

JANUSZ OSTROWSKI, JÓZEF ROLA
Instytut Przemysłu Organicznego Warszawa
Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa — Wrocław

TOKSYKOLOGICZNO-POZOSTAŁOŚCIOWE ASPEKTY STOSOWANIA HERBICYDÓW

Z roku na rok areał użytków rolnych odchwaszczanych chemicznie stale wzrasta. I tak np. w ubiegłym okresie wegetacyjnym 1963 r. już około 30% powierzchni uprawnej trzech podstawowych zbóż było traktowane herbicydami.

Powszechność zabiegów chemicznej walki z chwastami wymaga omówienia zagadnień związanych z toksycznością i pozostałościami herbicydów w roślinach przeznaczonych na spożycie lub pasze, oraz ich zaleganiem w glebie. Jest to tym bardziej konieczne, że w przeciwieństwie do innych pestycydów problem toksyczności szerzej stosowanych w kraju herbicydów oraz ich pozostałości nie został dotychczas kompleksowo omówiony na łamach krajowego piśmiennictwa naukowo-technicznego.

Podobnie w piśmiennictwie zagranicznym częściej spotyka się prace na temat toksyczności i pozostałości insektycydów i fungicydów niż herbicydów.

Toksyczność herbicydów

Do wysoko toksycznych herbicydów należą środki chwastobójcze oparte na DNBP i DNOC (18). Ostra toksyczność DNBP dla wyższych zwierząt wynosi:

Gatunek zwierzęcia	Sposób podania	Wskaźnik toksyczn.	Dawka mg/kg
S z c z u r	doustnie	LD ₁₀₀	60
		LD ₅₀	37
Świnka morska	przez skórę	LD ₁₀₀	500

Chroniczna toksyczność DNBP w stosunku do zwierząt wyższych w doświadczeniu z 6-miesięcznym podawaniem DNBP przedstawia się następująco. Przy ilości 50 i 100 ppm (części na milion) nie zaobserwowano żadnego wpływu ujemnego na zwierzęta doświadczalne. Przy 200 ppm wykazano ubytek wagi zwierząt (3—8%) oraz pewną zwyżkę azotu mocznikowego surowicy. Przy 500 ppm 4 zwierzęta z 10 zdechły

w przeciągu 13 dni w stanie znacznego wyniszczenia. Padłe zwierzęta zawierały wysoki poziom azotu mocznikowego w surowicy, wykazywały obrzmienie wątroby oraz degeneracyjne zmiany w nerkach.

DNBP może dostać się do organizmu na drodze spożycia, wdychania oraz przez skórę. Podobnie wysoką toksyczność ma DNOC. Śmiertelna dawka dla człowieka nie jest dokładnie znana, lecz określa się ją na około 2 gramy (około 29 mg/kg). DNOC jest trucizną posiadającą własności kumulowania w organizmie człowieka, gdyż jest bardzo wolno wydalana. Osoby, które wykazują symptomy zatrucia oraz których krew zawiera więcej niż 20 ppm trucizny powinny zaprzestać stykania się z herbicydem na okres przynajmniej 6 tygodni. Celowe połknięcie przez ochotnika 75 mg DNOC nie wywołało toksycznych następstw. Po zastosowaniu 2,08 kg/ha DNOC opylowo nie zaobserwowano toksycznych następstw u cieląt wypasanych na traktowanym terenie przez 3 tygodnie. Uzyskano następujące dane o ostrej toksyczności DNOC względem zwierząt doświadczalnych:

Gatunek zwierzęcia	Sposób podania	Wskaźnik toksyczności	Dawka mg/kg
Mysz	podskórnie	LD ₅₀	24,2
Szczur	dogębowo	LD ₁₀₀	50
Szczur	dogębowo	LD ₅₀	30
Szczur	podskórnie	LD ₅₀	24,6
Świnka morska	przez skórę	LD ₅₀	500

Chroniczna toksyczność DNOC dla zwierząt wyższych w doświadczeniach 6-miesięcznych z królikami przedstawiała się następująco. Przy dawce 20, 50 i 100 ppm, w podawanej karmie nie zanotowano żadnego wpływu. Przy dawce 200 ppm zanotowano 7—9% straty w ciężarze zwierząt doświadczalnych w stosunku do kontroli. Przy dawce 500 ppm wystąpiła już znaczna strata na wadze oraz podniesiony poziom azotu mocznikowego w osoczu. Przy dawce 1000 ppm — 5 spośród 10 zwierząt padło w ciągu 10 dni. Szczury znosiły 100 ppm DNOC w podawanej karmie bez szkodliwego wpływu. Kozy znosiły dawkę 2 g na dzień przez okres 5 dni bez zauważalnych symptomów. DNOC okazał się groźną, kumulującą się trucizną u człowieka. Stężenie 5 ppm w pożywieniu może być niebezpieczne.

Przeprowadzono próbne podawanie DNOC dwóm ochotnikom w ilości 75 mg dziennie przez okres 7 dni, przy czym u jednego wystąpiły po tym czasie bóle głowy, złe samopoczucie i inne dolegliwości, podczas gdy u drugiego osobnika nie zanotowano żadnych zmian. DNOC może dostać się do organizmu przez przewód pokarmowy, drogą oddechową oraz przez skórę.

Do ważniejszych objawów zatrucia u człowieka należą nudności, silne zaburzenia żołądkowe, ogólny niepokój, zaczerwienienie skóry, silne pocenie się, głęboki i przyspieszony oddech, gorączka, sinica i ogólna zapaść. Ostre zatrucie ma szybki przebieg, a śmierć lub powrót do zdrowia następuje w ciągu 24—48 godzin. Wysoka temperatura otoczenia sprzyja zatruciu przez DNOC. Poniżej 16°C istnieje mniejsze ryzyko zatrucia. Dotychczas nieznana jest odtrutka na DNOC. Objawami chronicznego zatrucia mogą być: ogólne zmęczenie, nadmierna potliwość, pragnienie, utrata ciężaru ciała oraz złe samopoczucie. DNOC jest powoli wydalane i kumuluje się w organizmie człowieka. Notuje się objawy zatrucia przy poziomie DNOC we krwi w ilości 40 ppm. Jeszcze po 6 tygodniach od ostatniej styczności z DNOC stwierdzono w takich wypadkach obecność tego związku we krwi. Poziom DNOC we krwi 15—20 ppm nie mniej niż 8 godzin od ostatniej styczności z DNOC jest sygnałem wskazującym na konieczność zaprzestania styczności człowieka z tym związkiem co najmniej na okres, w którym występują pozostałości tego herbicydu we krwi. Śmiertelne wypadki najczęściej miały miejsce przy poziomie DNOC we krwi 70 ppm.

Następnym wysoko trującym herbicydem jest endotal. Ostatnio jest on najczęściej stosowany jako składnik mieszanki chwastobójczej występującej pod nazwą Murbetol, przeznaczonej do zwalczania chwastów na plantacjach buraków. Śmiertelna dawka dla królików i psów przy wstrzyknięciu dożylnym wynosi od 5 do 10 mg na kg wagi żywej zwierzęcia (8). Krótko po podaniu herbicydu obserwowano krwawienie z nosa, a u psów mdłości i wymioty, po których następowała śmierć lub powrót do zdrowia. U królików notowano także drżenie głowy oraz nieregularny, bardzo przyspieszony oddech (21). W odniesieniu do obu gatunków zwierząt doświadczalnych śmierć przypisywano niewydolności oddechowej. W doświadczeniach z izolowaną komorą serca żaby i przedścionkiem królika zauważono depresję funkcjonalności pod wpływem roztworu endotalu w stężeniu 1 : 20 000 i dlatego przypuszcza się, że depresja sercowa może być przyczyną śmierci przy zatruciu endotalem. Dożylne wstrzyknięcie psom, poddawanych i nie poddawanych działaniu atropiny, wywoływało spadek ciśnienia krwi, niewydolność oddechową oraz zmiany przy badaniach ECG. Koty reagowały podobnie jak psy. Wykazano również, że ptactwo domowe jest niewrażliwe na dawki nawet cztery razy wyższe od tych, na które silnie reagowały psy i koty.

Zewnętrzne objawy zatrucia często występują po długim okresie utajenia (21). Potraktowanie skóry 10—20% roztworem endotalu powoduje nadżerki i martwice, a w niektórych wypadkach, dzięki pochła-

nianiu przez skórę, może prowadzić do śmierci (8). LD_{50} po zastosowaniu na skórę szczura wynosi 750 mg/kg (5).

IPC i CIPC. Ostra toksyczność tych herbicydów nie przedstawia się groźnie, gdyż LD_{50} dla szczurów przy podaniu doustnym wynosi 1000 mg/kg dla IPC, oraz od 3800, do 5000 mg/kg dla CIPC (22). Charakterystycznymi objawami ostrego zatrucia są zmiany we krwi, które w krańcowych przypadkach mogą przechodzić w leukemię (białaczkę). Podobne objawy występowały przy codziennym podawaniu IPC i CIPC w dawce 25 mg/kg (1/100 dawki wywołującej ostre zatrucie) przez okres 30 dni. Zarówno przy jednokrotnym, jak i przy długotrwałym działaniu preparatów powstają zaburzenia w funkcjonalności wątroby. Badania wpływu par na organizmy zwierzęce prowadzono przez stosowanie inhalacji. Jednokrotne działanie par IPC i CIPC w stężeniu 0,1—0,5 mg/l przy 2-godzinnej ekspozycji nie wykazało żadnego widocznego działania na zwierzęta (16).

Fenoksykwasy. Powszechnie stosowane herbicydy oparte na fenoksykwasach oceniane są jako mało szkodliwe dla organizmów ciepłokrwistych. Należą tutaj np. takie herbicydy, jak 2,4D, MCPA, 2,4,5T, MCPB, 2,4,DB i inne. LD_{50} 2,4D dla szczurów przy podaniu doustnym wynosi 375 mg/kg; MCPB-700 mg/kg. Badania Goldsteina i Longia (9) wykazały, że krowy, owce i świnie wystawione na działanie roztworów 2,4D i 2,4,5T nie wykazywały uchwytanych zmian chorobowych (po oprysku pastwiska lub bezpośrednio zwierząt). Z danych cytowanych przez Audus'a (1) wynika, że nie wykryto patologicznych symptomów u krowy, która otrzymywała codzienną dawkę 5,5 gramów 2,4D przez okres 106 dni, oraz nie znaleziono tego związku w mleku, chociaż w końcowym okresie doświadczenia zanotowano 8 ppm 2,4D we krwi zwierzęcia. Podobnie krowy, którym zadawano dziennie aż 18 g 2,4D, nie wykazywały symptomów chorobowych. Ilości te na pewno przewyższają te, jakie zwierzę pobiera z pastwiska opryskanego tym herbicydem. Warto podkreślić, że 2,4D może przyczyniać się do nagromadzenia azotanów w niektórych gatunkach roślin, które to związki są przekształcane przez mikroorganizmy zważać w azotyny, a te dostając się do krwi prowadzą do przemiany hemoglobiny w metahemoglobinę, co jest przyczyną zatrucia inwentarza żywego. Najbardziej rozpowszechniony w naszym rolnictwie herbicyd 2,4D nie kumuluje się w organizmie zwierzęcym. Wykazano np., że około 96% podanego dogębowo owcy 2,4D- C^{14} zostało wydalone w niezmięnionej postaci w moczu w ciągu 72 godzin. Nieco mniej niż 1,4% podanego herbicydu zostało wydalone z kałem (2).

Herbicydy triazynowe. Wykazano, że herbicydy triazynowe mają niską toksyczność dla zwierząt ciepłokrwistych, przy czym na

ogół idzie to w parze z rozpuszczalnością w wodzie. Im herbicyd triazynowy jest słabiej rozpuszczalny w wodzie, tym mniej toksyczny dla zwierząt. Dla przykładu simazyna i propazyna mają wartości LD_{50} dla większości zwierząt laboratoryjnych powyżej 5 g na kg wagi żywej (10). Simazyna była dobrze znoszona przez szczury przy podawaniu przez 4 tygodnie, sześć razy w tygodniu, w dawkach 1250 i 2500 mg/kg. Podobnie odporne na działanie simazyny okazały się myszy (dawki od 10 do 250 mg/kg). W badaniach nad toksycznością chroniczną w diecie szczurów podawano 1, 10 i 100 ppm simazyny przez okres 2 lat i nie zauważono objawów zatrucia. Przyjmując, że simazyna i atrazyna ulegają w roślinie przemianie na pochodne hydroksy, określono doświadczalnie LD_{50} dla hydroksysimazyny i hydroksyatrazyny, przy czym wielkości te dla szczura i myszy okazały się wyższe od 5 g/kg wagi żywej zwierzęcia. Przy codziennym podawaniu hydroksysimazyny w ciągu roku w dawkach 2500 mg/kg wszystkie doświadczalne szczury przeżyły (10). LD_{50} dla myszy przy podaniu doustnym wynosi 1750 mg/kg, a dla szczurów 3080 mg/kg.

Herbicyd TCA należy do środków o niskiej toksyczności. Wskaźnik ostrej toksyczności LD_{50} dla szczurów przy podaniu doustnym wynosi 3320 mg/kg (22). Klingman (13) podaje, że roztwory 10% soli sodowej TCA mogą podrażnić i wywoływać oparzenia skóry. Natomiast już roztwory 1% mogą być mało szkodliwe, chociaż przy nanoszeniu na skórę przez dłuższy okres czasu na skutek parowania wody mogą powstawać niebezpieczne stężenia TCA na powierzchni skóry. Bydło, któremu podawano 1 g soli sodowej TCA na 1 kg ciężaru zwierzęcia, przez okres 3 tygodni nie wykazywało uchwytanych objawów zatrucia.

Toksyczność ostra niektórych innych związków chwastobójczych rzadziej spotykanych w kraju, wyrażona w LD_{50} przy podaniu doustnym szczurom przedstawia się następująco (22):

Dalapon	6590	mg/kg wagi żywej
	8120	
Diallate	393	„
Monuron	3700	„
Diuron	3600	„
Linuron	1500	„
	3500	„
PCA	3600	„
MH	4000	
	5800	
Propazyna	5000	„
Prometryna	3750	„

Przy omawianiu toksyczności herbicydów należy pamiętać, że toksyczność gotowych preparatów (form użytkowych) może być wyższa niż samych chemicznych związków chwastobójczych, na co mają wpływ występujące w formie użytkowej rozpuszczalniki, związki powierzchniowo czynne itd.

Pozostałości herbicydów

Obok możliwości bezpośredniego zatrucia człowieka lub zwierząt w czasie samego stosowania herbicydów trzeba założyć także możliwości zatrucia pośredniego na drodze ciągłego spożywania artykułów roślinnych pochodzących z plantacji traktowanych herbicydami. O wielkości pozostałości określonego herbicydu w danej roślinie decydują takie czynniki, jak wielkość początkowej dawki, warunki atmosferyczne po zastosowaniu herbicydu, a zwłaszcza ilość i intensywność opadów, stadium rozwojowe rośliny w okresie zabiegu oraz jej zdolności do fizjologiczno-biochemicznej przemiany zastosowanego herbicydu. Im większa początkowa dawka herbicydu, tym większe prawdopodobieństwo wystąpienia pozostałości tego związku w roślinie w czasie jej sprzętu. Duże opady, zwłaszcza w krótkim czasie po stosowaniu herbicydu, mogą zmywać podany na liść środek chemiczny lub przemieszczać go w głąb profilu glebowego, ograniczając tym samym ilość pobranego przez roślinę związku chemicznego, co niewątpliwie może z kolei rzutować na wielkość niepożądanych pozostałości.

Okres wegetacji rośliny, w którym zastosowano herbicyd, w istotny sposób warunkuje wielkość pozostałości. Przy stosowaniu przedsięwziętym określonego środka pozostałości będą na pewno mniejsze niż np. przy późnym jego stosowaniu do walki z tzw. wtórnym zachwaszczeniem.

Już samo zmniejszanie stężenia obcego związku chemicznego na drodze zwiększania masy roślinnej w czasie wzrostu ma tu istotne znaczenie. Większa intensywność przemian biochemiczno-fizjologicznych w młodej roślinie oraz długość okresu jej życia pomiędzy stosowaniem herbicydu i sprzętem nie jest też bez znaczenia. Wreszcie specyficzna zdolność biochemiczno-fizjologicznej przemiany obcego związku przez dany gatunek rośliny uprawnej, która w dużej mierze kształtuje spektrum selektywnej fitotoksyczności herbicydu, decyduje o wielkości jego pozostałości w niezmienionej postaci. Nie zawsze jest to równoznaczne z eliminacją szkodliwych pozostałości dla przyszłych konsumentów tych roślin, gdyż produkty przemiany mogą nie być mniej toksyczne dla zwierząt od związków wprowadzonych do rośliny, chociaż najczęściej stają się one mniej fitotoksyczne dla samych roślin. Te produkty przemiany nie zawsze zostały dokładnie zidentyfikowane, co nie jest obo-

jętne dla problemu pozostałościowego i wymaga dalszych intensywnych badań biochemicznych. Na przykład 2,4D, pomimo że jest jednym z najszerszej stosowanych na świecie herbicydów, obecnie mało więcej wiadomo jest o losach jego przemiany i o mechanizmie działania niż przed 10 laty.

Z najnowszych badań nad losami 2,4D w fasoli (3) wynika, że w 4 dni po zabiegu występuje on w niezmięnionej postaci. Następnie poza 2,4D wystąpiły bliżej niezidentyfikowane, rozpuszczalne w wodzie produkty przemiany 2,4D. 2,4DB zastosowane na rośliny motylkowe średnio w dawce 1,12 kg/ha preparatu zanikało z nich w 85 do 93% w ciągu 28 dni. W lucernie po 7 dniach od zabiegu wykazano jeszcze 79 do 89% pozostałości, a po 18 dniach 8—15%, podczas gdy w koniczynie czerwonej po 7 dniach 98% pozostałości 2,4DB, a po 18 dniach jeszcze 16% (15). Sztuczny opad przyspieszał zanikanie herbicydu. Herbicyd 2,4DB zastosowany na rośliny motylkowe nie był praktycznie znajdowany w odroście po wykoszeniu. Laboratoryjna fermentacja masy zielonej motylkowych przez 45 dni prowadziła do istotnego rozkładu 2,4DB — np. w wypadku lucerny w 67%, a komonicy zwyczajnej w 55% (15).

Z innych doświadczeń (7) wynika, że przy oprysku MCPB w ilości 2,24 kg/ha na groch w stadium 3—4 liści opad atmosferyczny występujący w pół godziny po zabiegu pozwalał na uzyskanie 0 pozostałości już po 9 dniach, podczas gdy przy braku deszczu przez 2 dni po zabiegu nie uzyskano 0 pozostałości herbicydu w grochu nawet po upływie 15 dni. W badaniach nad wpływem herbicydów na zapach późniejszych przetworów owocowo-warzywnych wykazano, że aminowa pochodna 2,4D nieco obniżyła standard przetworów, co jednak było dostrzegalne jedynie przez specjalistyczną grupę zespołu oceniającego zmiany zapachowe. Podobnie zresztą zachowały się takie herbicydy, jak diuron, neburon i simazyna, podczas gdy atrazyna, CIPC, SES, dalapon, endotal i monuron nie obniżały standardu przetworów (17).

Silnie trujący herbicyd DNOC zastosowany jako desykant dla zniszczenia naci ziemniaków w ilości aż 32 kg/ha dawał pozostałości po 2 godz. w ilości 20 ppm, podczas gdy pozostałości te malały do 0,4 ppm w próbkach pobieranych następnego dnia po silnym opadzie atmosferycznym. W słomie łubinu wykazano pozostałości mniejsze od 0,1 ppm DNOC w 28 dni po potraktowaniu preparatem w ilości 6 kg/ha. Lucerna zawierała 22,4 ppm w cztery tygodnie po potraktowaniu hedolitem (DNOC) w ilości 5 kg/ha (12).

Przy stosowaniu TCA, z uwagi na ograniczoną przemianę w roślinie, może w pewnych wypadkach istnieć problem pozostałościowy (14). Przy wiosennym zwalczaniu chwastów jednoliściennych w komonicy różkowej dalaponem w ilości do 5,60 kg/ha po 100 dniach od zabiegu

chemicznego znajdowano jeszcze pozostałości w roślinie chronionej poniżej 25 ppm (20).

IPC zastosowany w dawce 3,58 kg/ha dla zwalczania chwastów w burakach dawał pozostałości w korzeniach buraków cukrowych w ilości 0,008 ppm, a w liściach 0,016 ppm, przy czym oznaczenia są wątpliwe, gdyż czułość przyjętej metody chemicznego określenia pozostałości nie przekraczała 0,05 ppm (6). CIPC zastosowany w dawce 4,48 kg/ha dawał pozostałości 0,014 ppm w selerach, a przy dawce aż 11,2 kg/ha pozostałości CIPC w grochu określano na 0,028, a w peluszcze na 0,036 (6). Pozostałości CIPC w cebuli okazały się mniejsze niż 0,01 ppm, podczas gdy u marchwi były one większe niż 0,4 ppm (11). W ogóle marchew ma wyjątkową skłonność do gromadzenia stosunkowo dużych pozostałości rozmaitych pestycydów.

Przeprowadzono również szereg analiz nad pozostałością herbicydów mocznikowych (linuron, monolinuron) w fasoli, marchwi i ziemniakach (11). Oznaczenia wykonywano metodą Daltona i Peasea, przy czułości 0,04—0,01 ppm, w wyniku których po 3—4 miesiącach stwierdzono: w fasoli przy dawce preparatu 1 kg/ha poniżej 0,03 ppm, w marchwi przy dawce 3 kg/ha 0,03—0,02 ppm, w ziemniakach przy dawce 2 kg/ha — nie wykryto.

Fakt występowania pewnych pozostałości herbicydów powinien być brany pod uwagę przy zaleceniach chwastobójczych. Należy tutaj uwzględnić stopień toksyczności herbicydu, wielkości nagromadzonych pozostałości w okresie sprzętu roślin oraz powszechność spożywania określonej rośliny przez mieszkańców danego kraju lub inwentarz gospodarski.

Według danych cytowanych przez Dornal'a i Hudtig'a (4), jako podstawę dla określenia dopuszczalnej wielkości pozostałości pestycydu powinno brać się: a) dane toksykologiczne o środku chemicznym wyrażone w LD_{50} dla zwierząt laboratoryjnych; b) ilość pozostałości w produktach roślinnych po sprzęcie; c) zakres spożycia określonego produktu roślinnego w danym kraju; d) stopień narażenia konsumentów na inne pestycydy, które mają podobny lub sumujący się efekt toksykologiczny.

Zaproponowano nawet sposób ustalania dopuszczalnych pozostałości pestycydu na lub w artykułach żywnościowych przy pomocy specjalnego wzoru (4).

$$Pl = \frac{x \cdot 50}{S \cdot F}$$

gdzie:

Pl = dopuszczalny poziom pestycydu w ppm;

x = maksymalna dawka pestycydu, która nie wywołuje istotnego efektu toksykologicznego u najbardziej wrażliwych gatunków zwierząt

laboratoryjnych. Wielkość ta jest wyrażona w ppm środka chemicznego w diecie zwierząt laboratoryjnych i przeliczona w miligramach na kilogram wagi ciała;

50 = przeciętna waga człowieka;

S = współczynnik bezpieczeństwa zwykle przyjmowany za 100;

F = całkowita ilość w kg spożywanego przez jednego mieszkańca określonego artykułu żywnościowego, w którym mogą występować pozostałości chemiczne (określonego herbicydu lub innego środka, który wywiera podobny lub sumujący się efekt toksykologiczny).

O ile faktycznie spotykane pozostałości w wyniku najpóźniejszego okresu celowego stosowania herbicydu są mniejsze niż wyliczone z powyższego równania, to jako dopuszczalne można by akceptować faktycznie spotykane pozostałości.

Warto byłoby opracować takie dopuszczalne pozostałości herbicydów dla warunków krajowych, gdyż kopiowanie danych zagranicznych, np. amerykańskich, może być niebezpieczne z uwagi na odmienny charakter spożycia w Polsce. Dla przykładu ziemniaki, stanowiące masowy artykuł spożywczy w Polsce, muszą zawierać znacznie niższe pozostałości niż np. owoce cytrusowe, podczas gdy w innym kraju sytuacja może być całkowicie odwrotna. Nie łatwo jest chronić konsumenta przed pozostałościami herbicydów, gdy nie ma służby kontrolnej dla wyrwykowego pobierania prób artykułów znajdujących się na rynku dla określania faktycznych pozostałości. Dlatego w odniesieniu do insektycydów i fungicydów wypracowano okresy karencyjne, które muszą obowiązywać producenta rolnika. Są to okresy, jakie muszą upłynąć pomiędzy ostatnim zabiegiem chemicznym a sprzętem traktowanej rośliny uprawnej. Mało się jednak pisze i mówi o okresach karencyjnych dla herbicydów. Środki te stosuje się przedwschodowo lub wcześniej powschodowo, aby uzyskać zadowalające odchwaszczenie i wcześniej wyeliminować konkurencyjność chwastów. W taki sposób wpływa stosunkowo długi okres czasu pomiędzy zabiegiem a sprzętem większości roślin uprawnych.

Wprowadzanie rygorystycznych okresów karencyjnych może mieć chyba zastosowanie w odniesieniu do niektórych wczesnych upraw warzywnych, jak np. sałata, oraz przy chemicznym odchwaszczaniu pastwisk i łąk. W tych wypadkach istnieje problem karencyjny i trzeba zastanowić się nad długością okresów karencyjnych w odniesieniu do poszczególnych herbicydów i określonych kultur uprawnych.

W innych wypadkach trzeba po prostu eliminować ewentualne takie herbicydy, które pozostawiałyby niebezpieczne pozostałości pomimo zaleceń wczesnego ich stosowania, gdyż dalsze zwiększenie i tak długiego okresu wpływającego pomiędzy zabiegiem i sprzętem roślin nie

zawsze jest możliwe z uwagi na konieczność równoczesnego zachowania ekonomicznej skuteczności chwastobójczej preparatu. Dla większości herbicydów będzie jednak okres, po którym zmniejszą się pozostałości do granicy ilości dopuszczalnych, czyli okres karencji na pewno krótszy niż dyktowany przez praktykę stosowania.

Przy opracowywaniu okresów karencyjnych w stosunku do wczesnych warzyw należy pamiętać o wyżej wspomnianej już skłonności marchwi do nagromadzania zbyt dużych pozostałości. Dlatego też dla odchwaszczania wczesnej marchwi ogrodowej trzeba zalecać środki o bardzo niskiej toksyczności ostrej i chronicznej. Trzeba tutaj całkowicie zrezygnować z takiego herbicydu, jak CIPC, a nie ustalać dla niego okresu karencyjnego, gdyż wcześniejszy zabieg nie zapewniłby rokujących wyników chwastobójczych.

Z cytowanych wyżej danych wynikać może celowość ustalania okresu karencyjnego dla herbicydów bazowanych na fenoksy kwasach dla niszczenia chwastów na pastwisku na 28 dni, zamiast stosowanego dotychczas w praktyce zwykle okresu 10 do 14 dni. Problem celowości przedłużenia okresu karencyjnego jest jednak tutaj dyskusyjny o ile weźmiemy równocześnie pod uwagę fakt niskiej toksyczności tych herbicydów i szybkie ich wydalenie z organizmu zwierzęcego, o czym była również mowa przy omawianiu zagadnień toksykologicznych.

Pozostałości herbicydów w glebie

Nieco odmiennym, lecz przy stosowaniu herbicydów niezmiernie ważnym zagadnieniem są pozostałości chemicznych środków chwastobójczych w glebie. Mogą one uszkadzać wrażliwe na dany środek chwastobójczy kultury uprawne przychodzące na dane pole w ramach stosowanego zmianowania, a przy powolnym zanikaniu z gleby są intensywniej pobierane przez rośliny uprawne, co z kolei może rzutować na wielkość nagromadzonych pozostałości w tych roślinach.

Trwałość zalegania herbicydów w glebie jest wynikiem wzajemnego oddziaływania środka chwastobójczego i środowiska, w którym on się znajduje. Można przyjąć istnienie następujących dróg zanikania herbicydu z gleby: rozkład fotochemiczny na powierzchni i hydroliza w glebie, ulatnianie się do otaczającej atmosfery, adsorpcja na powierzchni organicznych i mineralnych cząstek glebowych, wmycie w głąb profilu glebowego, rozkład mikrobiologiczny, pobranie i rozkład przez rośliny (19).

Na tempo zanikania określonego herbicydu poszczególnymi drogami istotny wpływ mają takie czynniki, jak opady, temperatura otoczenia, nasłonecznienie, zawartość substancji organicznych w glebie, skład me-

chaniczny gleby i jej pH, częstotliwość wprowadzania herbicydu, jego forma użytkowa i wysokość dawki. Nie wszystkie herbicydy w równym stopniu zanikają tymi samymi drogami, gdyż rzutują na to fizyko-chemiczne własności poszczególnych herbicydów (19).

W świetle powyższego trudno ustalić czasokresy zalegania szerzej stosowanych w kraju herbicydów, gdyż są to wielkości w dużym stopniu zmienne. Niemniej dla celów orientacyjnych warto przytoczyć za Klingmanem (13) kilka danych dotyczących trwałości zalegania herbicydów w wilgotnej glebie piaszczysto-gliniastej przy minimalnym wmyciu w głąb profilu glebowego i stosowaniu w okresie letnim, w strefie klimatu umiarkowanego.

Herbicyd	Dawka lbs/akr	Sposób stosowania	Czas zalegania herbicydu w glebie
2,4 D	0,5— 3	przed i powschodowo	1—4 tygodni
MCPA	0,5— 3	„ „	1—4 „
2,4, 5T	0,5— 3	„ „	2—5 „
TCA	40—100	powschodowo	50—90 dni
Dalapon	5— 40	„	10—60 dni
DNBP	6— 9	przedwschodowo	3—5 tygodni
Simazyna	1— 4	„	3—6 miesięcy
Simazyna	10— 40	totalne niszczenie	6—24 „
IPC	4— 8	przedwschodowo	2—4 tygodni
CIPC	4— 8	„	3—5 tygodni

1 lb/akr = 1,12 kg/ha.

Warto jeszcze wspomnieć o preparatach mocznikowych (monuron, linuron, monolinuron), które ostatnio coraz bardziej zaczynają wchodzić do praktyki rolniczej. Wielu autorów stwierdziło, że rozkład tych herbicydów w glebie przebiega najszybciej w warunkach (wilgotność, temperatura), które powodują korzystny rozwój mikroorganizmów (22, 23). Przebadano także rozkład herbicydów mocznikowych w kulturach bakteryjnych czystych, np. *Pseudomonas sp.*, lub mieszanych (7). Ustalono, że nowe preparaty mocznikowe utrzymują się głównie w powierzchniowych 0—10 cm warstwach gleby a ilość ich przy dawkach 5—10 kg/ha po 3—4 miesiącach spada do minimum, tj. poniżej 0,2 ppm.

Z dokonanego przeglądu wynika, że jedynie niektóre herbicydy należą do środków o wysokiej toksyczności ostrej dla zwierząt ciepłokrwistych. Są takie preparaty chwastobójcze, które mogą być niebezpieczne z uwagi na toksyczność chroniczną (np. IPC i CIPC). Najszerzej stosowany w kraju 2,4D nie należy do środków trujących (zaliczany jest do szkodliwych związków chemicznych) i stosunkowo szybko wydalany jest z organizmu zwierzęcego. Istnieje najmniejsze ryzyko chro-

nicznego zatrucia pozostałościami herbicydów w porównaniu do innych pestycydów. Należałoby określić dopuszczalne pozostałości herbicydów w niektórych płodach rolnych dla warunków krajowych. Potrzeba określania okresów karencyjnych dla herbicydów jest najczęściej wątpliwa.

Przy omawianiu problemu pozostałościowego herbicydów trzeba uwzględnić trwałość zalegania ich w glebie. Dotychczasowa wiedza o toksyczności i pozostałościach herbicydów jest jeszcze często fragmentaryczna. Istnieje potrzeba prowadzenia systematycznych prac naukowo-badawczych nad toksycznością i pozostałościami nowych herbicydów.

LITERATURA

1. Audus L. J. — 1959. *Plant Growth Substances*.
2. Clark D. E. i inni — 1964. *J. Agric. Food Chem.* 12, 1, s. 43—45.
3. Crosby D. G. — 1964. *J. Agric. Food Chem.* 12, 1, s. 3—6.
4. Dormal S., Hurtig H. — 1962. *Residue Reviews* 1, s. 140—151.
5. Edson E. F. — 1960. *Pharm. J.* 185, s. 361—367.
6. Gard L. N., Ferguson C. E., Reynolds J. L. — 1959. *J. Agric. Food Chem.* 7, 5, s. 335—339.
7. Glastonburg H. A., Stevenson M. D., Ball R. W. E. — 1959. *Weeds* 7, 3, s. 362—3.
8. Goldstein F. — 1952. *Fed. Proc.* 11, 1, s. 349.
9. Goldstein H. E., Long J. F. 1960. *Proc. Thirt. Ann. Meet. South. Weed Confer.* 5—11.
10. Gysin H., Knüsli 1960. *Advances in Pest Control Research*, t. 3.
11. Hardon H. J., Bruniuk H., Besemer A. F. H. — 1961. *Dtsch. Lebensmitt. Rdsch.* 57, s. 31—35. *J. Sci. Food Agr.* 1961 9, ii 124.
12. Heinisch E., Panser G. — 1963. *Nahr. Bl. dtsh Pfl. Schutz Dienst. Ber.* 17, 4/5, s. 85—91.
13. Klingman G. C. — 1961. *Weed Control as a Science*
14. Leasure J. K. — 1964. *J. Agric. Food Chem.* 1, s. 40—43.
15. Linscott D. L. — 1964. *J. Agric. Food Chem.* 12, 1, s. 7—10.
16. Lomanowa T. W. — 1959. *Izuczenie toksycznych swoistw izopropylowego efira fenylkarbaminowej kisloty i izopropylowego efira 3-chlorfenylkarbaminowej kisloty — Gigiena, toksykologia i klinika nowych insektofungicydow.* Moskwa.
17. Mc Ardle F. J. i inni — 1961. *J. Agric. Food Chem.* 9, s. 228.
18. Negherbon W. O. — 1961. *Handbook of Toxicology*.
19. Ostrowski J. — 1962. *Ochrona Roślin* 5, s. 21—26.
20. Schreiber M. M. — 1959. *J. Agric. Food Chem.* 7, (6) s. 427—429.
21. Srensek S. E., Woodard G. — 1951. *Fed. Proc.* 10, s. 337.
22. *Weed Control Handbook*, 1963. Oxford.