

## Ocena stanu zanieczyszczenia flory wodnej pozostałościami pestycydów na obszarach intensywnie użytkowanych rolniczo

Adam Adamski<sup>1</sup>, Jakub Łozowicki<sup>2</sup>, Piotr Kaczyński<sup>3</sup>, Hazem M. Kalaji<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup> White Hill Sp. z o.o., ul. Żurawia 71/3, 15-540 Białystok

<sup>2</sup> Hydratec, ul. Batalionów Chłopskich 3/23, 15-661 Białystok

<sup>3</sup> Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, Terenowa Stacja Doświadczalna w Białymstoku, ul. Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok

<sup>4</sup> Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Falenty, Al. Hrabstwa 3, 05-090 Raszyn

\* Autor do korespondencji: [hazem@kalaji.pl](mailto:hazem@kalaji.pl)

### STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było pilotażowe określenie stanu zanieczyszczenia pozostałościami środków ochrony roślin ekosystemów słodkowodnych na obszarach intensywnie użytkowanych rolniczo województwa podlaskiego. W badaniach analitycznych poszukiwano pozostałości 431 substancji czynnych (s.cz.) pestycydów. Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano techniką chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas. W 85% ogółu badanych próbek stwierdzono obecność pozostałości pestycydów. Spośród 431 badanych substancji wykryto tylko 23 substancje czynne, z czego najliczniejszą grupę stanowiły herbicydy (11 s.cz.). Wyniki przeprowadzonych wskazuja na występowanie znacznych stężeń pestycydów w rzęsie wodnej (*Lemna L.*), co potwierdza, iż roślina ta jest doskonałym bioindykatorem zanieczyszczeń ekosystemów słodkowodnych.

**Słowa kluczowe:** pestycydy, *Lemna L.*, biomonitoring

### Assessment of pollution of aquatic flora residues of pesticide in areas intensively used for agricultural purposes

#### ABSTRACT

The aim of this study was to pilot the determination of the contamination state with residues of plant protection products of freshwater ecosystems in the areas of Podlasie voivodship characterized by intensive agriculture. The analytical studies indicated residues of 431 active ingredients (a.i.) of pesticides. The qualitative and quantitative determination was performed using liquid chromatography technique coupled with tandem mass spectrometry. The presence of residues was found in 85% of the samples tested. Out of the 431 substances tested, only 23 active substances were detected, with herbicides as the most numerous group (11 (a.i.)). The results show that there are significant concentrations of pesticides in the water lance (*Lemna L.*), which confirms that this plant is an excellent bioindicator of freshwater ecosystems contamination.

**Keywords:** pesticides, *Lemna L.*, biomonitoring

#### WSTĘP

Innowacyjność i niezwykła efektywność współczesnego rolnictwa stała się możliwa dzięki osiągnięciom nauki i techniki. Postęp w tej dziedzinie dokonał się między innymi poprzez mechanizację i chemizację produkcji

rolniczej. Zastosowanie pestycydów, w tym chemicznych środków ochrony roślin o szerokim zakresie aktywności, skutecznie chroniących uprawy przed agrofagami, stało się niezwykle ważnym elementem nowoczesnego rolnictwa stabilizującym wysokość i jakość plodów rolnych.

Skuteczność i dostępność pestycydów przyczyniła się do ich upowszechnienia, przyniosła olbrzymie korzyści w produkcji roślinnej i weterynaryjnej oraz higienie i ochronie zdrowia. Jednak w miarę upływu czasu i postępu wiedzy, stworzyła także wiele możliwości powstania zagrożeń, zmuszających do krytycznej oceny nie tylko korzyści, ale przede wszystkim doraźnych i odległych skutków ich stosowania. Powszechność wykorzystywania niektórych środków ochrony roślin obok niekwestionowanych korzyści, miała negatywny wpływ na środowisko, w tym na zdrowie i życie ludzi oraz zwierząt. Jednym z najważniejszych założeń przy ich wyborze miała być pełna wybiórczość działania na organizmy niepożądane oraz nieszkodliwa dla człowieka i pożytecznych zwierząt, owadów czy roślin. Jednakże selektywność ta nigdy nie jest całkowita, dlatego zawsze istnieje niebezpieczeństwo wywołania niezamierzonych skutków ekologicznych czy toksycznych. Toksyczne oddziaływanie zależne jest od substancji biologicznie aktywnej, formy i sposobu aplikacji, persistencji i zdolności do bioakumulacji.

Pozostałości środków ochrony roślin należą do głównych czynników stresogennych dla ekosystemów słodkowodnych [Malaj et al. 2014]. W zależności od właściwości specyficznych dla związku, takich jak trwałość w wodzie, stabilność do degradacji, potencjał bioakumulacji i toksyczność, pestycydy mogą wpływać na organizmy inne niż docelowe, takie jak mikroorganizmy, bezkręgowce, rośliny i ryby [Köhler and Triebkorn 2013]. Jest to szczególnie ważne w przypadku małych zbiorników wodnych, które wnoszą nieproporcjonalnie wysoki udział w całkowitej bioróżnorodności słodkowodnej [Schulz 2004, Biggs et al. 2014]. Jednakże, w porównaniu do większych zbiorników wodnych, małe zbiorniki wodne otrzymują znacznie wyższe nakłady mikrozanieczyszczeń ze względu na ich wyższą wzajemną zależność z otaczającym krajobrazem i mniejszy potencjał rozcieńczenia [Lorenz et al. 2016, Munz et al. 2017, Neale et al. 2017]. W związku z tym przewidywane efekty ekologiczne są często silniejsze niż w większych strumieniach lub rzekach [Lorenz et al. 2016]. Zatem, aby zapewnić właściwą ocenę ryzyka dla środowiska i zdrowia ludzkiego niezbędna jest wiedza na temat poziomów pestycydów w systemach wodnych.

Obecnie do oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych coraz częściej znajduje zastosowanie monitoring biologiczny. W badaniach tych

wykorzystywane są m.in. glony, rośliny wodne, skorupiaki czy ryby [Rajfur et al. 2011, Zhou et al. 2008, Kaczyński et al. 2017] – organizmy, w których akumulują się duże ilości zanieczyszczeń, szczególnie pestycydów. Rzęsa wodna (*Lemna L.*) to rodzaj drobnych roślin wodnych z rodziny obrazkowatych, liczący 13 gatunków występujących niemal na całym świecie, z czego 5 w Polsce. Z uwagi na swoje zdolności fitoremediacyjne wykorzystywane są też na całym świecie, w tym w Polsce, do biologicznego oczyszczania ścieków. Opisane w literaturze badania prowadzone z wykorzystaniem *Lemna L.* wskazują na jej praktyczne zastosowanie do biomonitoringu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych [Grung et al. 2015, Ribeiro et al. 2016, Choi et al., 2010, TemaNord 514, 2007).

Celem niniejszej pracy było pilotażowe określenie stanu zanieczyszczenia pozostałościami środków ochrony roślin ekosystemów słodkowodnych na obszarach intensywnie użytkowanych rolniczo województwa podlaskiego.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

W badaniach analitycznych poszukiwano pozostałości 431 substancji czynnych (s.cz.) pestycydów: 107 fungicydów (F), 160 herbicydów (H) oraz 164 zoocydów (Z) (tab. 1). Materiał do badań stanowiło 27 próbek rzęsy wodnej (*Lemna L.*) pobranych na przełomie września i października z naturalnych cieków śródpolnych na obszarach rolniczych województwa podlaskiego (tab. 2). Próbkę przeznaczoną do analiz oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych i osuszono a następnie zhomogenizowano i przechowywano zamrożone do czasu analizy.

Naważkę (10 g) umieszczono w 50 ml probówkach polipropylenowych, a następnie ekstrahowano 10 ml 1% kwasu mrówkowego w acetonitrylu. Następnie dodano mieszaninę soli buforującej: 4 g bezwodnego siarczanu magnezu, 1 g chlorku sodu, 1 g uwodnionego cytrynianu trisodu oraz 0,5 g uwodnionego wodorocytrynianu disodu. Próbkę wytrząsano, odwirowano, a warstwę organiczną przeniesiono do próbki polipropylenowej, po czym oczyszczano techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (ang. d-SPE - dispersive solid phase extraction), stosując mieszaninę 150 mg  $MgSO_4$  + 25 mg PSA + 25 mg C18. Całość wytrząsano, po czym odwirowano warstwę organiczną i przeniesiono bezpośrednio do fiolek.

**Tabela 1.** Analizowane substancje czynne s.o.r.**Table 1.** Analysed active substances

|                    |   |
|--------------------|---|
| Zoocydy<br>(164)   | acefat, acetamipryd, aldikarb, aldikarbu sulfon, aldikarbu sulfotlenek, alletryna, aminokarb, antrachinon, awermektyna B1a (abamektyna), azadyrachtyna, azynofos etylowy, azynofos metylowy, bendiokarb, benfurakarb, benzoksymat, bifenazat, bifentryna, buprofezyzna, butokarboksymu sulfotlenek, butoksykarboksym, chinalfos, chlofentezyna, chlorantraniliprol, chlorfenwinfos, chlorfluazuron, chloropiryfos, chloropiryfos metylowy, chlotianidyna, chromafenozyd, cypermetryna, dazomet, deltametryna, demeton-S, demeton-S-metylosulfonowy, demeton-S-metylowy, diafenturon, diazynon, dichlorfos, diflubenzuron, dikrotofos, dimetoat, dinotefuran, dioksakarb, disulfoton, disulfotonu sulfon, doramektyna, emamektyna B1a, emamektyna B1b, EPN, eprinomektyna B1a, etiofenkarb, etiofenkarbu sulfon, etiofenkarbu sulfotlenek, etion, etofenproks, etoksazol, etoprofos, etyprol, fenamifos, fenamifos sulfon, fenamifos sulfotlenek, fenazachina, fenitrotion, fenobukarb, fenoksykarb, fenpiroksymat, fensulfotionu sulfon, fention, fention sulfon, fention sulfotlenek, fentoat, fipronil, flonikamid, fluazuron, flubendiamid, flufenoksuron, foksym, forat, foratu sulfon, foratu sulfotlenek, formetanat, fosalon, fosfamidon, fosmet, fostiazat, furatiokarb, halofenozyd, heksaflumuron, heksytiazoks, heptenofos, hydrametylnon, hydroksykarbofuran-3, imidachlopyryd, indoksakarb, iwermektyna, izofenfos metylowy, izoprokarb, kadusafos, karbaryl, karbofuran, karbosulfan, krimidin, kumafos, lufenuron, malaokson, meksakarb, metaflumizon, metakryfos, metamidofos, metiokarb, metiokarbu sulfon, metiokarbu sulfotlenek, metoksyfenozyd, metolkarb metomyl, mewinfos, moksydektyna, monokrotofos, naled, nitenpyram, nowaluron, oksamyl, oksamylu oksym, oksydemeton metylowy, ometoat, paraokson, paraokson metylowy, paration, pimetrozyna, pirydaben, pirydalil, pirykofos etylowy, pirykofos metylowy, pirykarb, pirykarb desmetyl, piryproksyfen, promekarb, propargit, propoksur, rotenon, spinosyn A/spinosad, spinosyn D/spinosad, spirodiklofen, spirotetramat, spirotetramat BYI08330-enol, spirotetramat BYI08330-enol-glukozyd, spirotetramat BYI08330-ketohydroksy, spirotetramat BYI08330-monohydroksy, tebufenozyd, tebufenpyrad, teflubenzuron, tetrachlorwinfos, tetrametryna, tiachlopyryd, tiametoksam, tiodikarb, tiofanoksu sulfon, tiofanoksu sulfotlenek, tlenek fenbutacyny, transflutryna, triazofos, trichlorfon, triflumuron, wamidotion |
| Fungicydy<br>(107) | acibenzolar-S-metylowy, ametokradyna, azakonazol, azoksyfobina, benalaksyl, benomyl, bentiowalikarb, izopropylowy, biksafen, bitertanol, boskalid, bromkonazol, bupiryamat, chinoksyfen, cyflufenamid, cyjazofamid, cymoksanil, cyprodinil, cyprokonazol, DDAC, dichlofluamid, dietofenkarb, difenokonazol, diklobutrazol, dimetomorf, dimoksyfobina, dinikonazol, ditianon, DMST, dodyna, epoksykonazol, etakonazol, etyrymol, famoksadon, fenamidon, fenarimol, fenbukonazol, fenfuram, fenheksamid, fenpropidyna, fenpropimorf, fenpyrazamina, fluchinkonazol, fludioksonil, fluksapyroksad, fluksastrobina, fluopikolid, fluopyram, flusilazol, flutolanil, flutriafol, fuberidazol, furalaksyl, heksakonazol, imazalil, imibenkonazol, ipkonazol, iprodion, iprowalikarb, izopirazam, izoprotolan, karbendazym, karboksyna, mandipropamid, mepanipiryam, mepronil, metabenzotiazuron, metalaksyl, metfuroksam, metkonazol, metrafenon, mychlobutanil, oksadiksyl, oksykarboksyna, paklobutrazol, pencykuron, penflufen, penkonazol, pentopiryad, pikoksyfobina, pirakarbolid, piraklostrobina, piryazetanil, prochloraz, prochloraz, procymidon, propamokarb, propikonazol, protiokonazol-destio, pyrazofos, spiroksamina, tebukonazol, tetrakonazol, tiabendazol, tiofanat etylowy, tiofanat metylowy, tolilofluamid, tolklofos metylowy, triadimefon, triadimenol, triazoksyd, tricyklazol, tridemorf, trifloksystrobina, triflumizol, triforyna, tritikonazol, zoksamid,  |
| Herbicydy<br>(160) | 2,4-D, 2,4-DB, 2,4,5-T, acetochlor, acyfluorfen, aklonifen,alachlor, ametryna, amidosulfuron, aminopyralid, atrazyna, beflubutamid, bensulfuron metylowy, bentazon, bifenoks, bromacyl, bromoksynil, butafenacyl, buturon, chinchlorak, chinoklamina chinomerak, chizalofop, chlomazon, chlopyralid, chloramben, chlorbromuron, chlorfenak, chloridazon, chloroksuron, chloroprofom, chlorotoluron, chlorsulfuron, cycluron, cyjanazam, cykloksydym, cynosulfuron, cyprazyna, dalapon, desmedifam, dichlorprop, difenoksuron, diflufenikan, diflufenzopyr, dikamba, diklofop, dimefuron, dimetachlor, dimetamid-P, diuron, etametsulfuron metylowy, etofumesat, etoksyfuron, fenchlorazol etylowy, fenmedifam, fenoksaprop, fenoprop, fenuron, flazasulfuron, florasulam, fluaazyfop-P, fluaazyfop-P-butylowy, flufenacet, flumioksazyna, fluometuron, fluoroglikofen etylowy, fluochloridion, fluoksyfop, flurtamon, flurydon, flutiacet metylowy, foramsulfuron, forchlorfenuron, haloksyfop, haloksyfop etoksyetylowy, haloksyfop metylowy, halosulfuron metylowy, heksazyfon, imazamoks, imazetapyr, izoksaben, izoksadifen etylowy, izoksafutol, izoproturon, jodosulfuron metylowy, joksynil, karbetamid, karfentrazon etylowy, kletodym, kłodinafop propargilowy, lenacyl, linuron, MCPA, MCPB, mefenacet, mefenpyr dietylowy, mekoprop, metamitron, metazachlor, metobromuron, metoksuron, metolachlor, metoprotryna, metosulam, metrybuzyna, metsulfuron metylowy, mezosulfuron metylowy, meztion, monolinuron, monuron, neburon, nikosulfuron, norflurazon, oksyfluorfen, pendimetalina, petoksamid, pikolinafen, pikrolam, pinoksaden, primisulfuron metylowy, profam, profoksydym, prometon, prometryna, propachizafop, propazyna, propoksykarbazon sodowy, propyzamid, prosulfokarb, prosulfuron, pyridafol, pyridat, rimsulfuron, sekbumeton, siduron, sulfentrazon, sulfometuron metylowy, sulfosulfuron, sulkotriol, symazyna, symetryna, tebutiuron, tembotrion, tepraloksydym, terbumeton, terbutryna, terbutyloazyna, tidiazuron, tifensulfuron metylowy, tiobenkarb, topramezon, tralkoksydym E, tralkoksydym Z, triasulfuron, tribenuron metylowy, triflufosulfuron metylowy, triklopyr, trineksapak etylowy, tritosulfuron, unikonazol  |

Oznaczenie jakościowe i ilościowe wykonano techniką chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) przy użyciu chromatografu Eksigent Ultra LC-100 (Eksigent Technologies, Dublin, CA, USA) oraz spektrometru mas AB Sciex QTRAP 6500 (AB Sciex Instruments, Foster City, CA). Separację analitów przeprowadzano na kolum-

nie KINETEX C18 (100 mm x 2,1 mm, 2,6 µm) utrzymywanej w temperaturze 40°C. Objętość wstrzykiwanej próbki wynosiła 10 µl. Fazę ruchomą stanowiły: 0,5% roztwór kwasu mrówkowego z dodatkiem 2 mmol mrówczanu amonu w wodzie (faza A) i w metanolu (faza B). Analizę przeprowadzono stosując elucję gradientową, o następującym programie: 0–1 min. 1% składnika

**Tabela 2.** Punkty poboru próbek i wykryte pozostałości pestycydów**Table 2.** Sampling points and detected pesticide residues

| Gmina                | Miejscowość           | Wykryta s.cz.         | Stężenie (mg kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Augustów             | Jeziorki              | 2,4-D (H)             | 0,03                            |
|                      |                       | acetamiryd (Z)        | 0,01                            |
|                      |                       | mezotrion (H)         | 0,02                            |
|                      |                       | pendimetalina (H)     | 0,01                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,05                            |
| Bielsk Podlaski      | Lewki                 | azoksystronina (F)    | 0,02                            |
|                      |                       | chloropiryfos (Z)     | 0,04                            |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,02                            |
|                      |                       | nikosulfuron (H)      | 0,01                            |
|                      |                       | ternutyloazyna (H)    | 0,02                            |
| Brańsk               | Patoki                | acetamiryd (Z)        | 0,03                            |
|                      |                       | karbendazym (F)       | 0,008                           |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,01                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,007                           |
|                      |                       | tiachlopyrd (Z)       | 0,005                           |
| Ciechanowiec         | Skórzec               | desmedifam (H)        | 0,07                            |
|                      |                       | fluopyram (F)         | 0,06                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,02                            |
|                      |                       | tiachlopyrd (Z)       | 0,008                           |
| Czyżew               | Dmochy Wypychy        | 2,4-D (H)             | 0,02                            |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,01                            |
| Filipów              | Jemieliste            | -                     | -                               |
| Jedwabne             | Kaimy                 | acetamiryd (Z)        | 0,03                            |
|                      |                       | azoksystronina (F)    | 0,006                           |
|                      |                       | fluopyram (F)         | 0,02                            |
|                      |                       | metolachlor (H)       | 0,07                            |
|                      |                       | trifloksystrobina (F) | 0,02                            |
| Juchnowiec Kościelny | Biele                 | metolachlor (H)       | 0,008                           |
|                      |                       | ternutyloazyna (H)    | 0,006                           |
| Klukowo              | Gródek                | 2,4-D (H)             | 0,01                            |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,01                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,03                            |
| Kobylin Borzymy      | Piszczaty Piotrowięta | fenpiroksymat (Z)     | 0,006                           |
|                      |                       | matazachlor (H)       | 0,008                           |
| Kolno                | Czernice              | acetamiryd (Z)        | 0,02                            |
|                      |                       | linuron (H)           | 0,03                            |
|                      |                       | tiachlopyrd (Z)       | 0,009                           |
| Korycin              | Mielniki              | azoksystronina (F)    | 0,06                            |
|                      |                       | chloropiryfos (Z)     | 0,02                            |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,01                            |
| Łapy                 | Roszki-Wodźki         | 2,4-D (H)             | 0,02                            |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,01                            |
|                      |                       | metolachlor (H)       | 0,04                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,05                            |
| Nowy Dwór            | Burzymowce            | -                     | -                               |
| Perlejewo            | Pieczyski             | fenpiroksymat (Z)     | 0,006                           |
|                      |                       | fluopyram (F)         | 0,009                           |
| Poświętne            | Gołębie               | mezotrion (H)         | 0,02                            |
|                      |                       | piraklostrobina (F)   | 0,03                            |
| Poświętne            | Kamieńskie Jaśki      | MCPA (H)              | 0,02                            |
|                      |                       | metolachlor (H)       | 0,007                           |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,03                            |
| Różanystok           | Prohalino             | -                     | -                               |
| Rutki                | Zambrzyce Nowe        | acetamiryd (Z)        | 0,008                           |
|                      |                       | tiachlopyrd (Z)       | 0,01                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,03                            |
| Sejny                | Degucie               | -                     | -                               |
| Siemiatycze          | Czartajew             | fenpiroksymat (Z)     | 0,008                           |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,01                            |
| Suchowola            | Horodniana            | nikosulfuron (H)      | 0,02                            |
| Szepietowo           | Zalesie Nowe          | azoksystronina (F)    | 0,03                            |
|                      |                       | 2,4-D (H)             | 0,01                            |
|                      |                       | MCPA (H)              | 0,01                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,02                            |
| Wąsosz               | Wąsosz                | atrazyna (H)          | 0,02                            |
| Wysokie Mazowieckie  | Miodusy Wielkie       | 2,4-D (H)             | 0,01                            |
|                      |                       | fluopyram (F)         | 0,03                            |
|                      |                       | trifloksystrobina (F) | 0,02                            |
|                      |                       | tebukonazol (F)       | 0,02                            |
| Zabłudów             | Ryboły                | difenokonazol (F)     | 0,04                            |
| Zambrów              | Sędziwuje             | boscalid (F)          | 0,03                            |
|                      |                       | metolachlor (H)       | 0,05                            |

B; 1–12 min. od 1% do 90% B; 12–22 min. 90% B; 22–24 min. od 90% do 1% B; 24–30 min. 1% B, przy natężeniu przepływu fazy ruchomej 0,50 ml/min. Detekcję przeprowadzono stosując źródło jonizacji przez rozpylenie w polu elektrycznym w trybie tworzenia jonów dodatnich, charakteryzującą się następującymi parametrami: napięcie przyłożone do elektrody 5000 V, temperatura źródła 400°C, ciśnienie gazów: wspomagającego rozpylania 60 psi, pomocniczego 50 psi, osłono-owego 30 psi. Jako gaz rozpraszający i kolizyjny wykorzystano azot.

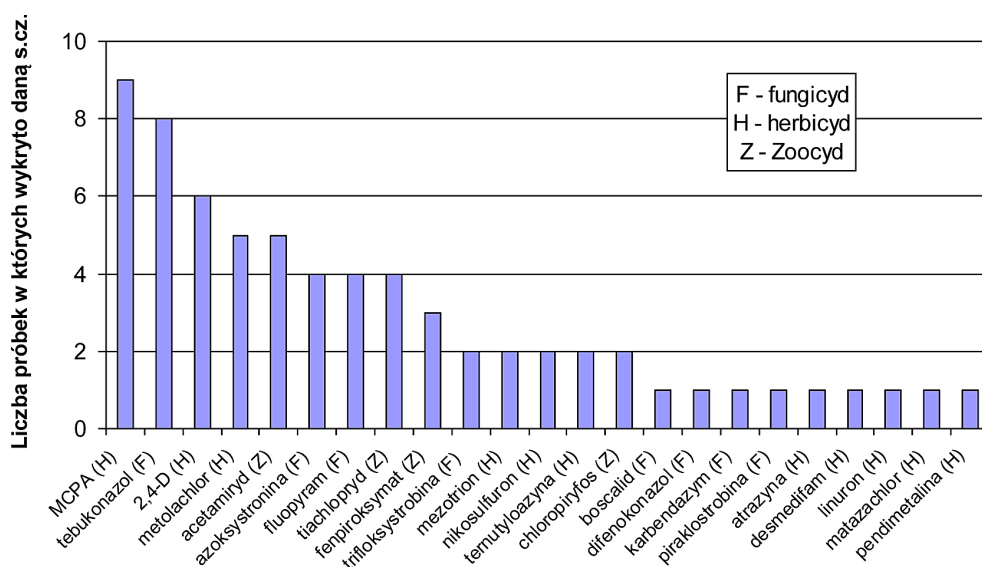
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W 22 badanych próbkach, czyli w 85% ogółu stwierdzono obecność pozostałości pestycydów. Wolnych od jakichkolwiek zanieczyszczeń pestycydowych było zaledwie 15% próbek. Szczegółowe dane dotyczące zakresu wykrytych stężeń oraz rodzajów pestycydów przedstawiono w tabeli 2. Spośród próbek zawierających pozostałości pestycydów przeważający odsetek stanowiły takie w których oznaczono więcej niż jedną s.c.z. – 73%. Dwie s.c.z. stwierdzono w 7 próbkach, 3 s.c.z w 6 przypadkach, 4 s.c.z. w 3, zaś 5 s.c.z. aż w 4 przypadkach. Spośród 431 badanych substancji wykryto tylko 23 substancje czynne. Najliczniejszą grupę stanowiły herbicydy – 11 s.c.z. W przypadku fungicydów wykryto 8 s.c.z., zaś zoocydów tylko 4 s.c.z.

Biorąc pod uwagę częstotliwość wykrywania, najczęściej oznaczono pozostałości skład-

ników popularnych preparatów herbicydowych należących do grupy fenoksykwasów: MCPA (9 próbek) oraz 2,4-D (6 próbek), fungicydu konazolowego – tebukonazolu (wykryty w 8 próbkach), herbicydu z grupy chloroacetoanilidów – metolachloru (5 próbek), insektycydów z grupy neonikotynoidów – acetamiprydu (5 próbek) oraz tiachloprydu (4 próbki) (Rys. 1). Dwukrotnie stwierdzono obecność takich substancji jak: mezotrion i terbutoylazyna – powszechnie wykorzystywanych herbicydów w uprawie kukurydzy; herbicydu sulfonilomocznikowego – nikosulfuronu; fungicydu z grupy strobiluryn – trifloksystrobiny oraz insektycydu fosforoorganicznego – chloropiryfosu. W pojedynczych przypadkach stwierdzono obecność takich substancji jak: atrazyna, boscalid, desmedifam, difenokonazol, karbendazym, linuron, matazachlor, pendimetalina, piraklostrobina. Wykryte stężenia kształtowały się na relatywnie niskich poziomach (0,005–0,07 mg kg<sup>-1</sup>) zbliżonych do dolnych granic oznaczalności poszczególnych związków w próbce.

Profil wykrywanych substancji czynnych pestycydów jest zbieżny z prowadzoną na Podlasiu roślinną produkcją rolniczą. W strukturze upraw województwa podlaskiego dominującą część stanowią uprawy zbożowe i kukurydza. Wysoka częstotliwość wykrywania takich herbicydów jak 2,4-D czy MCPA wynika z ich powszechnego wykorzystania w zwalczaniu chwastów w uprawach zbóż. Podyktowane jest to w szczególności ich wysoką skutecznością i szerokim spektrum działania, a także relatywnie niską ceną prepa-



Rys. 1. Częstotliwość wykrywania poszczególnych substancji czynnych  
Fig. 1. Frequency of detection of individual active substances

ratów je zawierających. Wszystkie wymienione substancje są składnikami preparatów ochrony roślin, przykładowo tebukonazol jest obecny w ponad 80 preparatach jedno- jak i wieloskładnikowych, aktualnie stosowanych i zalecanych do stosowania we współczesnej praktyce rolniczej. Tylko w jednej próbie wykryto substancję zabronioną do stosowania – atrazynę. Kilka lat temu pojawiły się doniesienia o powodowaniu przez niskie stężenia tej zaburzeń rozwoju płciowego u zwierząt. Na obszarze Unii Europejskiej zezwolenia na środki ochrony roślin zawierające atrazynę zostały wycofane do września 2004 r. W Polsce zezwolenia były warunkowo utrzymane w mocy do połowy 2007. Powodem rezygnacji z herbicydu były częste przekroczenia dopuszczalnych norm skażenia wód podziemnych przez substancję aktywną oraz produkty jej rozpadu. Wykrycie tej substancji prawdopodobnie jest wynikiem wymycia skumulowanej substancji z kompleksu sorpcyjnego gleby na skutek intensywnych opadów atmosferycznych nie zaś bieżącej działalności rolniczej.

W celu oceny stopnia zanieczyszczeń ekosystemów wodnych na obszarach rolniczych Podlasia najbardziej miarodajnym wydaje się odniesienie uzyskanych rezultatów do wyników badań monitoringowych pozostałości pestycydów w płodach rolnych z północno-wschodniej Polski. Odsetek próbek zawierających pozostałości pestycydów kształtuje się na poziomie 35-45% [Łozowicka et al. 2017, 2018], w których z różną częstotliwością, stwierdzono obecność ponad 60 różnych substancji czynnych. Substancje czynne których obecność stwierdzono w trakcie opisanych w pracy badań wykryto również w próbkach płodów rolnych. Rozbieżności w ilości wykrywanych s.cz. wynikają z poziomu zużycia poszczególnych pestycydów, ich właściwości fizykochemicznych decydujących o ich zdolnościach do przemieszczania się w środowisku i biokoncentracji, a także lokalizacji punktów pobierania próbek.

## WNIOSKI

1. Wyniki przeprowadzonych pilotażowych badań wskazują na występowanie znacznych pozostałości pestycydów w rzęsie wodnej (*Lemna L.*), co potwierdza, iż roślina ta jest doskonałym bioindykatorem zanieczyszczeń ekosystemów słodkowodnych.

2. Dane zebrane w ramach niniejszego badania mogą mieć zasadnicze znaczenie dla dokładnego oszacowania ryzyka i środowiskowych ocen ekosystemów słodkowodnych spowodowanych obecnością pozostałości pestycydów.
3. W bardziej kompleksowym przeglądzie wyniki mogą również przyczynić się do świadomego procesu decyzyjnego w zakresie opracowywania programów ochrony roślin uprawnych ze szczególnym uwzględnieniem bezpieczeństwa środowiska naturalnego.
4. Należy ustalić dokładny harmonogram kolejnych badań, przy czym przede wszystkim ocenić tendencje występowania zanieczyszczeń pestycydowych na przestrzeni dłuższego okresu (kilku lat), jak również w trakcie sezonu wegetacyjnego.

## PIŚMIENNICTWO

1. Biggs J., Nicolet P., Mlinaric M., Lalanne T., 2014. Report of the Workshop on the Protection and Management of Small Water Bodies, Brussels, 14th November 2013. The European Environmental Bureau (EEB) and the Freshwater Habitats Trust: 23 p.
2. Choi H.G., Moon H.B., Choi M., Yu J., Kim S.S., 2010. Mussel watch program for organic contaminants along the Korean coast, 2001–2007. Environ. Monit. Assess., 169, 473–485.
3. Grung M., Lin Y., Zhang H., Steen A.O., Huang J., Zhang G., Larssen T., 2015. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China - A review. Environ. Int., 81, 87–97.
4. Kaczyński P., Łozowicka B., Perkowski M., Szabuńko J., 2017. Multiclass pesticide residue analysis in fish muscle and liver on one-step extraction-cleanup strategy coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry. Ecotox. Environ. Safety, 138, 179–189.
5. Köhler H.R., Triebkorn R., 2013. Wildlife ecotoxicology of pesticides: can we track effects to the population level and beyond? Science 341, 759–765.
6. Lorenz S., Rasmussen J.J., Sub A., Kalettka T., Golla B., Horney P., Stahler M., Hommel B., Schaffer R.B., 2016. Specifics and challenges of assessing exposure and effects of pesticides in small water bodies. Hydrobiologia, 1–12.
7. Łozowicka B., Kaczyński P., Szabuńko J., Rutkowska E., Hrynyk I., Mojsak P., 2018. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych północno-wschodniej oraz centralnej Pol-

- ski (2017). Materiały konferencyjne 58 Sesji Naukowej IOR-PIB, 6-8.02.2018, Poznań, 76-77.
8. Łozowicka B., Szabuńko J., Kaczyński P., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I., Mojsak P., 2017. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych północno-wschodniej oraz centralnej Polski (2016). Materiały konferencyjne 57 Sesji Naukowej IOR-PIB, 9-10.02.2017, Poznań, ss. 183.
  9. Malaj E., Ohe P.C., Grote M., Kühne R., Mondy C.P., Usseglio-Polatera P., Brack W., Schäfer R.B., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 111, 9549–9554.
  10. Munz N.A., Burdon F.J., Zwart D., Junghans M., Melo L., Reyes M., Schönenberger U., Singer H.P., Spycher B., Hollender J., Stamm C., 2017. Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Res.*, 110, 366–377.
  11. Neale P.A., Munz N.A., Ait-Aissa S., Altenburger R., Brion F., Busch W., Escher B.I., Hilscherova K., Kienle C., Novak J., Seiler T.B., Shao Y., Stamm C., Hollender J., 2017. Integrating chemical analysis and bioanalysis to evaluate the contribution of wastewater effluent on the micropollutant burden in small streams. *Sci. Total Environ.*, 576, 785–795.
  12. Rajfur M., Klos A., Waclawek M., 2011. Algae utilization in assessment of the large Turawa Lake (Poland) pollution with heavy metals. *J. Environ. Sci. Health - Part A*, 46, 1401–1408.
  13. Ribeiro C., Ribeiro A.R., Tiritan M.E., 2016. Occurrence of persistent organic pollutants in sediments and biota from Portugal versus European incidence: a critical overview. *J. Environ. Sci. Health B*, 51, 143–153.
  14. Schulz R., 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *J. Environ. Qual.* 33, 419–448.
  15. TemaNord 514, 2007. Establishing a Nordic Pesticide Monitoring Network. Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
  16. Zhou Q., Zhang J., Fu J., Shi J. i Jiang G., 2008. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Anal. Chim. Acta*, 606, 135–150.