

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI.....	1
6. Metoda chemiczna.....	2
6.1. Warunki prawidłowego stosowania środków ochrony roślin.....	4
6.1.1. Etykieta środka chemicznego i informacje w niej zawarte.....	4
6.1.2. Zatrucia środkami chemicznymi ochrony roślin.....	7
6.1.2.1. Zatrucia operatora i osób postronnych.....	7
6.1.2.2. Zatrucia konsumenta.....	9
6.1.2.2.1. Jak wyznacza się długość okresu karencji? – TDD, ADI, MRL.....	10
6.2. Aktywność środków ochrony roślin w roślinie.....	11
6. 3. Podstawowe grupy środków ochrony roślin.....	12
6.3.1.Fungicydy.....	12
6.3.1.1. Funkcje fungicydów w kontekście rozwoju choroby rośliny i terminu ich stosowania....	12
6.3.1.2. Klasyfikacja fungicydów według mechanizmów działania sbc.....	13
6.3.2. Zoocydy.....	13
6.3.2.1. Drogi intoksykacji szkodnika przez zoocydy.....	13

6. Metoda chemiczna

Chemiczne środki ochrony roślin to związki chemiczne lub ich mieszaniny działające zabójczo lub hamująco na agrofagi dzięki swoim właściwościom chemicznym i fizycznym. W skład produktu handlowego jakim jest gotowy środek ochrony roślin wchodzi **substancja biologicznie czynna** (w skrócie: sbc), oraz szereg **substancji pomocniczych**.

Substancja biologicznie czynna jest tym składnikiem preparatu ochrony roślin, który działa zabójczo lub hamująco na patogen, szkodnika lub niepożądane rośliny – chwasty. Może być ona związkiem chemicznym pochodzenia całkowicie syntetycznego, lub naturalnego – produkowana jest wówczas przez żywy organizm w kontrolowanych warunkach przemysłowych lub przez rośliny uprawiane w tym celu, a następnie ekstrahowana z nich i formułowana w postać handlową preparatu. (Aktywnym składnikiem preparatu ochrony roślin może być także kompletny żywy organizm - np. grzyb patogeniczny dla owada albo dla patogenicznego szczepu innego gatunku grzyba, lub zwierzęcy pasożyt czy parazytoid szkodnika. Mówimy wówczas o preparacie biologicznym lub o biopreparacie.)

Najczęściej wymieniane substancje pomocnicze to: **Nośniki**, **rozpuszczalniki**, substancje powierzchniowo czynne (**surfaktanty**), oraz substancje wzmagające działanie sbc, czyli **synergetyki**. Substancja biologicznie czynna wraz z substancjami pomocniczymi tworzą tzw. formę użytkową preparatu, czasami nazywaną **formulacją**. Rodzaj formulacji, która jest wynikiem połączenia określonego zestawu substancji pomocniczych z konkretną sbc, zakodowany jest w nazwie handlowej preparatu za pomocą skrótu składającego się z dwóch, rzadziej trzech, liter. I tak na przykład oznaczenie EC informuje, że preparat ma postać płynną i jest to koncentrat do sporządzania emulsji wodnej (*ang. Emulsifiable Concentrate*), skrót WP oznacza proszek zwilżalny (*ang. Wettable Powder*) przeznaczony do sporządzenia zawiesiny preparatu w wodzie, a oznaczenie WDG mówi użytkownikowi, że preparat sprzedawany jest jako granule do sporządzenia roztworu wodnego (*ang. Water-dispersible Granules*). Wszystkie trzy wymienione formulacje stosuje się w zabiegu opryskiwania.

Klasyfikacja środków ochrony roślin może być oparta na ich budowie chemicznej (1) i chemicznym pokrewieństwie substancji biologicznie czynnych, lub na ich przeznaczeniu (2). Dla celów praktycznych bardziej użyteczne wydaje się kryterium przeznaczenia, jednakże dla świadomego wyboru i użytkowania środków chemicznych z dostępnego na rynkach asortymentu niezbędne jest podstawowe minimum wiedzy o chemizmie i mechanizmach działania sbc zawartych w poszczególnych produktach.

Z uwagi na przeznaczenie wyróżnia się najczęściej trzy lub cztery podstawowe grupy środków ochrony roślin:

1. **zoocydy** – używane do zwalczania lub ograniczenia występowania szkodników zwierzęcych,
2. **fungicydy** – stosowane do hamowania rozwoju bądź zabijania grzybów patogenicznych dla roślin. Zalicza się tutaj również nieliczne fungicydy wykazujące, oprócz działania grzybobójczego, także właściwości bakteriobójcze.
3. **herbicydy** – czyli środki lub preparaty chwastobójcze.

W grupie zoocydów często wyróżnia się podgrupy w oparciu o bardziej szczegółowe kryterium zastosowania, tj. mówimy o insektycydach (środkach owadobójczych), akarycydach (środkach roztoczebójczych), nematocydach (środkach nicieniobójczych), i wielu innych grupach, których nazwy zawsze biorą początek od odpowiednich łacińskich nazw grup zwierząt zwalczanych przez daną grupę preparatów. Mimo iż używa się także sporadycznie nazw typu *owicydy* (środki zabijające złożone jaja szkodnika), lub *larwicydy*, terminy te odzwierciedlają raczej zakres aktywności preparatu w odniesieniu do stadiów rozwojowych zwalczanych gatunków, niż jakkolwiek „podział”. Oznacza to, że np. owicydem może być zarówno akarycyd (środek roztoczebójczy) jak i insektycyd (środek owadobójczy). Jest to ważna informacja charakteryzująca skuteczność konkretnego preparatu, ale nie powinna ona służyć do przesadnego mnożenia rodzajów klasyfikacji. W większości grup środków ochrony roślin występują także biopreparaty, które mogą

mieć bardzo różne przeznaczenie (wspomniane kryterium 2), a łączy je tylko użycie w nich, jako sbc, żywego organizmu.

Bardziej szczegółowe klasyfikacje **wewnątrz grup** 1-3 najczęściej uwzględniają wybrane informacje o mechanizmie działania i tożsamości chemicznej poszczególnych substancji (kryterium 1). Dzieje się tak przede wszystkim z tego powodu, iż przynależność sbc do konkretnej grupy chemicznej stanowi dla świadomego użytkownika wskazówkę na temat skuteczności planowanego zabiegu, a także informację o prawidłowym stanowisku danego preparatu w **rotacji substancji i mechanizmów działania w czasie**. Wiąże się to ze strategią zapobiegania odporności agrofagów na sbc środków ochrony roślin, o czym dalej. I tak na przykład, drugi człon nazwy mówi o przynależności chemicznej danej grupy, np. *insektycydy karbaminianowe*, a w szczególnych przypadkach dodatkowa, pierwsza część nazwy informuje o mechanizmie działania, np. „*inhibitory syntezy chityny z grupy insektycydów benzoilomocznikowych*”.

4. W ochronie roślin znajduje także zastosowanie szereg innych substancji i ich preparatów, których zaliczenie do jednej z trzech wymienionych wyżej grup byłoby nieścisłością. Każda z tych grup zawiera bowiem w swojej nazwie końcówkę *-cydy*, co sugeruje iż są to preparaty biobójcze, tj. przeznaczone głównie do zabijania agrofagów*. Tymczasem te pozostałe preparaty, o których tutaj mowa, to między innymi **regulatory wzrostu roślin**, **desykanty** (środki do zasuszania części nadziemnych roślin uprawnej przed zbiorem), **defolianty** (środki do wcześniejszego usuwania liści), **defloranty** (środki do usuwania nadmiernej ilości kwiatów), **adiuwanty** (czyli dodatkowe substancje pomocnicze, nie wchodzące w skład formulacji, lecz przeznaczone do opcjonalnego stosowania jako samodzielne preparaty), syntetyczne **analogi feromonów** owadów, a także **atraktanty** (środki przywabiające organizmy pożyteczne), oraz **repelenty** (środki odstrasżające szkodniki). Do tej grupy zalicza się także **biostymulatory**, o których będzie mowa w następnych rozdziałach. Żadne z wymienionych powyżej środków nie powodują śmierci szkodnika, patogenu lub chwastu, lecz niewątpliwie zasługują na zaliczenie do grupy preparatów służących szeroko pojętej ochronie uprawianej rośliny.

* Łaciński czasownik *caedere* – zabijać, w odmianie 1 osoby liczby pojedynczej (*zabijam*) ma brzmienie: *cidio*. W brzmieniu angielskim: *biocide* – biocyd – to środek służący do zabijania żywych organizmów. Stąd *zoocydy* to środki do zabijania zwierząt, *fungicydy* – do zabijania grzybow, itd.

6.1. Warunki prawidłowego stosowania środków ochrony roślin

6.1.1. Etykieta środka chemicznego i informacje w niej zawarte

Wszystkie środki ochrony roślin, a więc zarówno środki chemiczne jak i biologiczne, należy stosować zgodnie z etykietą-instrukcją stosowania, która jest umieszczona na lub wewnątrz opakowania każdego preparatu. Zawiera ona podstawowe informacje dotyczące środka m.in. **nazwę handlową** preparatu, nazwę i zawartość substancji biologicznie czynnej, rodzaj formy użytkowej, zalecane dawki, stężenia, warunki bezpiecznego stosowania oraz inne uwagi i niezbędne informacje, z którymi należy się zapoznać przed stosowaniem preparatu. W etykiecie-instrukcji stosowania środka ochrony roślin są również podane informacje dotyczące ewentualnej możliwości ich zastosowania w strefach ochrony źródeł i ujęć wody pitnej oraz w otulinach parków narodowych i na terenie uzdrowisk. Kolejna ważna informacja zamieszczana na etykiecie środka to jego klasa toksyczności dla ludzi, pszczoł oraz zwierzęcych i roślinnych organizmów wodnych. Od 20 stycznia 2009 roku wyróżnia się 4 klasy toksyczności ostrej środków chemicznych dla ludzi i zwierząt stałocieplnych (oznaczone jak na Rys. 1., symbole GHS06-GHS07).

Załącznik 1B - Nowe piktogramy i hasła ostrzegawcze:

zagrożenia fizykochemiczne:		zagrożenia dla zdrowia:	
 GHS01	- związki wybuchowe lub samo reaktywne	 GHS05	- wykazujące działanie żrące na skórę kat. 1A, 1B, 1C - ryzyko poważnego uszkodzenia oczu
 GHS02	- łatwopalne (ciecze/gazy/aerozole/ciała stałe) - samonagrzewające się, samoreaktywne, - piroforyczne (stałe/ciekłe) - nadtlarki organiczne - substancje/mieszanki które w kontakcie z wodą uwalniają palne gazy	 GHS06	- toksyczność ostra kategorii 1, 2 lub 3
 GHS03	- utleniające (gazy/ciecze/ciała stałe)	 GHS07	- toksyczność ostra kat. 4 (dawniej: substancja szkodliwa) - działanie drażniące na skórę lub oczy - działanie uczulające na skórę
 GHS04	- gazy pod ciśnieniem (sprężone)	 GHS08	- działanie rakotwórcze, mutagenne lub działanie na rozrodczość (tzw. CMR), - toksyczne działanie na narządy krytyczne przy narażeniu jednorazowym lub przewlekłym - działanie uczulające na układ oddechowy
 GHS05	- powodujące korozję metali	zagrożenia dla środowiska:	
		 GHS09	- niebezpieczne dla środowiska, w szczególności stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego - stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej

Rys. 1. Międzynarodowe symbole informujące o zagrożeniach związanych z substancją lub preparatem obowiązujące od 20 stycznia 2009 roku.

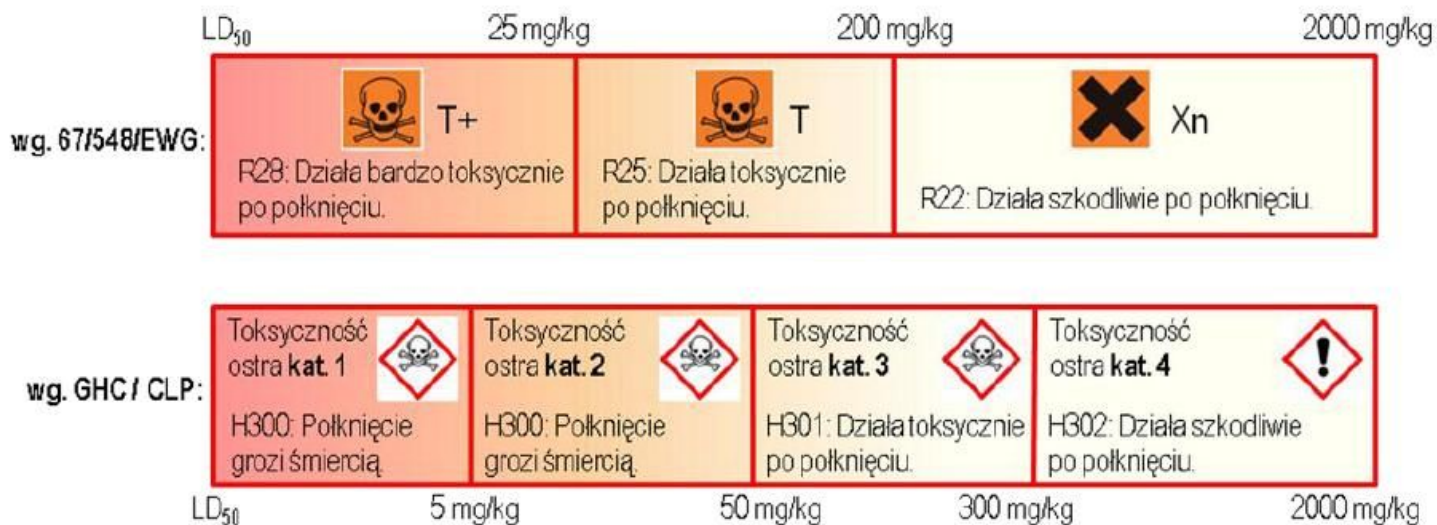
Klasyfikacja ta jest jednolita dla wszystkich substancji chemicznych i ich preparatów. Obejmuje zatem, oprócz środków ochrony roślin, wiele innych produktów jak choćby środki higieny sanitarnej będące w codziennym użyciu w gospodarstwie domowym, np. płyny do naczyń, preparaty do zmywarek i wiele innych. Jednocześnie, na wielu etykietach środków, które wprowadzono na rynek przed rokiem 2009, a których termin dopuszczenia do obrotu i stosowania jeszcze nie minął, spotyka się starsze oznaczenia (Rys. 2.):

- Środek bardzo toksyczny (oznaczenie literowe T⁺, symbol: czaszka i piszczele)
- Środek toksyczny (oznaczenie literowe T, symbol: czaszka i piszczele)
- Środek szkodliwy (oznaczenie literowe X_n, symbol: krzyż św. Andrzeja)



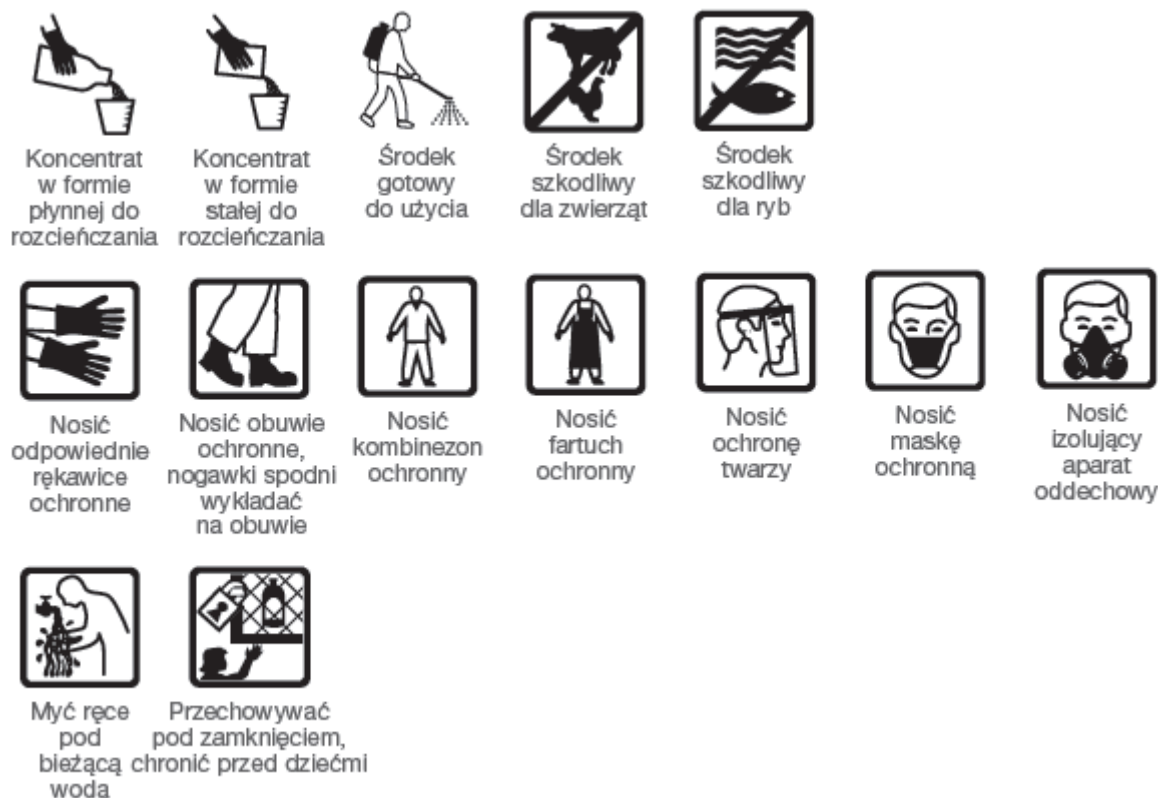
Rys. 2. Międzynarodowe symbole informujące o zagrożeniach związanych z substancją lub preparatem obowiązujące do 19 stycznia 2009 roku.

Porównanie przedziałów LD₅₀ wyznaczających klasy toksyczności w starej i nowej klasyfikacji przedstawia Rys. 3.:



Rys. 3. Wartości LD₅₀ dla klas toksyczności w starej (67/548/EWG) i nowej (GHS/CLP) klasyfikacji środków chemicznych.

Obok symboli mówiących o zagrożeniach (Rys. 1 i Rys. 2), w etykiecie oraz na opakowaniu preparatu znajdują się międzynarodowe umowne znaki ostrzegawcze tzw. piktogramy, które informują o zaleceniach dotyczących środków ochrony osobistej oraz ochrony środowiska (Rys. 4).



Rys. 4. Międzynarodowe umowne znaki ostrzegawcze – piktogramy.

6.1.2. Zatrucia środkami chemicznymi ochrony roślin

6.1.2.1. Zatrucia operatora i osób postronnych

Substancje chemiczne, w tym i środki ochrony roślin, wnikają do organizmu człowieka czterema drogami. Wyróżnia się:

- wnikanie preparatu przez skórę (kontaktowo, dermalnie)
- wnikanie przez przewód pokarmowy (żołądkowo)
- wnikanie przez układ oddechowy (inhalacyjnie)
- wnikanie przez błony śluzowe (najczęściej oczy)

Środki ochrony roślin mogą dostać się do organizmu człowieka w wyniku nieumyślnego poknięcia, podczas wdychania oparów oraz podczas np. zatarcia oczu rękami, na których znajdują się pozostałości preparatu. Jednak najczęściej (aż w 90% przypadków) preparaty chemiczne dostają się do organizmu człowieka przez skórę. Najbardziej wchłania środki chemiczne skóra gęsto owłosiona, przede wszystkim głowa, a to z uwagi na obecność mieszków włosowych, które swoją podstawą sięgają do skóry właściwej, silnie ukrwionej gęstą siecią naczyń włosowatych. Dlatego penetracja substancji chemicznych wzdłuż mieszka włosowego skutkuje stosunkowo łatwym ich przedostawaniem się w pobliże naczyń kapilarnych, a stamtąd - do krwioobrotu. Z tego powodu zaleca się aby ze środkami chemicznymi pracować zawsze (co najmniej) w nakryciu głowy oraz z zasłoniętymi przedramionami i dłońmi. Natomiast maska powinna chronić drogi oddechowe, usta i oczy.

Toksykologia wyróżnia zasadniczo zjawisko toksyczności **ostrej** i **chronicznej** (przewlekłej), a w ślad z tymi pojęciami - **zatrucia** ostre i chroniczne.

Toksyczność ostra jest zdolnością związku chemicznego do wywoływania w organizmie poważnych zakłóceń (i objawów zatrucia) już po jednorazowym podaniu (inaczej: po jednorazowym *narażeniu*). Wysoka toksyczność ostra oznacza, że do zatrucia organizmu wystarczy niewielka dawka związku podana jednorazowo, a niska toksyczność ostra – wręcz przeciwnie. Wartości te wyrażone są liczbowo, w jednostkach masy trucizny w przeliczeniu na jednostkę masy ciała organizmu.

W odróżnieniu od toksyczności ostrej, **toksyczność chroniczna** jest skutkiem gromadzenia się i pozostawiania związku chemicznego w tkankach i narządach organizmu, często w postaci niezmienionej, a czasem także, przez pewien czas, bezobjawowo. Wynika to ze struktury chemicznej związku, która z jednej strony utrudnia wydalanie go w postaci niezmienionej (np. przez nierozpuszczalność w wodzie), a z drugiej – uniemożliwia jego biologiczne przemiany do postaci, którą organizm byłby zdolny wydaląć. Najczęściej jednak degradacja (rozkład) i stopniowe wydalanie takiego związku z organizmu zachodzą, lecz odbywają się znacznie wolniej niż jego gromadzenie na skutek systematycznego narażenia, np. w wyniku powtarzanego kontaktu z preparatem podczas pracy. (Mówimy o takim związku, że charakteryzuje go wysoka zdolność do bioakumulacji.) Zatem sumaryczna dawka przyjęta przez organizm stopniowo rośnie i po pewnym czasie stężenie trucizny w organizmie przyjmuje poziom wystarczający do wystąpienia zaburzeń. Dochodzi wówczas do tzw. **zatrucia ostrego**.

W zależności od mechanizmu działania sbc, przyjętej dawki preparatu i stężenia w nim sbc, oraz od sposobu wnikania sbc do organizmu człowieka, objawy zatrucia ostrego mogą wystąpić po czasie od kilkunastu minut (zatrucia oddechowe i żołądkowe) do kilku godzin (zatrucia przez skórę) od początku kontaktu z preparatem. Najczęściej wymienianymi objawami zatruc są: zmęczenie i ogólne osłabienie, napady duszności, zaburzenia widzenia, bóle głowy, łzawienie oczu i ślinotok. W ciężkich zatruciach mogą wystąpić bóle żołądka, biegunka i wymioty, zwężenie źrenic, drżenie mięśni w końcu drętwienie całego ciała i omdlenia. Wynikiem zatruc ostrych może być także śmierć poszkodowanego. Szczegółowy przebieg i obraz zatrucia są jednak różne w każdym

poszczególnym przypadku; a objawy opisane powyżej występują głównie w wyniku zatruc **insektycydami o działaniu neurotoksycznym**.

Jak wspomniano wcześniej, do większości zatruc osób pracujących ze środkami chemicznymi dochodzi drogą kontaktową (skórną). Obiektywnie **największe zagrożenie** zatruciem występuje podczas przygotowywania cieczy opryskowej, gdyż to wówczas pracuje się ze skoncentrowanym preparatem i wtedy dochodzić może do wnikania do organizmu dużych dawek sbc. Ponieważ jednak obecnie stosunkowo rzadko dochodzi do rażącego nieprzestrzegania zasad bezpieczeństwa podczas pracy ze stężoną formacją (jak praca bez rękawic i maski lub przynajmniej ekranu chroniącego twarz), zatem przeważająca część zatruc środkami ochrony roślin jest skutkiem kontaktu z sbc zawartą w **cieczy opryskowej**, w znacznie obniżonym stężeniu (np. 0.5-2% zamiast 50.0%). Zatrucia takie mają często lżejszy przebieg i przemijające objawy, które (niestety) nie zawsze są kojarzone przez poszkodowanego z kontaktem z preparatem chemicznym. Są one jednak nie mniej szkodliwe dla organizmu niż zatrucia ciężkie (kończące się hospitalizacją), zwłaszcza jeśli na skutek niewłaściwej dbałości o strój ochronny występują wielokrotnie i systematycznie. Dlatego podczas wykonywania zabiegów chemicznych należy zawsze używać środków indywidualnej ochrony tj. kombinezonu ochronnego, gumowych rękawic i obuwia, nakrycia głowy oraz maski chroniącej układ oddechowy i oczy, z filtrami przeciwchemicznymi.

Ponadto, w każdym miejscu gdzie odbywa się magazynowanie, obrót, i stosowanie środków ochrony roślin powinna znajdować się **apteczka**, wyposażona specjalnie do celu udzielania pierwszej pomocy przy zatruciach środkami chemicznymi (Tabela 1). Wymóg ten określa rozporządzenie MRiRW z dnia 24 czerwca 2002 roku, „w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy stosowaniu i magazynowaniu środków ochrony roślin oraz nawozów mineralnych i organiczno-mineralnych” (Dz.U.Nr 99 Poz. 896). Jeśli doszło do zatrucia, należy natychmiast wezwać lekarza pokazując mu etykietę środka, który mógł być przyczyną zatrucia. Numer telefonu do najbliższego szpitalnego oddziału toksykologicznego znajduje się **na końcu etykiety**. W każdym przypadku uzasadnione jest uważne przeczytanie końcowej części etykiety jeszcze przed otwarciem opakowania, gdyż najczęściej to właśnie na końcu znajduje się opis możliwych objawów zatrucia i zalecenia postępowania w takim wypadku.

Na terenie, na którym wykonywany jest zabieg chemiczny, nie powinny się znajdować osoby postronne, a wszystkie osoby obsługujące wykonanie zabiegu, inne niż operator opryskiwacza, powinny być ubrane i wyposażone w podobne jak on środki ochrony osobistej.

W większości wypadków należy także zapewnić, aby na teren na którym wykonano już zabieg nie dostawały się osoby postronne i zwierzęta gospodarskie. Temu celowi służy tzw. **okres prewencji dla ludzi i zwierząt**. Jest on podawany na etykiecie preparatu i oznacza czas po zakończeniu zabiegu, przed upływem którego może dojść do zatrucia drogą **kontaktową** a nawet **gazową**, w wypadku przebywania na terenie plantacji.

Tabela 1. Zawartość apteczki pierwszej pomocy niezbędnej w pracy ze środkami chemicznymi.

Lp.	Nazwa leku/środka	Ilość w apteczce
1.	Atropina (Atropinum sulfuricum) w ampułkach po 0,001 g	5 amp.
2.	Toclase w drażetkach po 25 mg	5 szt.
3.	Gliceryna (10% sol. aquosa glyceroli) w opakowaniach po 5 ml	2 szt.
4.	Luminal	3 szt.
5.	Kwas borowy (3% sol. acidi borici)	2 szt.
6.	Sól gorzka (Magnesium sulfuricum) w opakowaniach po 25 g	2 op.
7.	Sól kuchenna (Natrium chloratum) w opakowaniach po 20 g	2 op.
8.	Parafina (Parafinum liquidum) w opakowaniach po 100 ml	2 op.
9.	Strzykawka + 2 igły jednorazowe do atropiny	2 komplety
10.	Rękawiczki jednorazowe	2 pary
11.	Zakraplacz do oczu	1 szt.
12.	Gaza sterylna	3 op.
13.	Naczynie płaskie	1 szt.
14.	Kubek jednorazowy poj. 250 ml	3 szt.

6.1.2.2. Zatrucia konsumenta

Analogicznie jak przestrzeganie okresu prewencji zapobiega zatruciu operatora i osób postronnych drogą kontaktową i gazową, tak przestrzeganie okresu **karencji**^{*1} zapobiega narażeniu **konsumenta** produktu na zatrucie drogą **żołądkową**. Substancja biologicznie czynna środka podlega, w chronionej nią roślinie, przemianom biochemicznym, a na powierzchni tej rośliny – przemianom chemicznym, fotochemicznym, a w szczególnych przypadkach nawet fizycznym procesom wietrzenia. W większości przypadków skutkiem tych przemian jest stopniowy spadek stężenia sbc w jadalnych częściach rośliny, ale bywa i tak, że początkowe produkty metabolizmu sbc w roślinie mogą być bardziej toksyczne niż ona sama. Dlatego stężenie w roślinie sbc i jej metabolitów w kolejnych dniach po zabiegu badane jest doświadczalnie już od wczesnych etapów projektowania preparatu. Zarazem określa się dla danej sbc i jej metabolitów tzw. dopuszczalny poziom pozostałości, uznany za takie stężenie sbc w produkcie spożywczym, które jest nieszkodliwe dla konsumenta. Podana na etykiecie długość okresu karencji to czas od chwili zabiegu chemicznego do chwili gdy stężenie sbc w roślinie jest równe lub niższe od tego poziomu, co oznacza, że dopiero po całkowitym upływie karencji może nastąpić zbiór plonu. Długość karencji musi być zaproponowana przez producenta środka w chwili, gdy występuje on z wnioskiem o jego zarejestrowanie, a następnie informacja ta jest tylko weryfikowana w badaniach rejestracyjnych.

^{*1} **UWAGA:** Słowo „karencja” znane jest tylko w języku polskim, a jego definicja w brzmieniu umieszczanym dotąd na większości polskich etykiet („okres od ostatniego zabiegu do zbioru i spożycia”) budzi szereg niebezpiecznych niejasności. W języku angielskim termin ten określa się jednoznacznie jako „okres przed zbiorem” (*pre-harvest interval*) i nie ma w tej definicji **ani słowa** o terminie spożycia produktu z chronionej plantacji. W ten sposób unika się karygodnego nieporozumienia, polegającego na twierdzeniu jakoby plon można było zbierać wcześniej, a część okresu karencji miała upływać w przechowalni. Definicja na etykietach polskich niestety – pośrednio – sugeruje takie rozwiązanie, mimo iż jest ono z oczywistych względów niedopuszczalne.

6.1.2.2.1. Jak wyznacza się długość okresu karencji? – TDD, ADI, MRL

Wyznaczenie i przestrzeganie okresu karencji zapobiega regularnemu narażaniu konsumenta produktów spożywczych na takie ilości pozostałości sbc pestycydów, do których unieszkodliwiania jego organizm nie byłby zdolny. Dla określenia jak długi powinien być okres od zabiegu chemicznego do zbioru plonu z chronionej plantacji, należy (1) znać tempo metabolizmu (w tym wypadku: rozkładu) konkretnej sbc w badanej roślinie oraz (2) wyznaczyć doświadczalnie taki poziom (stężenie) sbc w częściach jadalnych rośliny, który nie stanowi zagrożenia dla konsumenta* nawet gdy produkt jest spożywany codziennie. Poziom ten nazywamy **maksymalną dopuszczalną pozostałością** i określamy skrótem **MRL** (*Maximum Residue Level*).

* Brak zagrożenia wynika w tym wypadku z założenia o zdolności zdrowego organizmu do metabolizowania i wydalania większości szkodliwych substancji, pod warunkiem że pochłanianie kolejnych dawek nie odbywa się w tempie szybszym niż tempo metabolizmu i wydalania.

Ad. 1. Tempo metabolizmu sbc w roślinie określa się doświadczalnie pobierając próbki części jadalnych chronionej rośliny w kolejnych dniach po zabiegu i oznaczając aktualne stężenie w nich badanej substancji, a następnie charakteryzując tę zależność jako wartość stężenia w funkcji czasu. Znając przebieg funkcji i początkowe stężenie sbc w roślinie w dniu zabiegu, można obliczyć długość czasu niezbędnego do osiągnięcia przez sbc i jej metabolity wartości MRL, która uprawnia do zbioru plonu.

Ad. 2. Dla oceny ryzyka związanego z długotrwałym wpływem danej substancji na organizm konsumenta niezbędne jest przeprowadzenie testów toksykologicznych w żywym organizmie zwierzęcym. Testy toksyczności długoterminowej, trwające 90 dni, przeprowadzane są na psach.

Wyznaczenie TDD

Wynikiem testu jest wyznaczenie tzw. Progowej Dawki Diennej – TDD (*Threshold Daily Dose*), która oznacza dawkę nieszkodliwą dla zwierzęcia na którym przeprowadzono badanie pomimo codziennej ekspozycji (narażenia) na substancję przez cały czas trwania testu. TDD podaje się w miligramach badanej substancji w przeliczeniu na 1 kg masy ciała zwierzęcia testowego ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m.c.}$).

Obliczenie ADI

W oparciu o otrzymany wynik wyznaczana jest (obliczana) wartość Dopuszczalnego Dziennego Pobrania – ADI (*Acceptable Daily Intake*) – która, w odróżnieniu od TDD odnosi się do człowieka. Aby obliczyć ADI, TDD wyznaczone dla odpowiedniego gatunku zwierzęcia dzielone jest przez tzw. współczynnik bezpieczeństwa - SF (*Safety Factor*), którego wielkość waha się w szerokich granicach pomiędzy 10 i 1000 (Rys. 5).

Od ADI do MRL

Podczas wyznaczania poziomu maksymalnej dopuszczalnej pozostałości (MRL) sbc w roślinie bierze się pod uwagę (1) wartość dopuszczalnego dziennego pobrania (ADI) dla danej substancji, oraz (2) przeciętne codzienne spożycie danego produktu, w którym ta substancja może się znajdować w wyniku stosowania zabiegów chemicznych. (3) Wysokość MRL dla konkretnej sbc wynika także najczęściej ze świadomości, że konsument, zjadając codziennie różne produkty, narażony jest równocześnie na pozostałości kilku lub kilkunastu substancji pochodzących z różnych środków ochrony roślin użytych do ochrony plantacji, z których te produkty pochodzą. Dlatego rzadko spotyka się sytuacje, gdy proponowana wartość MRL dla pojedynczej substancji jest tak wysoka, iż umożliwi narażenie na 100% wartości ADI (dopuszczalnego dziennego pobrania) tej substancji w wyniku spożycia ilości produktu uznawanej za statystycznie uśrednioną dla większości konsumentów. Zazwyczaj spożycie typowej ilości produktu naraża konsumenta na pochłonięcie dawki $\leq 10\%$ ADI dla danej substancji.

Wartości ADI dla większości pestycydów są publikowane wspólnie przez WHO (World Health Organisation) i FAO (Food and Agriculture Organisation), natomiast normy wartości MRL są ustalane na poziomie kraju, bądź międzypaństwowych wspólnot ekonomicznych, takich jak Unia Europejska.

TDD – Treshold Daily Dose –
Progowa Dawka Dzienna ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{m.c.}$)



ADI – Acceptable Daily Intake –
Dopuszczalne Dzielne Pobranie
($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{m.c.}$)



$$\text{ADI} = \frac{\text{TDD}}{\text{SF}}$$



$$10 \leq \text{SF} \leq 1000$$

Rys. 5. Schematyczne przedstawienie pochodzenia i zastosowania mierników TDD i ADI.

6.2. Aktywność środków ochrony roślin w roślinie

Każdy środek ochrony roślin można scharakteryzować uwzględniając sposób, w jaki jego sbc zachowuje się w roślinie, przy czym nie chodzi tu o mechanizm jej działania *przeciwko* roślinie, jak w przypadku herbicydów, lecz o przemieszczanie się cząsteczek sbc (lub brak takiego przemieszczania) w jej tkankach. W tym sensie zjawisko to charakteryzują trzy podstawowe pojęcia: działanie **powierzchniowe**, **systemiczne** oraz **wgłębne**. Zdolności różnych sbc do różnego zachowania w tkankach rośliny wynikają z ich właściwości chemicznych, a w konsekwencji – z właściwości fizycznych determinowanych przez budowę chemiczną.

Jak sama nazwa wskazuje, **preparaty działające powierzchniowo** pozostawiają sbc tylko na powierzchni organów chronionej rośliny. Takie zachowanie pestycydu skutkuje jego skutecznością wyłącznie przeciwko patogenowi lub szkodnikowi, który znajduje się na zewnątrz rośliny. O ile w przypadku niektórych szkodników można wyraźnie rozgraniczyć stadia rozwojowe bytujące na powierzchni rośliny od zasiedlających i żerujących w jej wnętrzu i wyznaczyć czas zabiegu tak, aby objął on te pierwsze, zanim kolejne stadia żyjące wewnątrz staną się niedostępne dla preparatu, o tyle dla patogenu jest to już znacznie trudniejsze. W wielu sytuacjach działanie powierzchniowe fungicydów charakteryzuje z tego powodu niedostateczna skuteczność, gdyż część grzybni znajduje się w tkankach wewnętrznych rośliny już w stosunkowo krótkim czasie po infekcji, a patogen, który nawiązał z rośliną kontakt pasożytniczy jest często niewrażliwy na środki działające tylko na jej powierzchni.

Preparaty charakteryzujące się **działaniem systemicznym** (zwanym także układowym) stanowią drugi biegun tego „spektrum” aktywności pestycydu w roślinie. Zawarte w nich sbc mogą być pobierane zarówno przez części części nadziemne, jak i przez korzenie (wnikają także do kiełkujących nasion), o ile preparat zostanie zastosowany doglebowo a sbc znajdzie się w roztworze glebowym. W obu przypadkach „pobieranie” polega na penetracji sbc, czasem wraz ze skomplikowanym kompleksem substancji pomocniczych, poprzez kutykulę, a następnie ściany i błony komórkowe aż do żywej części komórek, tzw. *symplastu*. Ponieważ substancje określane jako systemiczne wnikają również do wiązek przewodzących, dlatego transportowane są

one po całej roślinie niezależnie od miejsca, w którym się z nią zetknęły, a także przemieszczają się do nowo powstających organów. W zabiegach z wykorzystaniem tej grupy środków ochrony roślin nie jest zatem konieczne bardzo dokładne pokrycie rośliny cieczą opryskową, jak w przypadku preparatów działających powierzchniowo (choć i tutaj staranność jest jak najbardziej wskazana). Preparaty systemiczne charakteryzuje dłuższy okres trwałości w roślinie, a zatem wydłużony „czas ochrony” przed patogenem czy szkodnikiem. Po obesznięciu roślin po zabiegu i wchłonięciu przez nie sbc, jest ona także niewrażliwa na zmywanie przez deszcz.

Środki opisywane jako **działające wgłębnie** można wyobrazić sobie jako stojące w połowie drogi pomiędzy dwoma wymienionymi wyżej grupami. Działanie wgłębne oznacza zdolność sbc środka do penetracji kutykuli i ścian komórkowych epidermy i miększu rośliny, czasem przenikanie do symplastu, ale z wyłączeniem wiązek przewodzących. Wyklucza to zatem transport sbc w roślinie na dalsze odległości i pod tym względem stawia tę grupę pestycydów bliżej środków działających powierzchniowo. Zarazem jednak skuteczność fungicydów wykazujących działanie wgłębne jest o klasę wyższa w porównaniu do powierzchniowych. Ponieważ cecha trwałości sbc nie jest nierozłącznie związana z jej przemieszczaniem w roślinie, dlatego środki działające wgłębnie mogą mieć, w konkretnych porównaniach, skuteczność i czas ochrony zbliżony do preparatów działających systemicznie, a zalecanych przeciwko temu samemu agrofagowi.

Na początku lat 90. XX wieku wprowadzono na rynek pestycydów preparaty o działaniu **pozornie systemicznym** (inne używane określenie to: środki *quasi-układowe*). Ta grupa związków (głównie fungicydów) posiada zdolność do przemieszczania i utrzymywania się w powietrzu nad powierzchnią liścia w postaci gazowej fazy, związanej słabymi oddziaływaniami fizycznymi z woskami kutykularnymi rośliny, co czyni ją odporną na zmywanie przez opady. Zarazem substancje biologicznie czynne z tej grupy mogą przenikać do wnętrza organów rośliny poprzez aparaty szparkowe, oddziaływując z patogenem wewnątrz tkanek, choć czynią to wyłącznie międzykomórkowo (nie wnikając do symplastu). Do pewnego stopnia zatem środki pozornie systemiczne łączą zalety preparatów o działaniu powierzchniowym i wgłębny, nie posiadając wad pierwszej z tych grup – wrażliwości na zmywanie.

6. 3. Podstawowe grupy środków ochrony roślin

Kolejne części rozdziału II omawiają najważniejsze grupy chemicznych środków ochrony roślin, z uwzględnieniem wcześniej wymienionych kryteriów podziału i zwięzłym opisem mechanizmów działania.

6.3.1.Fungicydy

Mianem fungicydów określa się środki ochrony roślin służące do zwalczania chorób roślin powodowanych przez organizmy grzybopodobne i grzyby. Preparaty te są stosowane do zaprawiania materiału nasiennego, opryskiwania roślin, dezynfekcji gleby i podłoża oraz, w niewielkim zakresie, do odkażania pomieszczeń oraz ochrony i leczenia ran drzew.

6.3.1.1. Funkcje fungicydów w kontekście rozwoju choroby rośliny i terminu ich stosowania

Z punktu widzenia działania fungicydu na patogen (sprawcę choroby) można mówić o działaniu profilaktycznym (1), interwencyjnym (2) i leczniczym (3). Punktem zwrotnym dla decyzji o zastosowaniu fungicydu z jednej z trzech wymienionych „klas” jest **czas rozpoczęcia infekcji rośliny**, gdyż, mimo iż skojarzenie to nie zawsze jest precyzyjne, skuteczność zabiegu grzybobójczego w różnych fazach rozwoju infekcji (a później – choroby rośliny) wyraźnie zależy od aktywności sbc preparatu w tej roślinie ([patrz 6.2.](#)).

I tak, **działanie zapobiegawcze** jest jedynym, jakie wykazują fungicydy powierzchniowe, o ile zostały zastosowane przed infekcją rośliny przez patogen. Ciecz opryskowa, a po jej wyschnięciu suchy depozyt sbc, pokrywając organy roślinne chroni roślinę-gospodarza przed wniknięciem do jego komórek organów infekcyjnych sprawcy choroby. Dlatego zabieg fungicydowy powinien możliwie dokładnie pokrywać rośliny

cieczą. Trwałość tak powstałej warstwy ochronnej jest w głównej mierze uzależniona od czynników atmosferycznych. Główną rolę odgrywa tutaj deszcz. Szacuje się, że jeśli w przeciągu 4-5 godzin od momentu wykonania zabiegu spadło 20-25 mm deszczu, to zabieg powinien być powtórzony gdyż powłoka fungicydu została całkowicie bądź częściowo zniszczona. Opryskiwania zapobiegawcze środkami działającymi powierzchniowo powinny być więc częściej powtarzane w okresach deszczowych, a rzadziej - gdy nie ma opadów. Opady nie są jednak jedyną przyczyną powstawania „ubytków” w powłoce fungicydu na roślinie - w okresach intensywnego wzrostu rośliny pojawiają się fragmenty liści i innych organów, które nie są pokryte depozytem środka pozostałym po zabiegu, a tym samym są podatne na infekcję.

Od chwili gdy patogen pokonał barierę kutykuli i komórek epidermy, a jego strzępki infekcyjne penetrują do miększu liścia, środki o działaniu powierzchniowym stopniowo przestają być przeciw niemu skuteczne. Niezbędne w tym czasie **działanie interwencyjne** polega na tym, że fungicyd zahamowuje rozwój patogenu oraz niszczy jego struktury w okresie infekcji lub zaraz po jej zakończeniu. Zaliczenie środka do klasy fungicydów interwencyjnych uzależniamy najczęściej od jego zdolności do działania wglębnego lub systemicznego, które umożliwią mu w tym okresie podążanie w tkankach rośliny-gospodarza za rozwijającą się infekcją. Skuteczne działanie fungicydów interwencyjnych można wykorzystać tylko wówczas, gdy okres infekcji trwa odpowiednio długo oraz gdy możemy określić tzw. **okres krytyczny**. Oznacza to w praktyce, że zabieg interwencyjny wykonujemy wówczas gdy są spełnione odpowiednie warunki do zakażenia rośliny przez grzyba - np. gdy przez odpowiednio długi czas panuje odpowiednia temperatura, a wraz z nią występuje odpowiednio długi okres zwilżenia liści oraz dostatecznie wysokie stężenie zarodników w powietrzu. Do stwierdzenia z dużym prawdopodobieństwem czy doszło do infekcji przez konkretny gatunek patogenu, konieczna jest z jednej strony wiedza na temat sprzyjających jej warunków, a z drugiej – narzędzia pomiarowe i informatyczne pozwalające śledzić i rejestrować aktualny przebieg tych warunków, a także skojarzyć uzyskane dane z modelem rozwoju patogenu.

Działanie takich **systemów wspomaganie decyzji o zabiegu chemicznym** jest przedmiotem wielu szczegółowych opracowań. W tym miejscu należy jedynie nadmienić, że wobec mikroskopijnych rozmiarów patogenów roślin najczęściej pierwszym sygnałem choroby, który możemy zarejestrować gołym okiem są dopiero uszkodzenia organów rośliny (odbarwienia, plamy, naloty, nekrozy, inne), tymczasem zauważamy je zdecydowanie zbyt późno, aby mogły służyć jako pierwszy sygnał do wykonania zabiegu chemicznego. Dlatego kluczowym czynnikiem skutecznej ochrony przeciw patogenom jest możliwość prognozowania rozwoju choroby, gdyż najlepsze efekty terapeutyczne przynoszą zabiegi zapobiegawcze, tj. wykonane przed infekcją lub krótko po jej rozpoczęciu, a więc w okresie pozornie bezobjawowym.

Gdy na powierzchni liścia czy łodygi pojawiają się objawy choroby, możemy podejrzewać że pojawiają się tam już zarodniki grzyba i jest to początkowy etap tzw. infekcji wtórnych, prowadzących do rozwoju epidemii na całej plantacji. W tak późnym czasie fungicydy o działaniu zapobiegawczym i interwencyjnym nie są już skuteczne i należy sięgnąć po **preparaty o działaniu leczniczym**, określane także jako fungicydy **wyniszczające**. Działanie fungicydów tej klasy polega na niszczeniu grzybni patogenu oraz wytwarzanych przez nią zarodników. Dzięki temu możliwe jest zapobieganie infekcjom zdrowych roślin na plantacji, a tym samym - powstrzymanie rozwoju epidemii. Nie istnieje reguła, która określałaby działanie systemiczne fungicydu jako warunek niezbędny do zaliczenia go do klasy środków leczniczych; działanie lecznicze wykazuje także wiele fungicydów wglębnych. Niemniej wydaje się, że w klasie fungicydów leczniczych zdolność do działania systemicznego jest zdecydowanie atutem.

6.3.1.2. Klasyfikacja fungicydów według mechanizmów działania sbc

6.3.2. Zoocydy

6.3.2.1. Drogi intoksykacji szkodnika przez zoocydy

Wyróżnia się trzy drogi przedostawania się sbc zoocydów do organizmu szkodnika. Są to: droga **kontaktowa**, **żołądkowa** oraz **oddechowa**. Preparat o działaniu kontaktowym wnika do organizmu szkodnika poprzez jego skórę. Środek wykazujący działanie żołądkowe, po naniesieniu cieczy opryskowej na powierzchnię rośliny, zostanie zjedzony przez szkodnika wraz z tkanką roślinną, jak ma to miejsce w przypadku roślinożernych owadów. W przypadku szkodników takich jak gryzonie, działanie żołądkowe wykazują zatrute przynęty. Natomiast preparat o działaniu gazowym dostaje się do organizmu poprzez jego układ oddechowy – czy będą to przetchlinki owada, czy płuca gryzonia. Niemal w każdym przypadku celem penetracji sbc do organizmu jest układ krwionośny, gdyż to z jego pomocą trucizna dostaje się do właściwych dla siebie tkanek i do obecnych w nich receptorów, których działanie ostatecznie zakłóca, wywołując zaburzenia w organizmie i jego śmierć.

Świadomy dobór preparatu do zwalczania konkretnego gatunku lub grupy szkodników powinien uwzględniać zarówno to, którą z opisanych dróg sbc środka dostaje się do zwalczanego organizmu, jak i biologię tego organizmu i specyfikę jego żerowania. Nie bez znaczenia jest także wiedza o aktywności preparatu w roślinie ([patrz 6.2.](#)), gdyż to od niej zależy, czy dojdzie do kontaktu, czy do rozminięcia się organizmu i wymierzonego przeciw niemu środka chemicznego.