwalone zostało specjalne prawo chroniące ludność przed środkami trującymi, a w 1954 r. opracowano i uchwalono specjalną ustawę, zwaną

„Miller Bill”, która bardzo szczegółowo określa, w jaki sposób ustalane są dopuszczalne pozostałości poszczególnych preparatów na roślinach. Ponieważ w niedługim czasie sprawy przepisów odnośnie dopuszczalnych pozostałości na roślinach będą musiały być ustalone w naszym kraju, wydaje się celowe poświęcenie trochę miejsca procedurze określonej w powyższej ustawie.

Firma chcąc produkować w Stanach Zjednoczonych jakiś nowy preparat fitofarmaceutyczny, po przeprowadzeniu wstępnych badań własnych, musi otrzymać zezwolenie na przeprowadzenie dalszych badań w innych zakładach doświadczalnych. Na ogół zezwolenie takie wydawane jest dość łatwo. Kiedy jednak zwraca się o zezwolenie na przeprowadzanie szerokich badań polowych, wymagane jest stwierdzenie, że preparat nie jest zbyt trujący w czasie stosowania oraz ustalenie tymczasowe dopuszczalnych pozostałości i przepisów bezpiecznego obchodzenia się z preparatem. Na ogół tymczasowe dopuszczalne pozostałości nie są ustalane chętnie i opryskane pożywienie musi być po przeprowadzeniu badań zniszczone.

Jeżeli preparat w szeregu doświadczeń okazał się skuteczny w zwalczaniu pewnych szkodników, firma występuje do Ministerstwa Rolnictwa o stwierdzenie przydatności nowego preparatu. Ministerstwo Rolnictwa po przestudiowaniu przesłanych materiałów odnośnie składników wchodzących w skład nowego produktu, sposobu ich określania oraz sposobu stosowania i wyników prowadzonych badań, wydaje, lub nie wydaje opinii o przydatności nowego środka. Zobowiązane jest uczynić to w przeciągu 30 dni od wpłynięcia podania.

Po otrzymaniu z Ministerstwa Rolnictwa stwierdzenia przydatności preparatu, zainteresowana firma zwraca się następnie do Ministerstwa Zdrowia z prośbą o ustalenie dopuszczalnych ilości pozostałości preparatu na roślinach. Dołączone są jednocześnie wyniki badań nad pozostałościami środka na płodach rolnych w okresie zbioru przy właściwym użyciu preparatu, wyniki badań nad wysokością dawek nietoksycznych dla zwierząt laboratoryjnych i wreszcie metodyka określania pozostałości i toksyczności oraz proponowane ilości dopuszczalnego osadu w ppm. Jednocześnie firma wpłaca pewną, dość wysoką sumę na koszty związane z ponownym przebadaniem przez Ministerstwo Zdrowia wiarygodności metodyki i ilości pozostałych resztek preparatu na płodach rolnych. Badania te powinny być przeprowadzone w ciągu 90 dni, ale w razie potrzeby okres ten może być przedłużony.

O ile Ministerstwo Zdrowia po przeprowadzeniu kontrolnych badań zaakceptuje dopuszczalne pozostałości proponowane przez firmę, sprawa kończy się opublikowaniem norm w Dzienniku Ustaw. Jeżeli Ministerstwo Zdrowia uważa, że pozostałości powinny być mniejsze niż propo-

nowane przez firmę i firma zgadza się z tym, sprawa kończy się podobnie jak w poprzednim wypadku. Jeżeli natomiast firma nie zgadza się z obniżeniem wysokości dopuszczalnych pozostałości, może odwołać się ponownie do Ministerstwa Zdrowia i żądać rozpatrzenia tej sprawy przez Doradczy Komitet Rzecznawców, a jeśli ten wyda orzeczenie niezadowolające firmę, może ona żądać publicznego przesłuchania. Podczas publicznego przesłuchania zainteresowane strony przedstawiają dane i uzasadniają wnioski, po czym Ministerstwo Zdrowia ogłasza wysokość dopuszczalnych pozostałości.

Wysokość dopuszczalnych pozostałości danego preparatu jest określana w ppm. Jednocześnie podawany jest najpóźniejszy dopuszczalny okres ich stosowania wyrażony w liczbie dni przed zbiorem. Pierwsza wartość jest konieczna dla komisji sprawdzającej pozostałości na płodach rolnych, a druga stanowi wskaźnik dla rolnika, kiedy może on najpóźniej zastosować preparat i nie obawiać się, że pozostałości preparatu przekroczą dopuszczalne normy.

Przeoglądając dopuszczalne pozostałości, można łatwo zauważyć, że nie są one w ścisłym związku z toksycznością preparatów podaną w tabeli 1, część I, omawiającej toksyczność natychmiastową. I tak np. toksyczność Parathionu wyrażona w LD-50 wynosi dla Parathionu 4—15 mg/kg, a dla Diazinonu 76—270 mg/kg. Jasne jest więc, że Parathion jest wielokrotnie bardziej trujący dla ludzi niż Diazinon. Tym niemniej dopuszczalna ilość pozostałości Parathionu wynosi 1 ppm, a więc jest wyższa niż mniej toksycznego Diazinonu, dla którego ilość ta wynosi 0,75 ppm.

Na tego rodzaju pozorne sprzeczności składa się kilka przyczyn. Przede wszystkim brana jest pod uwagę mniejsza ilość preparatu, jaka jest możliwa do osiągnięcia przy racjonalnym jego stosowaniu, tj. w terminie i stężeniu niezbędnym dla zwalczania szkodników, przeciwko którym jest polecany. Parathion podawany szczurom w codziennym pożywieniu przez dłuższy okres czasu wywoływał lekkie i nieregularne symptomy zatrucia przy koncentracji wynoszącej 25—50 ppm, a Diazinon przy powyżej 250 ppm. Tym niemniej, ponieważ przy właściwym stosowaniu tych preparatów pozostaje na roślinach około 1 ppm, a Diazinonu 0,75 ppm, ustalono dopuszczalne pozostałości na tym poziomie, a nie na poziomie wyższych dawek, nie dających jeszcze objawów zatrucia u zwierząt laboratoryjnych.

Kierowano się zupełnie słuszną zasadą, że nie należy pozwalać na spożywanie przez ludzi większych ilości środków fitofarmaceutycznych niż to jest konieczne ze względu na skuteczne zwalczanie szkodników. Jeżeli okaże się w przyszłości, że dane szkodniki można zwalczać stosując zabieg we wcześniejszych terminach, lub przy użyciu niższych

Tabela 3

Dopuszczalne pozostałości i terminy ostatniego dozwolonego opryskiwania. Według Official FDA tolerances. Washington 1958; USDA Insecticide Recommendation 1958 season; Mills i Wooley: Spray Schedules for Tree Fruits, 1959 (chyba że zaznaczono w tekście inaczej)

Zastosowany preparat	Dopuszczalne pozostałości ppm	Termin dopuszczalnego ostatniego stosowania przed zbiorem w dniach	Rodzaj uprawy
DDT	7	30—40 7 5 1 nie wolno	owoce fasola, sałata i kapusta, jeżeli zewnętrzne liście są usuwane ogórki, pieprz, pomidory fasola na sucho owoce truskawek, buraki, brokuły, marchew, sałata i kapusta po ukazaniu się liści, łodyg, lub głów, które mają być zjadane
HCH (techniczna)	5	różowy pąk lub orzech laskowy	jabłonie
HCH (Izomer gamma)	10	zaprawianie nasion 1 60 nie wolno	cebula liście ogórków, dyni, melona winogrona na polach, gdzie będą sadzone rośliny okopowe
Metoxychlor	14 2 100	21 14 7	owoce, warzywa zboża, ziarno kukurydzy, lucerna, koniczyna itp. brzoskwinia większość warzyw i owoców groch, pieprz, pomidory, fasola, buraki (korzenie), pasze dla bydła
Toxaphen	7 5	7 5 nie wolno	owoce i warzywa pomidory zboża pasze dla bydła (14)

Zastosowany preparat	Dopuszczalne pozostałości ppm	Termin dopuszczalnego ostatniego stosowania przed zbiorem w dniach	Rodzaj uprawy
Aldrin i Dieldrin	0,75 0,1—0,25		słoma zbóż, fasola, groch większość owoców i warzyw nie owocujące truskawki
Aldrin	0	podczas siewu V—VI	zboża, fasola koniczyna
Dieldrin		3 tyg. po przekwitnięciu 30 dni przed zbiorem 45 dni przed zbiorem	jabłonie czereśnie brzoskwinie
Endrin	0	60	buraki cukrowe, warzywa
	0	3	ziemniaki
Parathion	1 1 1	15 14—21 10	rośliny pastewne warzywa, owoce pomidory
Metylo-parathion	Nie używać w ogródkach przydomowych, w szklarniach, możliwość zatrucia parami. Na ogół nie później niż na trzy tygodnie przed zbiorem. W Anglii owoców nie wolno opryskiwać później niż na 5 tyg. przed zbiorem, a w przypadku warzyw liściastych nie wolno po uformowaniu się głowy lub pąków jadalnych (4).		
Diazinon	0,75	14	owoce
Malathion	8 8 8	10 7 3	sałata kapusta, marchew, seler, szpinak, brzoskwinie fasola, ogórki (na liście), melony, cebula, groch, pieprz, pomidory, ziemniaki, maliny, truskawki, czereśnie, jabłka, winogrona
Siarczan nikotyny	2 2	3 7	różne uprawy selery sałata

Zastosowany preparat	Dopuszczalne pozostałości ppm	Termin dopuszczalnego ostatniego stosowania przed zbiorem w dniach	Rodzaj uprawy
Arsenian wapnia	3,5 (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2 miesiące	różne uprawy jabłonie
Arsenian ołowiu	7 (wiązanego ołowiu)	—	różne uprawy
	7	40	jabłka
	7	30	brzoskwinie
Akaricydol (PCPCBS)	3	30—45	jabłka
Schradan	3	do 6 tyg. przed zbiorem	(według 4)
Systox	0,75	—	owoce i warzywa
	1,25	—	chmiel, winogrona
	0,3	—	fasola
	5	—	lucerna, koniczyna
	12	—	lucerna, koniczyna, na siano
			21 6 tyg. (NRF) 4, 31. V. (Holandia. Szwajcaria (4)
Dinitro-o-krezol (Dinitro-sec-bytulo- -fenol)	0	*	różne uprawy
	0	—	różne uprawy
Captan	20—25	*	owoce i inne rośliny
Ferbam	7	*	" " "
Rtęciowo-organiczne	0	opadanie płatków kwiatowych	" " "
Zineb	7	*	" " "
Ziram	7	*	" " "
Maneb	25	*	buraki, sałata, szpinak
	7	*	owoce i inne rośliny
	0,1	*	pomidory

\* Dopuszczalny termin stosowania fungicydów przed zbiorem nie jest określony z wyjątkiem preparatów rtęciowych, które nie powinny być stosowane po przekwitnięciu drzew owocowych.

Metasystoxu według zaleceń firmy Bayer nie należy stosować później niż na 4—6 tygodni przed zbiorami.

Bezpieczne pestycydy, które mogą być używane bez ustalenia dopuszczalnych pozostałości: wapno, ciecz siarkowo-wapienna, siarka i węglan sodu.

Pestycydy, których pozostałości nie przekraczają dawek nieszkodliwych, jeśli stosuje się je na rosnące rośliny: preparaty miedziowe, oleje mineralne, derris, pyretrum.

steżeń, tak że na płodach rolnych może pozostawać w okresie zbioru mniej pozostałości tych preparatów niż 1 czy 0,75 ppm, to dopuszczalne pozostałości zostaną obniżone dalej, pomimo że już 1 czy 0,75 ppm były dużo poniżej poziomu toksycznego.

Wysokość dopuszczalnych ilości pozostałości jest zależna także od rodzaju roślin opryskiwanych lub opylanych danym preparatem. W tabeli 3 często podane są inne ilości dopuszczalnych pozostałości tego samego preparatu na owocach, inne na warzywach, inne na ziemniakach itd. Zależy to znów, tak jak poprzednio, od możliwości osiągnięcia pewnych minimalnych osadów przy skutecznym zwalczaniu szkodników na danych roślinach (jak wiadomo preparaty pozostają w większych ilościach na warzywach liściastych i na roślinach zawierających dużo tłuszczu) oraz od tego, w jakich ilościach rośliny te lub ich owoce są spożywane. Jeżeli np. ziemniaki są podstawowym pokarmem codziennym wielu obywateli, to dopuszczalne pozostałości środków na nich powinny być znacznie niższe niż na brzoskwiniach, które zjadane są bardzo rzadko i w niewielkich ilościach.

Istnieją nieraz specjalne zastrzeżenia w stosunku do pewnych pokarmów i preparatów. Niedopuszczalne są np. żadne pozostałości DDT w mleku ze względu na podstawowe żywienie niemowląt i dzieci. Ponieważ DDT pobierane z pokarmem przez krowy przechodzi do mleka, nie wolno opryskiwać preparatami zawierającymi DDT obór ani żadnych pasz dla krów. To samo dotyczy Toxaphenu. Z drugiej strony w wielu krajach dopuszczalne jest opryskiwanie DDT czereśni przy użyciu na 2—3 tygodnie przed zbiorem przy zwalczaniu nasionnicy trześniówki, a w NRF i Francji także inne owoce (4).

Według badań prowadzonych przez Państwowy Zakład Higieny i Instytut Sadownictwa jest to zupełnie uzasadnione. Na owocach czereśni opryskiwanych preparatami DDT pozostałości te malały po 2 tygodniach prawie do zera.

Dalszym przykładem zależności niebezpieczeństwa zatruc od sposobu użycia płodów rolnych jest arsenian wapnia i arsenian ołowiu. Arsenian ołowiu jest związkiem bardziej trującym i kumulującym się niż arsenian wapnia, tym niemniej przy opryskiwaniu winorośli, z których owoce przeznaczone są na wino, należy go uznać za mniej trujący. Arsenian wapnia rozpuszcza się w cieczach o pH niższym niż 6 i uwalnia się wtedy kwas arsenowy bardzo niebezpieczny dla ludzi, podczas gdy arsenian ołowiu nie rozpuszcza się w moszczu winnym i przy produkcji win z winogron opryskiwanych arsenianem ołowiu można znaleźć jego większe pozostałości jedynie w osadzie (4). Ze względu na szerokie polecenie obecnie arsenianu wapnia w sadownictwie, warto przytoczyć, że we Francji (4) winorośl wolno opryskiwać tym preparatem do mo-



mentu pierwszego zazielenienia się, a jabłonie i grusze na 2 miesiące przed zbiorem, śliwy i brzoskwinie 5 tygodni po kwitnieniu, czereśnie i morele w końcu kwitnienia, orzechy 1 miesiąc przed zbiorem, buraki miesiąc po przerywce lub pikowaniu, tytoń przed posadzeniem i ziemniaki na 1 tydzień przed kopaniem. W NRF dozwolone jest opryskiwanie owoców arsenianem wapnia na 4—6 tyg. przed zbiorem. W stosunku do arsenianu ołowiu przepisy są nieco ostrzejsze.

W USA istnieje służba sprawdzająca, czy pozostałości na płodach rolnych nie przekraczają dopuszczalnych ilości. Specjalnie wykwalifikowani inspektorzy wizytują ośrodki produkcji i handlu i pobierają próbki roślin, zwłaszcza podejrzanych o posiadanie nadmiernych pozostałości na podstawie wiadomości, kiedy preparat był stosowany. Jeśli okaże się, że pozostałości są wyższe, produkty nie mogą być sprzedane, dopóki nie zostaną oczyszczone z nadmiaru środka, a przeciwko farmerowi wszczęte jest dochodzenie i stosowane są odpowiednie kary. W 1947 r. w Kalifornii ilość próbek o pozostałościach środków fitofarmaceutycznych wyższych niż dopuszczalne wynosiła 5,8%, a w 1952 roku — 1,9% (4). Jest to ilość minimalna, gdy weźmie się pod uwagę, że próbki pobierane są z płodów rolnych podejrzewanych *a priori* o posiadanie większej ilości środków niż dopuszczalne.

W Polsce tego rodzaju próba sprawdzania na szerszą skalę ilości pozostałego preparatu na opryskanych roślinach jest organizowana i będzie podjęta w 1960 r. przez Państwowy Zakład Higieny i Instytut Sadownictwa. Wezmą w tym udział wojewódzkie stacje sanitarno-epidemiologiczne i wojewódzkie stacje ochrony roślin. W związku z planowaną akcją zwalczania nasionnicy trześniówki w głównych rejonach uprawy czereśni, będą sprawdzane ilości pozostałego DDT na czereśniach późnych odmian i wczesnych a także na ewentualnie rosnących między drzewami krzewach jagodowych czy warzywach. Badania te były podjęte w wymienionych instytucjach od 1957 r. ze względu na konieczność opryskiwania niektórych odmian czereśni na 2 tygodnie przed zbiorem owoców. Tego rodzaju badania powinny być prowadzone w stosunku do możliwie wielu opryskiwanych roślin i stosowanych preparatów.

Instytuty pracujące nad zagadnieniami ochrony roślin, a tym samym Ministerstwo Rolnictwa, są odpowiedzialne z jednej strony za skuteczność zwalczania szkodników i zwiększenie dzięki temu produkcji rolnej, a z drugiej strony za ochronę zdrowia obywateli, spożywających opryskane czy opylane płody rolne. Z tego też względu jak najbardziej pilne jest opracowanie pełnej ustawy o właściwym i bezpiecznym stosowaniu środków fitofarmaceutycznych, obejmującej także zasady ustalania dopuszczalnych pozostałości.

## LITERATURA

1. Anonymus: Clinical memoranda on economic poisons. U. S. Dept. of Health. Atlanta 1956.
2. Barnes J. M.: Control of health hazards associated with the use of pesticides. *Advances in Pest Control Research*, t. 1, s. 1—38. Interscience Publishers. Inc. New York 1958.
3. Cutkomp L.: Lectures on insecticides. Univ. of Minnesota 1958.
4. Dermal S.: *Parasitica*, t. X, nr 3: 1954.
5. Fukuto T. R.: The chemistry and action of organic phosphorus insecticides. *Advances in Pest Control Research*, t. 1, s. 147—192. Interscience Publishers. Inc. New York 1957.
6. Gunther F. A., Blinn R. O.: Analysis of insecticides and acaricides. Interscience Publishers Inc. New York.
7. Gunther F. A., Jeppson L. R.: Residues of p-chlorophenyl-p-chlorobenzenesulfonate (Compound 6451) on and in lemons and oranges. *Journ. Econ. Ent.* t. 47, s. 1027—1032, 1954.
8. Gunthart E., Bernet R.: Über die Gefahren bei der Anwendung von Insektiziden für Mensch und Tier und die Möglichkeiten ihnen zu begegnen. *Schweiz. Landwirt. Monatshefte*, nr 8, s. 1—16, 1957.
9. Hamblin D. Golz H.: Cholinesterase tests and applicability in the field. American cyanamid company. New York 1953.
10. Ingle L.: The toxicity of chlorinated hydrocarbon insecticides. Annual Meet. of Ohio Pest Contr. Ass. 1956.
11. Koppelberg B.: Związki fosforowe, ich właściwości oraz znaczenie w nowoczesnej walce ze szkodnikami roślinnymi. *Maszynopis*, 1959.
12. Lehman A. J.: The toxicology of the newer agricultural chemicals. *Bull. Ass. Food and Drug Officials*, vol. XII, nr 3, s. 82—89, 1948.
13. Lehman A. J.: The minute residue problem, *Ass. of Food and Drug Off. USA, Quarterly Bulletin*, vol. XX, s. 95—99, 1956.
14. Metcalf R. L.: Organic insecticides. Interscience Publishers. New York 1955.
15. Miller A. L. i inni: Miller pesticide residue Amendment. *Nat. Agr. Chem. Ass. News and Pesticides Rev.*, vol. 20, nr 6, s. 7—30.
16. Mills W. D., Wooley P. H.: Spray schedules for tree fruits. *Cornell Ext. Bull.* 812, 1959.
17. Rankin W. B.: Progress in implementing the Miller Amendment. *Agr. and Food Chem.*, vol. 4, nr 3, s. 214—218, 1956.
18. U. S. D. A. — Insecticide recommendations of the Entomology Research Division for the control of insects attacking crops and livestock — 1958 season; *Agr. Handbook No. 120*. Washington 1958.
19. U. S. Official FDA tolerances — *N. A. C. A. News*, vol. 6, No. 2. 1958.
20. Wooley P. H.: Fruit insect control recommendations 1959. New York State insecticide and fungicide recommendations for fruit, vegetables, potatoes, ornamentals and livestock. Dept. of Plant Path. Cornell Univ. 1958.