



UNIWERSYTET RZESZOWSKI
WYDZIAŁ BIOLOGICZNO - ROLNICZY

AGNIESZKA JAŻWA

ROZPRAWA DOKTORSKA

STUDIUM

**NAD ZACHOWANIEM SIĘ WYBRANYCH HERBICYDÓW
W ŚRODOWISKU PÓL UPRAWNYCH**

Promotor: dr hab. prof. UR Stanisław Sadło

Praca doktorska wykonana w Zakładzie Ekotoksykologii
Pozawydziałowego Zamiejscowego Instytutu Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych

Rzeszów 2013

Panu Prof. UR dr hab. Stanisławowi Sadto

za opiekę nad całością pracy,

wszechstronną pomoc na każdym jej etapie

i nieustanną życzliwość podczas jej realizacji

składam serdeczne podziękowania.

Agnieszka Jaźwa

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	5
2. CEL I ZAKRES PRACY	31
3. MATERIAŁ I METODY BADAWCZE	32
3.1. Lokalizacja badań i przebieg doświadczeń polowych	32
3.2. Pobieranie oraz przygotowanie próbek laboratoryjnych gleby i warzyw do analizy	48
3.3. Analiza gleby i materiału roślinnego	49
3.3.1. Ekstrakcja pozostałości środków ochrony roślin z gleby i warzyw	51
3.3.2. Oczyszczanie ekstraktów gleby i materiału roślinnego	52
3.3.3. Analiza chromatograficzna pozostałości środków ochrony roślin	52
3.4. Wyznaczanie przebiegu zanikania herbicydów	53
3.5. Szacowanie ryzyka zdrowotnego	53
4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE	56
4.1. Uwagi ogólne	56
4.2. Występowanie pozostałości s. a. preparatów chemicznych stosowanych do odchwaszczania towarowych plantacji warzyw gruntowych	70
4.2.1. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi (<i>Daucus carota</i> L.)	71
4.2.2. Występowanie pozostałości fluorochloridonu w glebie i marchwi (<i>Daucus carota</i> L.)	84
4.2.3. Występowanie pozostałości metrybuzyny w glebie i ziemniakach (<i>Solanum tuberosum</i> L.)	91
4.2.4. Występowanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie i cebuli (<i>Allium cepa</i> L.)	93
4.2.5. Występowanie pozostałości pendimetaliny w glebie, koperku ogrodowym (<i>Anethum graveolens</i> L.) oraz cebuli (<i>Allium cepa</i> L.)	99
4.3. Zachowanie się badanych substancji aktywnych herbicydów w glebach pól uprawnych	106
4.3.1. Zachowanie się linuronu w glebach pól uprawnych	108
4.3.2. Zachowanie się fluorochloridonu w glebach pól uprawnych	111
4.3.3. Zachowanie się metrybuzyny w glebach pól uprawnych	113
4.3.4. Zachowanie się oksyfluorofenu w glebach pól uprawnych	114

4.3.5. Zachowanie się pendimetaliny w glebach pól uprawnych	116
4.4. Formalno-prawny i toksykologiczny aspekt stosowania herbicydów	119
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	125
6. STRESZCZENIE	131
7. SUMMARY	133
8. LITERATURA.....	135

1. WSTĘP

Zachwaszczenie, zależnie od gatunku i odmiany, długości okresu wegetacji, systemu uprawy, terminu siewu lub sadzenia, przebiegu warunków klimatycznych, w różnym stopniu zagraża roślinom uprawnym. Obecność chwastów na plantacjach warzyw może powodować opóźnienie ich wzrostu i terminu dojrzewania, pogorszenie, jakości i wartości biologicznej, utrudnienie zbiorów czy obniżenie plonów. Szczególnie groźne są chwasty w pierwszych tygodniach wegetacji roślin. W przypadku zaniechania odchwaszczania roślin wolno rosnących i słabo zakrywających glebę straty plonów mogą wynosić nawet do 100% [39, 41, 45, 116, 173]. Aby nie dopuścić do tych strat stosuje się środki ochrony roślin zwane herbicydami.

Środki ochrony roślin (ś.o.r.), w tym również herbicydy, w środowisku pól uprawnych ulegają różnym przemianom. Obok przemian w miejscu ich aplikacji mogą one być wymywane do wód gruntowych lub zmywane (ang. *runoff*) z obszarów łąk i pól do wód powierzchniowych, a nawet mogą przemieścić się z wiatrem na sąsiednie pola i w ten sposób dostać się do miejsc, w których nigdy nie były stosowane.

Środki ochrony roślin, wykorzystywane do zwalczania chorób, szkodników, a zwłaszcza chwastów nawet, jeśli zostały wprowadzone na roślinę, w znacznym stopniu trafiają ostatecznie także do gleby i powodują zmiany w biocenozie glebowej, a tym samym wpływają na przebieg procesów biochemicznych. Substancje aktywne ś.o.r. trafiają także na jadalne części rośliny uprawnej a wraz z nimi bezpośrednio do konsumenta lub do żywności przetworzonej, powodując bezpośrednie zagrożenie jego zdrowia [22, 134, 232].

Substancje aktywne (s. a.) środków ochrony roślin w zależności od metabolizmu, toksyczności i okresu pozostawania w organizmie, w bardzo różny sposób mogą działać na organizmy żywe. Po pobraniu ulegają w nich przemianom enzymatycznym, głównie za sprawą oksydaz, do jednego lub kilku metabolitów polarnych, mogących wykazywać toksyczne i chemiczne cechy inne niż związek macierzysty. Przechodząc przez kolejne ogniwa łańcucha pokarmowego sprawiają, że skutki ich biokoncentracji najdotkliwiej odczuwane są u drapieżników szczytowych np. u mew (*Larus*) czy sokoła wędrownego (*Falco peregrinus*) [1, 77, 241].

Również ludzie narażeni są na kontakt ze środkami ochrony roślin m.in. poprzez żywność, wodę, powietrze a nawet pył glebowy. W grupie konsumentów najbardziej wrażliwych na zanieczyszczenia występujące w żywności czy wodzie znajdują się dzieci poniżej 10. roku życia oraz dzieci nienarodzone. Kontakt w okresie prenatalnym oraz we wczesnym dzieciństwie z substancjami aktywnymi środków ochrony roślin może mieć negatywny wpływ na prawidłowy rozwój mózgu i innych organów, a także może powodować zakłócenia w prawidłowym funkcjonowaniu układów hormonalnego i immunologicznego. Dodatkowo może zwiększać ryzyko rozwoju raka i prowadzić do obniżonej płodności w dorosłym życiu [49, 79, 104, 114, 115, 208].

W związku z powyższym Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (Dz.U.07.119.817) ustala Najwyższe Dopuszczalne Poziomy (NDP) pozostałości chemicznych środków ochrony roślin w środkach spożywczych przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci na poziomie 0,01 mg/kg [180]. Taki rygorystyczne standardy stwarzają duże problemy w pozyskiwaniu surowców do produkcji tej specjalnej żywności, zwłaszcza tych, które stanowią znaczącą część produktu, dlatego też, tak ważne jest pogłębianie naszej wiedzy na temat przyczyn występowania pozostałości środków ochrony roślin w uprawach warzywnych.

Zgodnie z Ustawą z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin (Dz. U. z 2008 r. Nr 133, poz. 849), środki ochrony roślin (ś.o.r.), są to substancje aktywne (s. a.) lub preparaty zawierające jedną lub więcej substancji aktywnych, w postaci dostarczonej użytkownikowi, przeznaczone do:

- ochrony roślin, produktów roślinnych lub przedmiotów przed organizmami szkodliwymi lub zapobieganiu występowania tych organizmów,
- wpływania na procesy życiowe roślin w inny sposób niż składnik pokarmowy, w tym regulator wzrostu,
- zabezpieczenia produktów roślinnych, jeżeli te substancje lub preparaty nie są objęte odrębnymi przepisami,
- niszczenia niepożądanych roślin,
- niszczenia części roślin, hamowania, lub zapobiegania niepożądanemu wzrostowi roślin [218].

W nazewnictwie międzynarodowym dla wszystkich środków ochrony roślin przyjęła się ogólna nazwa pestycydy (ang. *pesticides*). Termin środki ochrony roślin jest natomiast pojęciem węższym, ponieważ dotyczy tylko produkcji roślinnej.

Zgodnie z zastosowaniem, ś.o.r. dzielą się na:

- zoocydy – środki do zwalczania szkodników roślin uprawnych,
- **herbicydy – środki chwastobójcze,**
- fungicydy – środki grzybobójcze i grzybostatyczne,
- bakteriocydy – środki bakteriobójcze,
- regulatory wzrostu – środki stymulujące lub hamujące procesy życiowe roślin [15, 16, 22, 26].

Jednym z warunków uzyskiwania wysokich, i dobrej, jakości plonów roślin warzywnych jest umożliwienie im wzrostu w środowisku wolnym od chwastów, co osiąga się głównie poprzez stosowanie środków chwastobójczych, czyli herbicydów.

Przez pojęcie chwast rozumiemy każdą roślinę, której obecność na plantacji roślin uprawnych jest niepożądana. Chwasty, konkurują z roślinami uprawnymi o miejsce, światło, wodę i składniki pokarmowe [36, 199]. Stanowią, zatem jeden z najważniejszych problemów rolnika, bowiem ich nadmiar wpływa szkodliwie na ilość i jakość plonów.

Ocenia się, że w Polsce uprawom zagraża około 300 gatunków chwastów, czego konsekwencją są straty w plonach rzędu 20–90%. W tym kontekście oczywista staje się potrzeba stosowania określonych substancji, które przeciwdziałają tym niekorzystnym zjawiskom [15, 45, 174].

Herbicydy (łac. *herb*–zioło, chwast, *caedeo*–zabijać) stanowią największą grupę (około 50%) środków ochrony roślin stosowanych w Polsce. Według amerykańskiego towarzystwa naukowego do badań nad chwastami i ich zwalczaniem (*Weed Science Society of America*; WSSA), herbicydem nazywa się „każdą substancję chemiczną lub żywą kulturę organizmów wykorzystywaną do niszczenia chwastów lub ograniczania ich wzrostu i rozwoju” [45, 231].

Herbicydy są środkami chemicznymi stosowanymi w uprawach zbóż, warzyw i owoców do selektywnego zwalczania chwastów. Mogą być aplikowane dogłębowo lub bezpośrednio na rośliny, owoce i warzywa jeszcze rosnące lub po ich zebraniu. Ich stosowanie stanowi uzupełnienie mechanicznych zabiegów pielęgnacyjnych [125]. Produkowane są na skalę przemysłową a ich ilość, asortyment i możliwości zastosowania stale wzrastają. Według danych z października 2007 r. w Polsce oficjalną

autoryzację posiadało 87 różnych substancji, znajdujących się w 265 preparatach handlowych, a obecnie (według danych ze stycznia 2013) w Polsce, oficjalną autoryzację posiada 84 różnych s. a. znajdujących się w 463 preparatach handlowych [84, 168, 170].

Stosowanie herbicydów uważane jest za najbardziej efektywny sposób odchwaszczania pól uprawnych. Zastosowane prawidłowo, niszczą 80–90% chwastów wrażliwych. Pozostałe przy życiu chwasty są zwykle mało żywotne i najczęściej nie wydają nasion, a tym samym stają się już niegroźne dla produkcji roślinnej. W rezultacie pola nie ulegają zachwaszczeniu, co ma bardzo duże znaczenie dla roślin następnych, a zwłaszcza warzyw i okopowych [36].

W wielu przypadkach nie można skutecznie zniszczyć chwastów przy pomocy zabiegów uprawowych. Często koszty związane ze stosowaniem szeregu niezbędnych uprawek dla zniszczenia chwastów są znacznie wyższe od nakładów poniesionych na zakup i aplikację herbicydów. Brak siły roboczej do wykonania prac pielęgnacyjnych można łatwo zastąpić odpowiednim herbicydem. Z tych względów herbicydy znajdują coraz to szersze zastosowanie w ochronie roślin uprawnych i są uważane za jeden z podstawowych elementów unowocześniania technologii uprawy [7, 22, 27, 33, 99, 153]. Ważną zaletą chemicznego odchwaszczania chwastów jest możliwość wykonania zabiegu na dużej powierzchni w krótkim czasie. Wielu specjalistów zwraca uwagę na to, że metoda chemiczna jest mniej energochłonna w porównaniu do zabiegów mechanicznych, dodatkowo umożliwia ograniczenie a nawet zaniechanie zabiegów uprawowych, co ma niebagatelne znaczenie zwłaszcza w rejonach o deficycie wody i zagrożonych erozją gleby [153].

Herbicydy, obok niewątpliwych zalet, posiadają również wiele cech ujemnych. Niemal każdy herbicyd, nawet w zalecanej dawce, wpływa ujemnie, na rośliny uprawne. Niektóre rośliny pobierają ich substancje aktywne z gleby, tak jak to miało miejsce np. w przypadku insektycydów i marchwi, która gromadziła w ten sposób znaczne ilości DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)etan) czy HCH (1, 2, 3, 4, 5, 6-heksachlorocykloheksan, czyli tzw. lindan) [134]. Stosowanie środków chwastobójczych wpływa na zmiany substancji białkowych w roślinach (na syntezę białek czy ogólną ich ilość), stężenie aminokwasów i syntezę węglowodanów [36]. Herbicydy mogą również wpływać na zawartość składników mineralnych (np. powodują obniżenie zawartości wapnia i żelaza w ziarnie pszenicy), jak i skład witamin, co z kolei ujemnie wpływa na wartość produktów otrzymywanych z plantacji,

na których stosowano te środki [36, 232]. Wadą niektórych herbicydów jest również stosunkowo długi okres zalegania w glebie. W przypadku, gdy środek cechuje się dużą mobilnością w środowisku glebowym, jego stosowanie może doprowadzić do zanieczyszczenia wód gruntowych. Właściwości takie mają tylko niektóre środki jak na przykład: chlopyralid, chlorosulfuron, dikamba czy fluroksypyr [153]. Herbicydy o długim okresie zalegania ograniczają swobodne stosowanie roślin w zmianowaniu, poza tym naruszają równowagę biologiczną gleb w wyniku, czego okresowo mogą zanikać mikroorganizmy pożyteczne dla żyzności gleby, a intensywniej rozwijać się patogeny roślin [22, 31, 32, 153].

Herbicydy stosuje się zarówno doglebowo, jak i nalistnie. W wypadku herbicydów stosowanych doglebowo, ze względu na sposób stosowania, cała dawka pozostaje na powierzchni gleby lub zostaje do niej wprowadzona przez człowieka (inkorporacja mechaniczna, nawadnianie), wymyta przez opady naturalne lub przedostaje się głębiej samoczynnie na drodze dyfuzji. Również herbicydy stosowane nalistnie, jeżeli nie wejdą w kontakt z chwastami czy roślinami uprawnymi, w znacznej części docierają do powierzchni gleby [99, 153, 199, 240].

Herbicydy przy prawidłowym stosowaniu nie należą do substancji trwale zanieczyszczających glebę. Każdy herbicyd, który wejdzie w kontakt z glebą, ulega różnorodnym procesom fizycznym, chemicznym, które w ostateczności decydują o jego dostępności dla chwastów, dynamice rozkładu i poziomie pozostałości w glebie, a także o oddziaływaniu na środowisko [153, 220, 228, 240].

Do najważniejszych procesów fizycznych, jakim ulegają herbicydy w glebie należą: adsorpcja na powierzchni cząstek glebowych, ulatnianie się do atmosfery, przemieszczanie się w wyniku erozji wodnej i wietrznej gleby oraz przemieszczanie się z wodą w głąb gleby.

Adsorpcja herbicydów jest procesem, decydującym o aktywności i dalszych przemianach. Polega ona na mniej lub bardziej trwałym wiązaniu i zatrzymywaniu niektórych substancji chemicznych na powierzchni ciał stałych. Adsorpcja ta ma charakter odwracalny i w zależności od pojemności sorpcyjnej gleby, jej wilgotności, temperatury oraz pH, zaadsorbowany herbicyd może ulec desorpcji do środowiska glebowego, wchodząc w stan równowagi pomiędzy koloidami glebowymi a roztworem glebowym. Desorpcja jest tym silniejsza im gleba ma mniejszą pojemność sorpcyjną (zwłaszcza na glebach lżejszych, o małej zawartości próchnicy), jest bardziej wilgotna i cieplejsza, posiada wyższe pH, a herbicyd znajduje się w stanie niezdysocjowanym.

W wypadku herbicydów, których część aktywna występuje w formie kationu (np. parakwat czy dikwat) następuje ich silne łączenie się z ujemnie naładowanymi koloidami i w rezultacie, związki takie nie wykazują dalszej aktywności herbicydowej. Natomiast aniony (np. jony fenoksy kwasów) ze względu na ujemnie naładowany kompleks sorpcyjny gleby, nie są sorbowane przez glebę i w związku z tym, łatwo się w niej przemieszczają z wodą gruntową [15, 16, 143, 153, 240]. W wyniku procesu adsorpcji następuje częściowe lub całkowite unieruchomienie niektórych herbicydów (np. s-triazyn) w glebie i ograniczenie ich dostępności dla roślin uprawnych.

Inne ważne przemiany, którym herbicydy ulegają w glebie, związane są z ich przemieszczaniem się z wodą gruntową, glebą erodowaną przez wiatr i wodę oraz z ulatnianiem się ich do atmosfery. Skutkiem tych procesów może być ograniczenie dostępności herbicydu w miejscu jego pobierania, nierównomierne rozmieszczenie w profilu glebowym, przeniesienie herbicydu na uprawy sąsiednie oraz skażenie wód i terenów położonych nawet w znacznej odległości od miejsca aplikacji [240].

Herbicydy w glebie przemieszczają się na skutek dyfuzji oraz przepływu masowego, związanego z ruchem wody w glebie (wmywanie herbicydu w głąb gleby oraz jego zmywanie z gleby). Ilość herbicydu, która przemieszcza się z wodą zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to: rozpuszczalność w wodzie, skład mechaniczny i przepuszczalność gleby, współczynnik podziału gleba/woda określany także mianem współczynnika sorpcji glebowej (K_{oc}) [153], czas zalegania w glebie, związany z szybkością mikrobiologicznego czy chemicznego rozkładu, oraz ilość wody przesiąkającej (wielkość opadów oraz ilość wody stosowanej do nawodnień powierzchniowych itp.) [240]. Herbicydy dobrze rozpuszczalne w wodzie, o niskim współczynniku sorpcji (K_{oc}) łatwiej przedostają się do głębszych warstw gleby niż herbicydy silnie wiązane przez koloidy glebowe. Z drugiej strony dobrze rozpuszczalne w wodzie są z reguły bardziej podatne na rozkład mikrobiologiczny, dlatego mogą one krótko zalegać w glebie i nie podlegać wmywaniu w dużych ilościach. Ze wzrostem tempa przemieszczania herbicydu w głąb gleby, zwłaszcza poniżej poziomu warstwy próchnicznej, spowolnieniu ulega jego proces rozkładu, gdyż ilość mikroorganizmów oraz ich aktywność wyraźnie maleją. Przyjmuje się na ogół, że mobilność herbicydów w glebie jest niewielka i nie przekracza w ciągu roku 1–2 m w poziomie i 20–60 cm w pionie [7, 14, 15, 22, 240].

Ulatnianie się jest procesem fizycznym, w wyniku, którego substancje przechodzą ze stanu stałego lub ciekłego w stan gazowy. W pierwszym przypadku

ulatnianie nazywane jest sublimacją, w drugim zaś parowaniem. Proces ulatniania się niektórych herbicydów stosowanych dogłębowo, a zwłaszcza inkorporowanych z glebą, może mieć czasami działanie korzystne, gdyż sprzyja jego lepszemu przemieszczaniu się w glebie i dotarciu substancji aktywnej do chwastów (np. kiełkujących nasion). Herbicydy ulatniają się wyjątkowo szybko z gleb wilgotnych, w których woda konkuruje z herbicydem o miejsce adsorpcji. Zjawisko to nasila się wraz ze wzrostem temperatury gleby i otaczającego powietrza, a także prędkości wiatru nad powierzchnią gleby [240].

Wiele terenów użytkowanych rolniczo podlega ustawicznie lub okresowo, procesom erozji wodnej i wietrznej. Na erozję wodną, a zwłaszcza spływ powierzchniowy, szczególnie podatne są gleby na polach pofałdowanych, o dużym kącie nachylenia, natomiast erozja wietrzna zachodzi także na terenach płaskich. Na erozję wietrzną natomiast podatne są gleby niepokryte roślinnością, o dużym stopniu rozdrobnienia (drobnoziarniste) i z dużą zawartością cząstek organicznych [240]. Przemieszczanie się herbicydów znajdujących się na powierzchni gleby z erodującą wodą lub z wiatrem, może zachodzić na różną odległość, od kilku lub kilkunastu centymetrów nawet do kilku, a nawet kilkunastu kilometrów od miejsca aplikacji [14, 153].

Spośród najczęściej spotykanych przemian chemicznych, którym ulegają herbicydy w glebie, lub na jej powierzchni, można wymienić m.in: rozkład fotochemiczny (fotolizę), reakcję redoks, hydrolizę [240]. W wyniku tych przemian herbicydy po dostaniu się do gleby ulegają unieruchomieniu lub przemieszczeniu a przechodząc w formy nietoksyczne, zanikają w środowisku.

Rozkład fotochemiczny jest procesem przemiany chemicznej związków pod wpływem światła, zwłaszcza promieniowania ultrafioletowego (UV). Natężenie promieniowania docierającego do powierzchni Ziemi zależy od wielu czynników, takich jak: pora roku, pora dnia, szerokość geograficzna, wysokość nad poziomem morza, gęstość powietrza, zachmurzenie czy wielkość dziury ozonowej [103, 182]. Mechanizm tego zjawiska nie jest dobrze poznany, przypuszcza się jednak, że promieniowanie w górnej granicy długości fal UV (bliskiej 400 nm) bezpośrednio narusza integralność wiązań chemicznych niektórych herbicydów, co prowadzi do istotnych przekształceń cząsteczek, utraty aktywności herbicydowej oraz ułatwia dalszy rozkład cząsteczki innymi drogami (czysto chemiczną lub biologiczną) [240].

Do herbicydów najbardziej narażonych na szybką degradację na świetle należą preparaty z grupy tiokarbaminianów (np. dipropyltiokarbaminian S-etylu, czyli

EPTC), czy trialat (diizopropylotiokarbaminian S-2,3,3-trichloroallilu), w mniejszym stopniu kwasy fenoksyoctowe (np. kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy, czyli 2,4-D), czy kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy), czyli MCPA, pochodne kwasu benzooesowego (np. dikamba), niektóre herbicydy mocznikowe (np. nie stosowany obecnie monuron) i inne.

Do reakcji chemicznych, zachodzących znacznie częściej w glebie niż w organizmach żywych, należą reakcje redukcji. Występują one w podmokłych glebach i środowisku wodnym, w których łatwo o warunki beztlenowe. W takich też warunkach powstają np. nitrozoaminy.

Hydroliza chemiczna jest jednym z najważniejszych procesów dekompozycji, jakim podlega wiele herbicydów w środowisku glebowym. Ma ona znaczenie w procesie zanikania pochodnych kwasów fenoksykarboksylowych (estrów), karbaminianów (estrów) i tiokarbaminianów (estrów), herbicydów sulfonylomocznikowych, s-triazynowych i mocznikowych. Hydroliza herbicydów może być także procesem biotycznym, katalizowanym enzymatycznie w roślinach i mikroorganizmach [153, 240].

W procesie degradacji herbicydów w glebie oprócz wyżej omówionych czynników fizycznych i chemicznych, biorą również udział czynniki biologiczne.

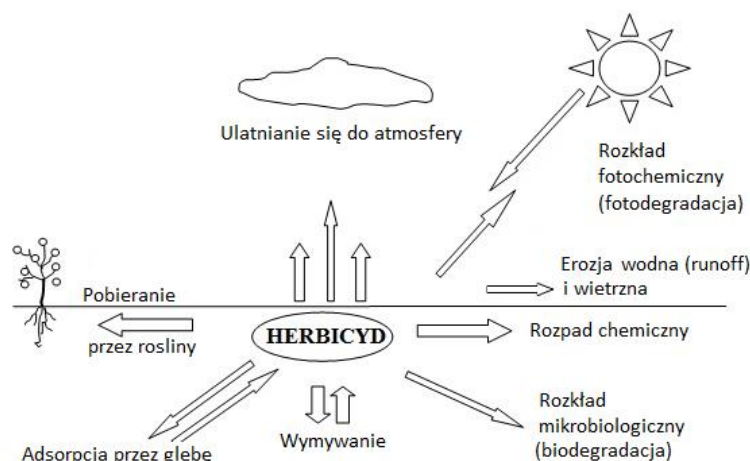
Gleba, a ściślej jej wierzchnia warstwa próchniczna (do 25–35 cm), jest doskonałym i najważniejszym środowiskiem sprzyjającym biologicznemu rozkładowi (biodegradacji) herbicydów. Mikroorganizmy glebowe (bakterie, grzyby, glony, sinice, pierwotniaki i inne) spełniają bardzo ważną rolę biorąc udział w procesach glebotwórczych, ale również odgrywają znaczącą rolę w degradacji różnego rodzaju zanieczyszczeń m.in. środków ochrony roślin, przez co przyczyniają się do utrzymania odpowiedniej jakości gleby [23, 31, 32, 101, 241]. Do mikroorganizmów odznaczających się największą aktywnością w degradacji herbicydów należą m.in. bakterie z rodzaju *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, promieniowce z rodzaju *Nocardia*, *Streptomyces* oraz grzyby z rodzajów: *Penicillium*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Trichoderma* [23, 158, 182]. Ten kompleks biologiczny, zdolny do uruchamiania różnorodnych procesów enzymatycznych, wykorzystuje dużą liczbę związków organicznych (w tym herbicydów), jako źródła energii, doprowadza je poprzez różnego rodzaju reakcje enzymatyczne do stopniowej mineralizacji. Procesy enzymatycznego rozkładu herbicydów mogą zachodzić zarówno w mikroorganizmach glebowych (procesy wewnętrzne), jak i w środowisku glebowym,

do którego niektóre enzymy są uwalniane (procesy zewnętrzne). Całkowita mineralizacja herbicydów do ditlenku węgla, wody i innych prostych związków nieorganicznych wymaga najczęściej współdziałania kilku gatunków mikroorganizmów [15, 133, 182, 190].

Początkowy etap rozkładu niektórych herbicydów do form nieaktywnych powodowany jest zwykle przez specyficzny gatunek czy grupę mikroorganizmów. Krótco po zastosowaniu herbicydu (do kilku lub kilkunastu dni) jego rozkład jest stosunkowo wolny, co wynika ze stopniowego namnażania się specyficznej mikroflory i jej adaptacji do enzymatycznego rozkładu herbicydu w celu pozyskania energii. Okres ten nazywany jest okresem adaptacyjnym lub okresem spowolnionego rozkładu herbicydu. Dalszy rozkład herbicydu przebiega szybciej i jest to tzw. okres szybkiego rozkładu. Długość tego okresu jest zmienna i zależy od rodzaju herbicydu (budowy chemicznej), jego dostępności dla mikroorganizmów oraz od warunków siedliskowych [240].

W Instytucie Warzywnictwa w Skierniewicach przebadano wpływ na mikroflorę glebową takich herbicydów, jak: Betanal 160 EC (s. a.: fenmedifam), Devrinol 450 SC (s. a.: napropamid), Command 480 EC (s. a.: chlomazon), Dual 960 EC (s. a.: S-metolachlor), Stomp 330 EC (s. a.: pendimetalina) [53, 54, 55, 56, 63]. W doświadczeniach polowych badano wpływ dawek zalecanych, natomiast w doświadczeniach laboratoryjnych wpływ dawek podwójnych. W przypadku preparatu Stomp 330 EC obserwowano tylko niewielkie obniżenie liczebności bakterii nitryfikacyjnych i denitryfikacyjnych w początkowym okresie po zastosowaniu preparatu. Stwierdzono, że badane herbicydy w zalecanych dawkach nie powodują zmian w ogólnej liczbie bakterii, promieniowców, grzybów, mikroorganizmów celulolitycznych, nitryfikatorów i denitryfikatorów [41]. Stwierdzono również, że trifluralina i metrybuzyna, gdy są stosowane w dawkach 5–10 razy wyższych od zalecanych, hamują rozwój bakterii brodawkowych występujących na korzeniach soi [41].

Jak więc można zauważyć, proces zanikania substancji aktywnych preparatów chwastobójczych w glebie jest zróżnicowany (Rys. 1) i oprócz wyżej wymienionych i omówionych czynników zależy również od czynników klimatycznych i glebowych.



Rys. 1. Kierunki przemian herbicydów (wyk. A. Jaźwa) [modyfikacja wg 80]

Czynniki klimatyczne i glebowe z jednej strony bezpośrednio wpływają na ilość pobranych przez chwasty substancji aktywnych herbicydów oraz tempo ich przemieszczania, z drugiej zaś oddziałują na czynniki decydujące o podatności samych chwastów na te procesy — kiełkowanie, właściwości kutikuli, tempo wzrostu siewek i tempo zachodzących w nich procesów fizjologicznych [240]. Do najważniejszych czynników klimatycznych należą: światło, temperatura oraz opady [199].

Światło jest niezbędne do funkcjonowania wielu herbicydów — wzrost jego intensywności sprzyja działaniu większości herbicydów hamujących nie tylko fotosyntezę (metrybuzyna, linuron), ale również herbicydów fotoaktywnych — z grupy inhibitorów oksydazy protoporfirynowej (oksyfluorofen) i innych. Wpływa również na czynniki, od których uzależnione jest pobieranie herbicydów — na wzrost i morfologię chwastów [240].

Temperatura powietrza z kolei wpływa na aktywność herbicydów, która bywa zwykle większa w wyższej temperaturze. Wyższa temperatura zwiększa i przyspiesza pobieranie większości herbicydów przez liście lub korzenie oraz przyspiesza ich przemieszczanie się do miejsca działania w roślinie [15, 16, 39, 133, 209]. Jednocześnie krople cieczy użytkowej w tych warunkach zbyt szybko wysychają, co może ograniczyć absorpcję herbicydu oraz zwiększyć wrażliwość roślin uprawnych, szczególnie na herbicydy stosowane po ich wzejściu np. Basagran 600 SL (s. a.: bentazon) stosowany na plantacji grochu w temperaturze powyżej 22°C może uszkodzić tą roślinę, podobne skutki na plantacji marchwi i pietruszki wywołuje Gasagard 50 WP (s. a.: prometryna)

oraz Afalon Dyspersyjny 450 SC (s. a.: linuronu) [41, 51, 57]. Z tego też względu dla większości herbicydów optymalna dla chwastobójczego działania temperatura powietrza waha się w granicach od 10 do 25°C, a więc w zakresie, w którym tempo procesów fizjologicznych zachodzących w chwastach utrzymuje się na stosunkowo wysokim poziomie [15, 153].

Znaczenie temperatury powietrza dla efektów działania herbicydów dolistnych jest jeszcze bardziej oczywiste, jeżeli uwzględni się jednocześnie wilgotność powietrza. Te dwa czynniki warunkują, bowiem w dużym stopniu możliwości penetracji herbicydu przez kutikulę. Rośliny rosnące w warunkach wysokich temperatur i niskiej wilgotności tworzą grubsza warstwę słabo uwodnionej kutikuli, co utrudnia przenikanie herbicydu do tkanek. Gdy rośliny są poddane stresowi suszy, to kanaliki hydrofilowej części kutikuli wypełniają się powietrzem, które stanowi swoistą barierę dla przenikania wody i rozpuszczonej w niej substancji aktywnej herbicydu. Przeciwnie, wysoka wilgotność powietrza zmniejsza stres wodny roślin, wydłuża okres wysychania kropli cieczy użytkowej na powierzchni liści i jest bodźcem do otwarcia aparatów szparkowych, które mogą być dodatkowymi drogami wnikania substancji aktywnej [15, 22, 97, 102, 153, 240].

W wypadku herbicydów stosowanych doglebowo temperatura gleby powyżej minimalnej dla kiełkowania, aktywuje kiełkowanie, a tym samym zwiększa podatność chwastów na zastosowane herbicydy. Również tempo pobierania i transportu tego rodzaju herbicydów do wyższych partii roślin wzrasta ze wzrostem temperatury. Jest to między innymi spowodowane szybszą transpiracją i szybszym pobieraniem wody przez chwasty. Z drugiej strony wysoka temperatura gleby w połączeniu z optymalną jej wilgotnością przyspiesza tempo procesów degradacji mikrobiologicznej herbicydów, co skraca okres ich działania [22, 45, 101, 153, 240].

Okresowe temperatury ujemne (przymrozki) po zastosowaniu większości herbicydów nalistnych nie mają istotnego znaczenia dla ich działania chwastobójczego. Jedynie silniejsze mrozy powodujące uszkodzenia tkanek roślin mogą ograniczyć skuteczność chwastobójczą większości herbicydów systemicznych, stosowanych dolistnie. W praktyce okresowe spadki temperatury powietrza mają zdecydowanie większe znaczenie dla zachowania selektywności herbicydów w stosunku do roślin uprawnych [240]. Niektóre herbicydy doglebowe w okresie przedłużających się chłódów działają niedostatecznie, gdyż ulegają rozkładowi, wskutek czego po podniesieniu się temperatury do optymalnej dla kiełkowania i wschodów chwastów ilość herbicydów

w glebie może być niewystarczająca, aby skutecznie je zniszczyć. Niska temperatura może sprzyjać adsorpcji herbicydów przez glebę, co zapobiega przemieszczaniu się ich do głębszych warstw, wzrost zaś temperatury może być przyczyną desorpcji, w wyniku, której stają się one dostępne dla roślin i działają chwastobójczo [41].

Wilgotność powietrza jest czynnikiem silnie wpływającym na działanie herbicydów głównie dolistnych, gdyż modyfikuje ich pobieranie przez części nadziemne chwastów [15, 240]. Niska wilgotność powietrza powoduje zwiększenie grubości kutikuli, przyspiesza rozwój systemu korzeniowego oraz starzenie się chwastów, co jest niekorzystne dla skuteczności herbicydów [15, 16]. Przy długo utrzymującej się suszy powietrznej przed, w czasie oraz po zastosowaniu herbicydu bez dodatku odpowiedniego adiuwantu, jego skuteczność może być znacznie obniżona. Dodatek adiuwantów do cieczy użytkowej może rekompensować zmniejszoną dawkę substancji aktywnej, dzięki poprawie procesów retencji oraz absorpcji substancji aktywnej przez roślinę [98]. Przy niskiej wilgotności dochodzi również do dużych strat herbicydu w czasie aplikacji (całkowite wyparowywanie najdrobniejszych kropeł jeszcze przed osiągnięciem celu) lub po zatrzymaniu się na chwastach (szybkie wyparowywanie wody z zatrzymanych kropeł i krystalizacja herbicydu) [240]. Wyższa wilgotność powietrza sprzyja zaś wnikaniu herbicydu dolistnego do tkanek roślin, a tym samym zwiększa efekt chwastobójczy. Jest to spowodowane wolniejszym wysychaniem kropeł roztworu preparatu znajdujących się na powierzchni liści i słabo wykształconą w warunkach wysokiej wilgotności tkanką okrywającą [153, 199, 204].

Reakcja herbicydów na wilgotność gleby jest zróżnicowana. Poszczególne herbicydy różnią się tempem wnikania do roślin, a co za tym idzie wymagają różnego czasu bez opadu deszczu po ich zastosowaniu, by ich działanie było skuteczne. Opady mogą silnie wpłynąć na skuteczność chwastobójczą herbicydów stosowanych dolistnie. Miernikiem tych oddziaływań jest ich intensywność i czas wystąpienia po aplikacji. Wiele badań wskazuje, że niewielkie opady (poniżej 1 mm), zwłaszcza w formie mżawki, które wystąpią bezpośrednio po zastosowaniu herbicydu, w zasadzie nie wpływają na ich działanie, a czasami mogą nawet zwiększyć skuteczność chwastobójczą [15, 153, 240]. Bardziej obfity deszcz bezpośrednio po zabiegu może jednak zmyć herbicyd i jeżeli substancja aktywna działa tylko dolistnie, to może całkowicie stracić swoje chwastobójcze działanie. Czas, przez który herbicydy powinny utrzymywać się na liściach chwastów, aby ich pobranie w danych warunkach było możliwie wysokie, zależy od chemizmu herbicydu tj. jego substancji aktywnej, rodzaju formułacji oraz od

właściwości cieczy użytkowej, zwłaszcza obecności w niej adiuwantów [37, 153, 209, 240]. Herbicydy, których substancją aktywną jest linuron (np. Afalon Dyspersyjny 450 SC), powinny być stosowane po wschodach, co najmniej 4–5 godzin przed spodziewanym deszczem [51], natomiast oksyfluorofen (np. Galigan 240 EC, Goal 240 EC) stosowany nalistnie działa skutecznie nawet wtedy, gdy deszcz zacznie padać po około 1–2 godzinach od zabiegu [58]. Pendimetalina (Stomp 330 EC) użyta na przesuszoną glebę, może działać słabo lub jej działanie będzie opóźnione do czasu pierwszego opadu deszczu, a w tym czasie odporniejsze na suszę gatunki zdążą zachwacić pole [41, 63].

Na ogół w glebie wilgotnej herbicydy działają skuteczniej. Tłumaczy się to między innymi tym, że koloidy glebowe wiążą silniej cząsteczki wody niż herbicydu. W miarę wzrostu wilgotności gleby powiększa się ilość wody związanej przez koloidy glebowe, co powoduje desorpcję herbicydu i zwiększenie jego aktywności [41, 240]. Potwierdzeniem tego mogą być badania laboratoryjne przeprowadzone przez Kucharskiego i Sadowskiego (2006), których celem było zbadanie wpływu wilgotności na tempo rozkładu w glebie fluazifopu, etofumesatu i chlopyralidu. Stwierdzili oni, że najszybszy rozkład następuje przy najwyższym uwilgotnieniu gleby wynoszącym 90% maksymalnej pojemności wodnej (mpw), i dla fluazifopu, etofumesatu i chlopyralidu wynosi odpowiednio 17., 24. i 19. dni. Przy uwilgoceniu gleby wynoszącym 60% mpw okres ten wynosił odpowiednio 29., 49. i 36. dni, natomiast dla gleby z 20% uwilgoceniem było to 54., 80. i 61. dni [107].

W glebie suchej ilość związanych cząsteczek wody jest stosunkowo mała, wskutek czego znaczna część herbicydu jest związana przez koloidy. Susza opóźnia zarówno rozkład herbicydu przez mikroorganizmy, jak i rozkład niebiologiczny, a także pobieranie herbicydu przez chwasty. Jeżeli zatem pierwsze opady wystąpią dopiero w fazie wschodów rośliny uprawnej, to jej liścienie, przebijające się przez warstwę zawierającą duże ilości herbicydu, ulegną uszkodzeniu [240]. W czasie suszy ulegają zmianie różne właściwości biologiczne chwastów, gdyż chwasty znajdujące się w stanie stresu wodnego charakteryzują się słabym tempem wzrostu, silnie wykształconą kutikulą i znacznie ograniczonym tempem procesów fizjologicznych. Dynamika wzrostu bywa osłabiona, niektóre gatunki, zwłaszcza o większych wymaganiach wodnych, wytwarzają mniejszą masę [41, 240].

Wielu badaczy wykazało również, że pH gleby, zawartość materii organicznej, dawka i czas stosowania ś.o.r., mają duży wpływ na szybkości degradacji większości tych środków w glebie [3, 4, 12, 24, 100, 108, 111, 130, 131, 194, 195].

Orientacyjny czas zalegania s. a. herbicydów w glebie wyrażany jest, jako okres połowicznej przemiany ($t_{1/2}$) albo DT₅₀ (ang. *Disappearance Time*). Wartości te wyrażają okres czasu (w dniach, miesiącach, latach), po którym początkowa ich zawartość w glebie zmniejszy się o połowę. Im mniejsza jest ta wartość, tym krócej herbicyd zalega w glebie [89, 147]. Orientacyjny czas zalegania w glebie dla badanej grupy substancji zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych substancji ze względu na okres zalegania w glebie [22]

Nazwa	Okres zalegania w glebie [dni]	Charakter
Linuron	30–100	umiarkowany
Fluorochloridon	30–100	umiarkowany
Metrybuzyna	>100	trwały
Oksyfluorofen	30–100	umiarkowany
Pendimetalina	>100	trwały

Związki chemiczne, których okres połowicznej przemiany nie przekracza 30 dni zaliczane są do nietrwałych, jeśli okres ten mieści się w przedziale od 30 do 100 dni zaliczane są do związków o średnim okresie zalegania, natomiast, jeśli okres ten przekracza 100 dni są to tzw. związki długo zalegające.

Każdy herbicyd, aby był skuteczny, musi wejść w kontakt z chwastami przez czas niezbędny do pobrania (absorpcji) odpowiedniej ilości jego substancji aktywnej, a następnie zostać przetransportowany do określonego miejsca działania, gdzie zakłóci istotne procesy życiowe, podlegając procesom degradacji do nietoksycznych związków zarówno w roślinie, jak i w glebie [153].

Herbicydy wchodzące w kontakt z rośliną mogą być pobierane różnymi drogami: tylko przez jej części podziemne (typowe herbicydy doglebowe), jednocześnie przez części nadziemne i podziemne (herbicydy nalistno-doglebowe) lub tylko przez części nadziemne (typowe herbicydy nalistne) [22].

Ze względu na sposób przemieszczania się herbicydy można podzielić na:

- systemiczne (zwane też układowymi); stosunkowo łatwo przemieszczają się w roślinie i działają w miejscach często bardzo oddalonych od miejsca wnikięcia,

- kontaktowe (zwane również parzącymi); nie przemieszczają się lub mają tylko ograniczoną zdolność do translokacji i w związku z tym działają lokalnie – na powierzchni roślin w miejscu zatrzymania się kropli cieczy opryskowej [36, 41, 153, 240].

Pobieranie herbicydów przez części podziemne jest procesem, który obejmuje wnikanie herbicydów do komórek i tkanek rośliny. Herbicydy stosowane dogłębowo zarówno przed siewem, jak i po siewie rośliny uprawnej są pobierane przez korzenie lub młode pędy siewek roślin. Pobieranie odbywa się przez włosniki oraz komórki korka, podobnie jak woda z rozpuszczonymi w niej składnikami pokarmowymi [102, 153, 221]. Większość herbicydów pobierana jest pasywnie razem z wodą i rozpuszczonymi w niej innymi substancjami bądź z powietrzem glebowym, jeśli się w glebie ulatniają (rzadko). Na drodze dyfuzji wnikają do wolnych przestrzeni wewnątrz tkanek do tzw. przestrzeni swobodnej dyfuzji (ang. *diffusion free space*) [153]. Następnie drogą poprzez apoplast są przemieszczane w roślinie. Herbicydy, które dotarły do liści przez apoplast nie mogą z reguły ponownie wędrować w tym systemie. Ich ruch z liści do głównych części rośliny odbywa się w symplasmie oraz na dłuższych odcinkach we floemie – w komórkach sitowych i towarzyszących [102, 153, 240]. Przykładami herbicydów dobrze pobieranych przez korzenie chwastów są: regulatory wzrostu roślin, czyli dinitroaniliny, związki imidazolinowe, sulfonilomocznikowe, triazyny i pochodne mocznika. Herbicydy, które są tylko pobierane przez pędy podziemne roślin, a następnie przemieszczane ku górze wiązkami ksylemu, to np. trifluralina, dialat, trialat, alachlor, propachlor, linuron i chloroprofam [22, 36, 41, 153].

Głównym miejscem wnikania herbicydów nalistnych są liście chwastów, przede wszystkim ze względu na swoją dominującą powierzchnię w momencie, w którym padają krople cieczy użytkowej. Jednak liścienie i inne nadziemne części roślin (pędy i pączki) wystawione na kontakt z herbicydem, mogą go również pobierać. Pobieranie herbicydów przez liście może odbywać się dwoma drogami: przez powierzchnię blaszki liściowej (sposób dominujący) oraz przez aparaty szparkowe [153]. W czasie stosowania herbicydów ciecz użytkowa wchodzi w kontakt przede wszystkim z górną stroną liści pokrytych kutikulą. Gdy tylko herbicyd przeniknie przez kutikulę musi dalej przedostać się do wnętrza żywych komórek roślinnych. Na drodze wnikania kolejną barierę absorpcji herbicydów stanowi ściana komórkowa. Podobnie jak kutikulę herbicydy penetrują tą warstwę drogą dyfuzji [102, 153, 219, 240]. Końcową barierę absorpcji herbicydów stanowi błona komórkowa (plazmalemma) pokonywana przez herbicydy

tylko w pewnym stopniu w sposób bierny, tzn. na drodze dyfuzji. Herbicydy drogą dyfuzji przemieszczają się dopóty, dopóki ich stężenia na zewnątrz komórki i w jej wnętrzu nie wyrównają się. Herbicydy o charakterze lipofilowym zwykle łatwiej przenikają błonę komórkową niż herbicydy hydrofilowe, co może wynikać z jej lipoproteinowej budowy ściany komórkowej [153]. Do typowych herbicydów pobieranych przez części nadziemne roślin zalicza się, np. glifosat, 2,4-D, fenmedifam, florasulam oraz substancje aktywne o charakterze słabych kwasów, jak na przykład posiadające grupę karboksylową ($-\text{COOH}$), związki chemiczne z grupy sulfonilomocznika oraz imidazolin, bentazon, chlopyralid i inne.

Przez części nadziemne i zarazem podziemne w różnym stopniu pobierane są: atrazyna, chlorotoluron, pirazol, prometryna oraz większość herbicydów z grupy sulfonilomocznika.

Po dostaniu się herbicydu do komórek roślinnych i przetransportowaniu do określonego miejsca działania zaczyna się jego chwastobójcze działanie. Ciąg tych zdarzeń określany jest często, jako sposób działania (ang. *mode of action*) i jest on specyficzny dla każdego herbicydu lub grupy herbicydów. Pierwotne zahamowanie lub zakłócenie istotnych dla życia roślin funkcji życiowych zachodzi w miejscu działania herbicydu (ang. *target site*), a sposób oddziaływania na to miejsce określany jest, jako mechanizm działania (ang. *mechanism of action*) [240].

Wszystkie procesy związane z mechanizmem działania herbicydów zachodzą w roślinie na poziomie komórki, a dokładnie w organellach komórkowych, w których mają miejsce reakcje chemiczne związane z procesami życiowymi.

Mechanizm działania herbicydów uwikłany jest w wiele procesów życiowych rośliny i trudno jest w niektórych przypadkach aplikacji herbicydów wskazać, który proces jest zakłócany w pierwszej kolejności, a który jest wynikiem wtórnego oddziaływania. Wynikiem zakłócania biofizycznych lub biochemicznych reakcji zachodzących w roślinie, a związanych z przemianą materii i zasadniczymi procesami życiowymi są różnego typu wizualne symptomy uszkodzeń, do których można zaliczyć: chlorozy, nekrozy, zahamowanie wzrostu, zahamowanie wschodów roślin, skręcanie liści i pędów, grubienie korzeni i inne.

Istnieje wiele systemów klasyfikacji herbicydów uwzględniających różne kryteria podziału tych środków [153]. Najpełniejszą jednak klasyfikacją, w oparciu o wszystkie poznane dotychczas mechanizmy działania herbicydów, jest klasyfikacja sporządzona i systematycznie uaktualniana, przez międzynarodową organizację

skupiającą jednostki badawcze oraz firmy produkcyjne zainteresowane problemami uodparniania się chwastów na herbicydy – *Herbicide Resistance Action Committee* (HRAC). Mechanizm działania określonych herbicydów w klasyfikacji HRAC, poza ich nazwą opisową, oznaczono dużymi literami. Niektóre grupy (C, F i K), pomimo że obejmują herbicydy o tym samym ogólnym mechanizmie działania, dodatkowo uściślono, ze względu na nieco odmienny sposób ich oddziaływania na specyficzne reakcje w miejscu działania [83, 153, 240].

W tabeli 2 przedstawiono klasyfikację badanych herbicydów w oparciu o klasyfikację HRAC, grupa – mechanizm działania.

Tabela 2. Klasyfikacja badanych herbicydów wg mechanizmu działania w oparciu o klasyfikację HRAC (stan z grudnia 2012 r.) [83]

Grupa HRAC	Mechanizm działania: grupa chemiczna
C1	Inhibicja fotosyntezy na poziomie fotosystemu II: triazyny, triazinony (Metrybuzyna) , triazolinony, uracyle, pyridazinony, fenylokaraminiany;
C2	pochodne mocznikaz (linuronu) , pochodne amidów;
C3	nitryle, benzotiadiazinony, fenylopyridazyny;
E	Inhibicja oksydazy protoporfirinogenowej (PPO): difenyloetery (oksyfluorofenu) , fenylopyrazole, N-fenylftalimidy, tiazolinony, tiadiazole, pyrimidinodiony, oksazolidinony i inne
F1	Inhibicja biosyntezy karotenoidów na poziomie funkcjonowania desaturazy fytonowej (PDS): pyridazinony, pirydynokarboksamidy, inne (fluorochloridon)
K1	Inhibicja tworzenia mikrotubuli: dinitroaniliny (pendimetalina) , fosforoamidaty, pirydyny, benzamidy, pochodne kwasu benzoowego

C1 - hamowanie fotosyntezy fotosystemu II (triazyny), C2 - hamowanie fotosyntezy fotosystemu II (mocznik), C3 - hamowanie fotosyntezy fotosystemu II (nitryle), E - hamowanie (PPO) oksydazy protoporfirinogenowej, F1 - bielenie: hamowanie biosyntezy karotenoidów, K1 - hamowanie mikrotubulii

Linuron oraz **metrybuzyna** zaliczane są do inhibitorów fotosyntezy na poziomie fotosystemu II. Fotosynteza jest jednym z najważniejszych procesów biochemicznych prowadzonych przez rośliny zielone, polegającym na przekształceniu ditlenku węgla i wody w węglowodany przy wykorzystaniu energii świetlnej [102, 219]. Chemiczne działanie inhibitorów fotosyntezy na poziomie fotosystemu II polega na redukowaniu fotosyntezy w jej stadium świetlnym. W efekcie, czego zachodzi związanie grup herbicydu z białkami enzymatycznymi wiązaniem wodorowym. Dochodzi do inaktywacji enzymów odpowiedzialnych za transport elektronów z wody na chlorofil z jednoczesnym zahamowaniem wydzielania ditlenku (O₂). Następnie chlorofil zostaje

zdegradowany i proces fotosyntezy nie może zajść [46, 142, 161]. Herbicydy hamujące fotosyntezę na poziomie fotosystemu II stosuje się nalistnie, jak i doglebowo. Niektóre z nich np. linuron, działają stosunkowo wolno, gdyż pierwsze symptomy obserwuje się zwykle po kilkunastu dniach od zastosowania. Pierwszym symptomem po zastosowaniu herbicydów nalistnych blokujących fotosyntezę na poziomie fotosystemu II, jest chloroza (żółknięcie) liści, która następuje zwykle po kilku dniach od momentu aplikacji. Chloroza uwidacznia się początkowo na liściach, które weszły w kontakt z herbicydem w czasie jego aplikacji i jest widoczna zwłaszcza w przestrzeniach międzynerwowych, a także na brzegach i wierzchołkach. W okresie późniejszym następuje zniszczenie i utrata funkcjonowania membran, stopniowa desykacja komórek, nekrozy liści i łodyg, a następnie stopniowe zamieranie całych roślin. Po doglebowym zastosowaniu herbicydów inhibitujących funkcjonowanie fotosystemu II, początkowo pojawia się chloroza najstarszych (dolnych) liści, widoczna głównie w przestrzeniach międzynerwowych (nerwy pozostają zielone) oraz na brzegach i wierzchołkach liści, a następnie pojawiają się nekrozy [36, 46, 148, 240].

Fluorochloridon zaliczany jest do inhibitorów biosyntezy karotenoidów. Herbicydy te doprowadzają do zaniku wytwarzania karotenoidów. Karotenoidy są grupą żółtych, czerwonych i pomarańczowych pigmentów, bardzo rozpowszechnionych w tkankach roślinnych. Jedną z ważniejszych fizjologicznych funkcji tych związków, dzięki ich aktywności przeciwutleniającej, jest zabezpieczanie przed powstawaniem nadmiernej ilości reaktywnych form tlenu podczas fotosyntezy (szczególnie tlenu singletowego) [102, 198, 219]. Zanik barwników roślinnych powodowany przez herbicydy z grupy inhibitorów biosyntezy karotenoidów, doprowadza do charakterystycznych objawów ich działania, a mianowicie do całkowitego bielenia roślin. Te charakterystyczne objawy widoczne są zwykle już po kilku dniach od czasu aplikacji. Zamieranie roślin następuje zwykle w przeciągu jednego tygodnia [240].

Oksyfluorofen pod względem mechanizmu działania wg HRAC, zaliczany jest do inhibitorów oksydazy protoporfirynogenu (PPO; Protox) [83, 214]. Herbicydy o tym mechanizmie działania powodują zanik biologicznie ważnych funkcji życiowych roślin i doprowadzają do ich szybkiej śmierci na skutek hamowania syntezy chlorofilu, przy jednoczesnej peroksydacji błon komórkowych [240]. Pierwsze uszkodzenia po zastosowaniu tych herbicydów, występują w postaci ciemnozielonych plam na liściach. Pojawiają się już kilka godzin po wykonaniu zabiegu, i wynikają z uszkodzeń

i dysfunkcji błon komórkowych. Nieco później pojawiają się chlorozy liści, desykacja i nekrozy tkanek prowadzące do szybkiej śmierci roślin [36, 240].

Pendimetalina pod względem mechanizmu działania według HRAC zaliczana jest do inhibitorów funkcjonowania mikrotubuli i podziałów komórkowych [10, 37, 83, 148, 196]. Mikrotubule pełnią funkcję cytoszkieletu nadając komórce kształt, biorą udział w transporcie wewnątrzkomórkowym stanowiąc szlak, po którym przemieszczają się białka motoryczne oraz biorą udział w czasie podziału komórki tworząc wrzeciono kariokinetyczne, które rozdziela chromosomy do komórek potomnych [5, 95, 221]. Herbicydy zakłócające funkcjonowanie mikrotubuli i podziały mitotyczne komórek działają głównie przez glebę, nie dopuszczając do wschodów wrażliwych gatunków chwastów. Na skutek powodowanych przez nie zaburzeń w podziałach komórkowych, wzrost korzeni (korzonków zarodkowych) i pędu (kieleka) zostaje zahamowany i często nie dochodzi do wschodów roślin [240].

Szkodliwy efekt działania s. a. środków ochrony roślin wyraża się ich toksycznością powodującą ostre (ang. *Acute*) lub chroniczne (ang. *Chronic*) zatrucia, co wskazuje na przekroczenie nie tylko zdolności adaptacyjnych, ale również granic tolerancji ustroju. Przez adaptację rozumie się wszystkie procesy, które nie wykraczają poza granice fizjologii, czyli nie naruszają zdrowia osobnika.

Podstawowymi kryteriami toksyczności środków ochrony roślin w stosunku do organizmów żywych są: szybkość działania i wielkość dawki śmiertelnej LD₅₀ (ang. *Lethal Dose*), a także kierunki i skutki działania. Dawka śmiertelna (letalna) LD₅₀ określa ilość substancji toksycznej wyrażona w mg na kilogram masy ciała, która po jednorazowym podaniu powoduje śmierć 50% testowanej populacji. Innym kryterium toksyczności jest tzw. stężenie śmiertelne LC₅₀ (ang. *Lethal Concentration*). Wartość LC₅₀ oznacza takie stężenie substancji badanej w środowisku (we wdychanym powietrzu, w wodzie czy glebie), przy którym 50% badanej populacji po upływie ściśle ustalonego okresu ekspozycji ginie [20, 73, 150, 193].

Podział środków ochrony roślin na klasy toksyczności reguluje Ustawa o Ochronie Roślin Uprawnych z dnia 12 lipca 1995, (Dz. U. 1995, Nr 90, poz. 446) zgodnie, z którą ś.o.r dzieli się na cztery klasy oparte o toksyczność ostrą doustną, skórą oraz inhalacyjną dla zwierząt doświadczalnych. Granice toksyczności, które zostały ustalone, odniesione są do organizmu człowieka [217]. Podział ten przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Klasyfikacja ś.o.r. na podstawie LD₅₀ i LC₅₀ w zakresie toksyczności dla ludzi [150]

Klasa toksyczności i jej oznakowanie	Toksyczność ostra doustna (szczur) LD ₅₀ [mg/kg m.c.]	Toksyczność ostra skórna (szczur lub królik) LD ₅₀ [mg/kg m.c.]	Toksyczność ostra inhalacyjna (szczur) LC ₅₀ [mg/l/4h*]
Bardzo toksyczne T+	≤ 25	≤ 50	≤ 0,25 aerozole ≤ 0,50 gazy i pary
toksyczne T	25 < LD ₅₀ ≤ 200	50 < LD ₅₀ ≤ 400	0,25 < LD ₅₀ ≤ 1 aerozole 0,50 < LD ₅₀ ≤ 2 gazy i pary
szkodliwe Xn	200 < LD ₅₀ ≤ 2000	400 < LD ₅₀ ≤ 2000	1 < LD ₅₀ ≤ 5 aerozole 2 < LD ₅₀ ≤ 20 gazy i pary
pozostałe	> 2000	> 2000	> 5 aerozole > 20 gazy i pary

*stężenie w mg/l przy ekspozycji trwającej 4 godziny

Toksyczność środków ochrony roślin nie jest cechą stałą. Dla organizmów żywych jest zróżnicowana, zależna od samego organizmu, warunków środowiskowych, rodzaju, formy i sposobu podawania ś.o.r. oraz interakcji z innymi substancjami chemicznymi.

W 1991 r. na liście zarejestrowanych środków ochrony roślin znalazło się 441 pozycji, w 1992 r. – 449, w 1993 r. – 465, w 1994 r. – 523, a w 1995 r. liczba pozycji wynosiła 564. W 2008 roku w Polsce do użytku dopuszczono 809 środków ochrony roślin, obecnie liczba ta wynosi 1078 [163-167, 169]. Mimo, że nowoczesny przemysł wprowadza do produkcji coraz mniej toksyczne środki ochrony roślin, to jednak nie wyprodukowano takiego środka, który byłby całkowicie nieszkodliwy dla ludzi i zwierząt. Współcześnie stosowane środki ochrony roślin powinny wykazywać się selektywnością, małą trwałością, dużą siłą działania niszczącego szkodniki oraz niewielką toksycznością dla ludzi. Działanie kancerogenne lub teratogenne wyklucza możliwość stosowania środka chemicznego w ochronie roślin.

Rosnące możliwości analityczne wykazały, że człowiek i wszystkie organizmy są narażone na różne dawki czy stężenia środków ochrony roślin, od dużych, w warunkach awaryjnych, do małych, często na całkowicie bezpiecznym, ale szeroko występującym o nieprzewidzianych skutkach odległych [35]. Niektóre substancje aktywne, wchodzące w skład środków ochrony roślin oraz ich metabolitów mogą przedostać się do pokarmu ludzi i zwierząt, stając się wówczas szkodliwymi pozostałościami.

Ze względu na drogę wnikania do organizmu środki ochrony roślin dzieli się na:

- dermalne (wnikające przez skórę),
- ustne (wnikające przez przewód pokarmowy),
- oddechowe (wnikające przez układ oddechowy) [26, 118, 132, 150, 193, 245].

Do najbardziej toksycznych środków ochrony roślin zaliczone zostały substancje należące do grupy związków chloroorganicznych, będące w większości chlorowanymi węglowodorami i ich metabolitami. Wykorzystywane od lat 40 do zwalczania szkodników, a także do ograniczania strat płodów rolnych podczas ich magazynowania, powodowały wiele niekorzystnych skutków. Mimo, że wiele spośród tych związków, ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy zwierzęce, i bardzo małą podatność na degradację w środowisku, wycofano z programów ochrony roślin w wielu krajach, to jednak są one nadal produkowane i stosowane w krajach rozwijających się. Środki te charakteryzowały się trwałością (bardzo długi czas połowicznego zaniku), na ogół niską prężnością par oraz dobrą rozpuszczalnością w tłuszczach, co powodowało nagromadzenie się ich w tkance tłuszczowej [119, 151, 162, 238].

Z grupy chloroorganicznych środków ochrony roślin największy problem stanowiły pozostałości DDT i jego metabolity (p,p'-DDE, p,p'-DDD) oraz izomery heksachlorocykloheksanu (HCH, lindan), heptachlor, aldryna i dieldryna. Źródłem związków chloroorganicznych w płodach rolnych są ich pozostałości nagromadzone przez lata w glebie [26, 105, 150, 193]. Do organizmu ludzkiego przedostają się głównie przez przewód pokarmowy. W dużych dawkach działają negatywnie na ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy (prowadząc do degeneracji włókien nerwowych). Dostarczane z pożywieniem przez dłuższy okres czasu mogą prowadzić do zatrucia chronicznego, nie dając objawów patologicznych przez wiele lat. W zatruciach ostrych tymi związkami następuje porażenie układu nerwowego, porażenie ośrodka oddechowego i obrzęk płuc, wskutek czego dochodzi do śmierci. W zatruciach podostrych występują zaburzenia słuchu, koordynacji ruchów i zanik mięśni, a w zatruciach przewlekłych – ogólne osłabienie, bóle głowy, zaburzenia psychiczne. Chloroorganiczne środki ochrony roślin są w większości rakotwórcze, powodują choroby skóry, chorobę wieńcową, nadciśnienie i cukrzycę [26, 105, 150, 162, 193, 238, 245].

Herbicydy mocznikowe i triazynowe wykazują stosunkowo niską toksyczność, nieco bardziej toksyczne są pochodne kwasów fenoksyoctowych. Wpływają drażniąco na skórę, błony śluzowe i spojówki. Dawka toksyczna jest bardzo zróżnicowana, zależna

od preparatu; wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu gramów. Wchłaniają się szybko z przewodu pokarmowego i przez skórę. Powodują zaburzenia gastryczne i pracy serca, osłabienie, bóle i zawroty głowy, drżenia mięśniowe; uczucie mrowienia [24, 106, 119, 139, 145, 179, 220, 245].

Po zaaplikowaniu, środki ochrony roślin ulegają degradacji do jednego lub kilku metabolitów. Metabolity te mogą być bardziej stabilne i bardziej toksyczne niż związek macierzysty np. kaptan — tetrahydroftalimid, ditiokarbaniniany — etylenotiomocznik, p,p'-DDT — p,p'-DDE, tiofanat metylu — karbendazym i wiele innych.

Przyjęte jednorazowo dawki środków nie są na ogół szkodliwe, jednak nawet niewielka ich ilość może kumulować się w organizmie i być niebezpieczna. Zgromadzone w organizmie środki ochrony roślin wywierają wpływ na procesy rakotwórcze (mogą je zapoczątkowywać lub nasilać), są neurotoksyczne, zaburzają regulację hormonalną i enzymatyczną [30]. Zapobieganiu bezpośrednim zatruciom, czy też gromadzeniu się środków ochrony roślin w organizmie ludzi i zwierząt pomaga przestrzeganie okresów karencji i prewencji.

Do organizmu człowieka s. a. środków ochrony roślin przenikają głównie przez przewód pokarmowy, w mniejszych ilościach wchłaniane są przez skórę. Niemowlęta i małe dzieci nie posiadają wykształconego mechanizmu detoksykacji, są one bardziej wrażliwe na obce substancje, a tym samym silniej reagują na najmniejsze ich ilości, dlatego też, tak ważne jest kontrolowanie pozostałości środków ochrony roślin [26, 50, 64, 65].

Zgodnie z polskimi przepisami wszystkie produkty spożywcze dla niemowląt i małych dzieci muszą gwarantować wysoką, jakość oraz pokrywać potrzeby żywieniowe dzieci tak, aby zapewnić im prawidłowy wzrost i rozwój. Producenci zmuszeni są do stosowania wyłącznie najwyższej, jakości surowców. Dlatego przy produkcji żywności dla dzieci ogranicza się stosowanie substancji dodatkowych, szczególnie konserwantów chemicznych, barwników i sztucznych aromatów.

W trosce o zdrowie najmłodszych konsumentów 16 kwietnia 2004 roku wprowadzono Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci. Przetworzone zbożowe środki spożywcze oraz żywność dla niemowląt i małych dzieci nie mogą zawierać pozostałości poszczególnych chemicznych środków ochrony roślin powyżej 0,01 mg/kg produktu [179]. Dodatkowo Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia

i Rolnictwa (ang. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, FAO) i Światowa Organizacja Zdrowia, (ang. *World Health Organization*, WHO) opracowały zalecenie ułatwiające międzynarodowy obrót żywnością [233]. Kontrola pozostałości s. a. środków ochrony roślin w płodach rolnych obejmuje badania urzędowe pobranych próbek wybranych płodów rolnych i jest planowana w oparciu o analizę ryzyka oraz wytyczne wspólnotowe w tym zakresie. W ramach tej kontroli corocznie pobieranych jest około 2500 próbek, które poddawane są analizom na obecność pozostałości około 160 substancji aktywnych ś.o.r. Kontrola obrotu środkami ochrony roślin ma na celu zapewnienie, że w obrocie znajdują się jedynie te środki, które zostały dopuszczone do obrotu decyzją Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi i spełniają one wymagania jakościowe [76, 135-141].

Ze względu na znaczenie żywności w życiu człowieka wzrasta zainteresowanie konsumentów bezpieczeństwem artykułów spożywczych [207]. Środki ochrony roślin są szczególnie niebezpieczne, gdyż ich substancje aktywne mogą przenikać do wszystkich części roślin niezależnie od sposobu ich stosowania. Stopień skażenia produktów spożywczych zależy przede wszystkim od dawki i liczby zabiegów a także od postaci preparatu oraz właściwości substancji aktywnej, warunków atmosferycznych, czasu, jaki upłynął od zabiegu do zbioru rośliny. W tym czasie substancja aktywna preparatu ulega rozkładowi lub usunięciu z rośliny pod wpływem czynników chemicznych, fizycznych czy biologicznych itd., a jej pozostałości systematycznie obniżają się [184]. Z uwagi na znaczenie terminu wykonania zabiegu wprowadzono tzw. karencję, czyli okres, jaki musi upłynąć od zastosowania środka ochrony roślin do zbioru plonów, aby uniknąć pobierania wraz z pokarmem ilości nie większych niż to jest niezbędne do ochrony roślin przed chorobami i szkodnikami. Nieprzestrzeganie okresów karencji może prowadzić do produkcji żywności zawierającej nadmierne pozostałości jednak niekoniecznie toksyczne.

Poziom pozostałości s. a. środków ochrony roślin zazwyczaj obniża się w czasie przechowywania, a także przetwarzania, lecz tylko niektóre procesy technologiczne (pasteryzacja, sterylizacja, suszenie) przyczyniają się do znaczącego zmniejszenia zawartości s. a. ś.o.r. nawet do ich całkowitego usunięcia z produktu [235].

Należy jednak mieć na uwadze, że nawet niewielkie ilości środków ochrony roślin przyjmowane stale mogą stanowić zagrożenie w sytuacji osłabienia organizmu lub na skutek interakcji z lekami, metalami ciężkimi lub innego rodzaju ksenobiotykami. Do osób szczególnie wrażliwych na tego rodzaju zagrożenia należą kobiety w ciąży,

niemowlęta, małe dzieci, ludzie starsi, osoby chore i niedożywione oraz rekonwalescenci [64, 119, 145].

Według FAO/WHO, pozostałość środków ochrony roślin w żywności definiuje się, jako sumę związków chemicznych obecnych w produkcie spożywczym w wyniku ich stosowania (substancja macierzysta i ewentualnie toksyczne produkty jej przemiany) [64, 65].

Do określenia pobrania pozostałości ś.o.r. wraz z żywnością i oszacowania związanego z tym ryzyka dla zdrowia, konieczna jest znajomość tzw. średniej dziennej diety danej grupy konsumentów oraz poziomów pozostałości środków ochrony roślin w żywności [135, 136].

Pod względem formalno-prawnym pozostałości ś.o.r. ocenia się na podstawie **Najwyższych Dopuszczalnych Pozostałości (NDP;** ang. *Maximum Residue Level/Limit*, MRL). Wartości NDP po raz pierwszy znalazły się w krajowym systemie prawnym w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin, a następnie sukcesywnie były aktualizowane [178]. Obecnie wartości NDP i krótka charakterystyka dostępne są na stronie http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm.

W świetle Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (Dz. U. Nr 85, poz. 801) niedopuszczalne są:

- pozostałości przekraczające poziom NDP,
- dowolny poziom pozostałości substancji nie zamieszczonej w rozporządzeniu.
- NDP dla substancji aktywnej danego preparatu chemicznego ustala się na podstawie serii kontrolowanych doświadczeń polowych przyjmując dwie najważniejsze zasady:
- brak zagrożenia dla zdrowia konsumenta,
- poziom pozostałości danego środka ochrony roślin nie może być wyższy, niż jest to niezbędne do zapewnienia skutecznej ochrony roślinom przed szkodnikami czy chorobami [179].

Dla jasności należy jednak dodać, iż NDP ustalone na poziomie dolnych granic oznaczalności metod analitycznych (mieszczą się one najczęściej w przedziale od

0,01 do 0,05 mg/kg) w istocie oznaczają zakaz stosowania danego preparatu w okresie, gdy zabieg ten może spowodować wystąpienie mierzalnych pozostałości. Na ogół w państwach należących do Unii Europejskiej ujednolicono wartości NDP. Jednak w przypadku eksportu produktu pochodzenia roślinnego wskazane jest zapoznanie się z ustaleniami obowiązującymi w kraju importera. Należy również jednoznacznie stwierdzić, że NDP nie wyznaczają granicy bezpieczeństwa [34, 125, 187].

Pozostałości s. a. ś.o.r. znajdujące się w owocach i warzywach mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumenta. Do oceny ryzyka zdrowotnego spowodowanego pozostałościami ś.o.r. musimy znać przede wszystkim wielkość spożycia owoców i warzyw, produktów mających największy udział w diecie z podziałem na grupy wiekowe (niemowlęta, małe dzieci, młodzież szkolna i dorośli). Na tej podstawie szacuje się narażenie długoterminowe (ekspozycja chroniczna) i krótkoterminowe (ekspozycja ostra) [126, 127, 183].

W oparciu o wyniki badań toksykologicznych, oceniających bezpieczeństwo substancji dla zdrowia człowieka, ustalane są maksymalne dopuszczalne poziomy spożycia dla poszczególnych substancji w środkach spożywczych [159]. Z kolei na podstawie tych wartości ustalane są maksymalne dawki danych substancji, określone w przepisach. Podstawowym kryterium ustalaniem w ramach prac toksykologicznych stanowi tzw. **dopuszczalne dzienne pobranie, czyli ADI** (ang. *Acceptable Daily Intake*). Według definicji WHO: ADI to ilość danej substancji wyrażona w mg na kg masy ciała na dzień, która może być pobierana w ciągu całego życia nie powodując ryzyka zagrożenia zdrowia. ADI ustala się przede wszystkim dla substancji toksycznych takich jak: pestycydy, dodatki do żywności, leki weterynaryjne i niektóre inne zanieczyszczenia żywności [171, 233].

Ekspozycja ostra (narażenie krótkoterminowe) dotyczy sytuacji, gdy substancja chemiczna znajdująca się w żywności np. w formie pozostałości została pobrana podczas jednego posiłku lub jednego dnia. Taką sytuację ocenia się na podstawie tzw. **dawki referencyjnej, czyli ARfD** (ang. *Acute Reference Dose*). ARfD określa ilość substancji, wyrażoną w mg/kg masy ciała, która może być pobrana w czasie nie dłuższym niż 24 godz. bez znaczącego ryzyka dla zdrowia konsumenta, oszacowana na podstawie wszystkich faktów znanych w czasie dokonywania oceny [171, 234]. Przy obliczaniu narażenia krótkoterminowego duże znaczenie ma jednostkowa masa produktu, im jest ona większa, tym większe jest prawdopodobieństwo niejednorodnego „rozłożenia”

pozostałości. Zgodnie z zaleceniami UE wartość ARfD powinna być wyznaczona dla każdego pestycydu.

Wartość ADI oraz ARfD są ustalone niezależnie, zarówno na poziomie FAO/WHO, jak również na etapie rejestracji substancji czynnych w UE. Obecnie ARfD ustala się dla nielicznych substancji, która na ogół kształtuje się na poziomie ok. 5 razy wyższym od ADI. W przypadku braku ARfD zaleca się jednorazowe pobranie odnosić do ADI.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem niniejszych badań było ustalenie przebiegu zanikania linuronu, fluorochloridonu, metrybuzyny, oksyfluorofenu i pendimetaliny, substancji aktywnych wybranych herbicydów aktualnie zalecanych do ograniczenia zachwaszczenia na plantacjach warzyw gruntowych, i w rezultacie ocena ewentualnego zagrożenia dla roślin następnych.

Zakres pracy obejmował:

- studia literaturowe,
- ustalenie przebiegu zanikania linuronu, fluorochloridonu, metrybuzyny, oksyfluorofenu i pendimetaliny, aktualnie zalecanych do ograniczenia zachwaszczenia na plantacjach warzyw gruntowych,
- możliwości ustalenia mechanizmu pobierania herbicydów oraz dokonanie oceny poziomu pozostałości w odniesieniu do NDP ustalonych dla żywności przeznaczonej dla dorosłego konsumenta (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r., Dz. U. Nr 119, poz. 817, z późn. zm.) oraz dla niemowląt i małych dzieci (0,01 mg/kg),
- dokonanie toksykologicznej oceny poziomu pozostałości wybranych substancji aktywnych w dojrzałych warzywach w odniesieniu do ADI i oszacowanie ryzyka zdrowotnego,
- ewentualne wypracowanie nowej strategii lub zaproponowanie właściwej sekwencji stosowania środków, aby ryzyko wystąpienia ich pozostałości w warzywach nie przekraczało ustalonych norm.

3. MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

3.1. Lokalizacja badań i przebieg doświadczeń polowych

Badania nad zanikaniem środków ochrony roślin w glebie i warzywach gruntowych prowadzono na towarowych plantacjach regionu pld.-wsch. Polski w miejscowościach: Świlcza, Strażów, Trzciana, Gać, Krzczowice i Markowa (Rys. 2). Wszystkie zabiegi chemiczne wykonywane były rankiem przez właścicieli gospodarstw rolnych, przy użyciu cieczy użytkowej (w formie emulsji lub zawiesiny) odpowiednich preparatów chwastobójczych, zgodnie z zaleceniami Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu (IOR – PIB).



Rys. 2. Lokalizacja towarowych plantacji: 1. Trzciana, 2. Świlcza, 3. Strażów, 4. Markowa, 5. Gać, 6. Krzczowice

Doświadczenie polowe 1. Doświadczenie polowe 1 przeprowadzono w 2006 roku na towarowej plantacji marchwi odmiany Kazan, w miejscowości Strażów położonej 13 km na wschód od Rzeszowa (Rys. 3). Afalon 50 WP zastosowano 24. maja 2006 r. (Tab. 4) w dawce zalecanej przez producenta [52]. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano na drugi dzień po zabiegu (25. maja), a następnie 16. sierpnia oraz 1. i 12. września, do czasu zbioru warzyw. Próbkę laboratoryjną marchwi pobierano 1. i 12. września, tuż przed ich zbiorem.



Rys. 3. Plantacja marchwi odmiany Kazan, Strażów, doświadczenie polowe 1, 2006 r.,
(*fot. A. Jaźwa*)

Tabela 4. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 1, 2006 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
24. maja	Afalon 50 WP (50% linuronu)	2 kg/ha	1

Doświadczenie polowe 2. Doświadczenie polowe 2 przeprowadzono w 2006 roku na towarowej plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 4). Na doświadczalnej plantacji 24. maja 2006 r. zastosowano Afalon 50 WP (Tab. 5), zgodnie z zaleceniami producenta. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano dzień po aplikacji, czyli 25. maja, a następnie 84., 100. i 112. dnia po zabiegu. Próbkę laboratoryjną marchwi pobierano 1. i 12. września, tuż przed ich zbiorem.



Rys. 4. Plantacja marchwi odmiany Bolero, Strażów, doświadczenie polowe 2, 2006 r.,
(*fot. A. Jaźwa*)

Tabela 5. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 2, 2006 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
24. maja	Afalon 50 WP (50% linuronu)	2 kg/ha	1

Doświadczenie polowe 3. Doświadczenie polowe 3 przeprowadzono w 2006 roku na plantacji koperku ogrodowego (Rys. 5), w miejscowości Świlcza, położonej 15 km na zachód od Rzeszowa i 30 km od stacji meteorologicznej. Pole o powierzchni 30 arów, 24. czerwca obsiane zostało koperkiem ogrodowym. Odchwaszczanie preparatem Stomp 330 EC, przeprowadzono dwa dni później, tj. 26. czerwca 2006 roku (Tab. 6). Pierwsze próbki laboratoryjne gleby pobrano 10. dni po zabiegu, a następnie sukcesywnie w 5 terminach tj. 24., 36., 51., 60. oraz 78. dnia po zabiegu, aż do czasu zbioru koperku. 1. sierpnia, czyli w dniu zbioru do analizy pobrano również cztery próbki dojrzałych roślin. Z powodu złych warunków meteorologicznych (Rys. 6) rolnik zdecydował się na ponowne obsianie pola koprem, co miało miejsce 15. sierpnia. Próbki gleby i koperku pobrane zostały w ten sam sposób.



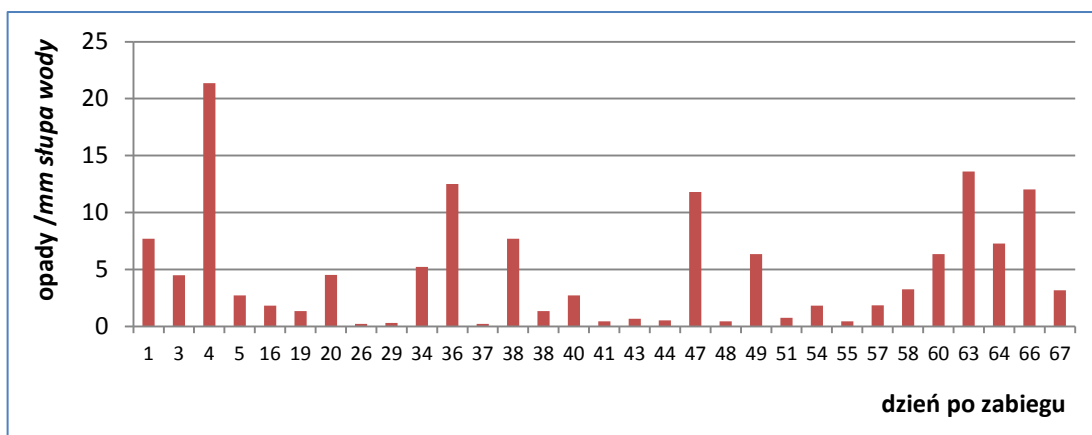
Rys. 5. Plantacja koperku, Świlcza, doświadczenie polowe 3, 2006 r., (fot. A. Jaźwa)

Tabela 6. Przebieg ochrony koperku, doświadczenie polowe 3, 2006 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
26. czerwca	Stomp 330 EC (330 g pendimetaliny w 1 l środka)	3 l/ha	0,99

Dodatkowo 12. września podczas zbioru dojrzałego koperku wysianego na tym samym polu w pierwszej dekadzie sierpnia lokalnie zaobserwowano przebarwienia

i spowolniony wzrost niektórych roślin. W celu potwierdzenia fitotoksycznego działania pendimetaliny z miejsc wyróżniających się pod względem zmian w wyglądzie roślin pobrano próbkę gleby wraz z koperkiem. Miejsce poboru próbek gleby i koperku przedstawiono na rys. 7.



Rys. 6. Wielkość opadów, doświadczenie polowe 3, 2006 r.



Rys. 7. Miejsce poboru próbek gleby i koperku, Świlcza, doświadczenie polowe 3, 2006 r., (fot. A. Jaźwa)

Doświadczenie polowe 4. Doświadczenie polowe 4 przeprowadzono w 2007 roku na towarowej plantacji marchwi odmiany Bolero, położonej w miejscowości Świlcza (Rys. 8). Zabieg chemiczny wykonano 24. maja 2007 roku stosując mieszaninę preparatów Afalon 50 WP i Racer 250 EC w dawkach o połowę mniejszych od dawek tych preparatów stosowanych samodzielnie [52, 61]. Próbki laboratoryjne gleby pobrano 25. maja, a następnie 18. czerwca, 17. lipca i 14. sierpnia, aż do czasu zbioru

marchwi. Próbkę laboratoryjną marchwi pobierano 18. czerwca, 17. lipca i 14. sierpnia, aż do czasu zbioru (Tab. 7).



Rys. 8. Plantacja marchwi odmiany Bolero, Świlcza, doświadczenie polowe 4, 2007 r., (fot. A. Jaźwa)

Tabela 7. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 4, 2007 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
	Afalon 50 WP (50% linuronu)	1 kg/ha	0,5
24. maja	Racer 250 EC (250 g flurochloridonu w 1 l środka)	1 l/ha	0,25

Doświadczenie polowe 5. Doświadczenie polowe 5 przeprowadzono w 2007 roku na towarowej plantacji marchwi odmiany Bolero, położonej w miejscowości Strażów (Rys. 9). Do odchwaszczania plantacji zastosowano mieszaninę preparatów Afalon 50 WP i Racer 250 EC w dawkach o połowę mniejszych od dawek tych środków stosowanych samodzielnie. Zabieg chemiczny wykonano 24. maja 2007 roku. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano 25. maja, czyli dzień po zabiegu, a następnie 18. czerwca, 17. lipca i 14. sierpnia. Próbkę laboratoryjną marchwi pobierano aż do czasu zbioru tj. 18. czerwca, 17. lipca i 14. sierpnia (Tab. 8).



Rys. 9. Plantacja marchwi odmiany Bolero, Strażów, doświadczenie polowe 5, 2007 r., (fot. A. Jaźwa)

Tabela 8. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 5, 2007 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
	Afalon 50 WP (50% linuronu)	1 kg/ha	0,5
24. maja	Racer 250 EC (250 g flurochloridonu w 1 l środka)	1 l/ha	0,25

Doświadczenie polowe 6. Doświadczenie polowe 6 przeprowadzono w 2008 roku na komercyjnej plantacji marchwi odmiany Bolero, położonej w miejscowości Świlcza (Rys. 10). W doświadczeniu tym, do odchwaszczania plantacji użyto preparatu Linurex 50 WP w mieszaninie z Racerem 250 EC [59, 61]. Pobór próbek rozpoczęto 36. dnia po zabiegu, a następnie kontynuowano w 47., 67., 85., 101., 114. i 137. dniu. Próbkę laboratoryjną marchwi pobierano w trzech ostatnich terminach poboru gleby, czyli w 101., 114. i 137. dniu. Przebieg ochrony marchwi ilustruje tabela 9.



Rys. 10. Plantacja marchwi odmiany Bolero, Świlcza, doświadczenie polowe 6, 2008 r., (fot. A. Jaźwa)

Tabela 9. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 6, 2008 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]	Czynnik zwalczany
	Linurex 50 WP (50% linuronu)	1 kg/ha	0,5	chwasty
	Racer 250 EC (250 g flurochloridonu w 1 l środka)	2 l/ha	0,5	chwasty
21. maja	Klink Duo 360 SL (360 g glifosatu w 1 l środka)	4 l/ha	1,44	chwasty
24. maja	Nurelle D 550 EC (500 g chloropirifosu w 1 l środka, 50 g cypermetryny w 1 l)	0,5 l/ha	0,275 (0,250) (0,025)	połyśnica marchwianka

	środka) Fusilade Forte 150 EC (150 g fuazyfopu-p-butyłowego w 1 l środka)	0,75 l/ha	0,12	chwasty
	Nurelle D 550 EC (500 g chloropirifosu w 1 l środka, 50 g cypermetryny w 1 l środka)	0,5 l/ha	0,25 (0,250) (0,025)	połyśnica marchwianka
28. lipca	Gwarant 500 SC (500 g chlorotalonilu tetrachloroizoftalonitrylu w 1 l środka)	2 l/ha	1	mączniak prawdziwy

Doświadczenie polowe 7. Doświadczenie polowe 7 przeprowadzono w 2008 roku na towarowej plantacji marchwi, w miejscowości Strażów położonej 13 km na wschód od Rzeszowa (Rys. 11). Pole o powierzchni 1,5 ha obsiane zostało marchwią odmiany Bolero w ilości 800 tysięcy sztuk/ha. W doświadczeniu tym do odchwaszczania zastosowano Linurex 50 WP. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano 41. dnia po zabiegu a następnie sukcesywnie w 53., 69., 87., 103., 117. i 140. dniu. Próbkę marchwi pobierano w 3 terminach tj. 101., 114. i 137. dnia po zabiegu.

Wyniki analiz gleby oraz terminy zabiegów wraz z nazwami środków ochrony roślin zamieszczono odpowiednio w tabelach 10 i 11.



Rys. 11. Plantacja marchwi odmiany Bolero, Strażów, doświadczenie polowe 7, 2008 r.,
(fot. A. Jaźwa)

Tabela 10. Wyniki analiz gleby, doświadczenie polowe 7, 2008 r.

Parametr	Zawartość
pH	7,25
N-NO ₃ (mg/l)	28
P przyswajalny (mg/l)	51
K (mg/l)	255

Tabela 11. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 7, 2008 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]	Czynnik zwalczany
21. maja	Linurex 50 WP (50% linuronu)	1,5 kg/ha	0,75	chwasty
26. maja	Nurelle D 550 EC (500 g chloropiryfosu w 1 l środka, 50 g cypermetryny w 1 l środka)	0,5 l/ha	0,275 (0,250) (0,025)	połyśnica marchwianka

Doświadczenie polowe 8. Doświadczenie 8 przeprowadzono na towarowej plantacji ziemniaka, w miejscowości Gać położonej 30 km na wschód od Rzeszowa (Rys. 12). Pole o powierzchni 1,5 ha obsadzone zostało ziemniakiem odmiany Satina w ilości 2 kg sadzeniaków na hektar. Zabieg chemiczny przy użyciu preparatu Sencor 70 WG wykonano 5. czerwca 2008 roku. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano 5. dni po zabiegu (10. czerwca), a następnie sukcesywnie w 21., 39. i 85. dniu po zabiegu. Próbkę laboratoryjną ziemniaka pobrano w okresie zbioru tj. 29. sierpnia.

Wyniki analiz gleby oraz przebieg ochrony ziemniaka zamieszczono odpowiednio w tabelach 12 i 13.



Rys. 12. Plantacja ziemniaka odmiany Satina, Gać, doświadczenie polowe 8, 2008 r., (fot. A. Jaźwa)

Tabela 12. Wyniki analizy gleby, doświadczenie polowe 8, 2008 r.

Parametr	Zawartość
pH w KCl	6,24 (gleba lekko kwaśna)
N-NO ₃ (mg/100g gleby)	19
P ₂ O ₅ (mg/100g gleby)	23
K ₂ O (mg/100g gleby)	13,5
Mg przyswajalny (mg/l)	7,1

Tabela 13. Przebieg ochrony ziemniaka, doświadczenie polowe 8, 2008 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]	Czynnik zwalczany
31. maja	Infinito 687,5 SC (625 g chlorowodorku propamokarbu w 1 l środka, 62,5g fluopikolidu w 1 l środka)	1,2 l/ha	0,82	zaraza ziemniaczana
05. czerwca	Sencor 70 WG (70% metrybuzyny) Titus 25 WG (25% rimsulfuronu)	0,3 kg/ha 0,04 kg/ha	0,21 0,01	chwasty
16. czerwca	Ridomil Gold 68 WG (4% metalaksylu-M, 64% mankozebu) Actara 26 WG (25% tiametoksamu)	2,5 kg/ha 0,08 kg/ha	0,77 0,02	grzyby stonka ziemniaczana
12. lipca	Ridomil Gold 68 WG (4% metalaksylu-M, 64% mankozebu)	2,5 kg/ha	1,7	grzyby
29. lipca	Infinito 687,5 SC (625 g chlorowodorku propamokarbu w 1 l środka, 62,5 g fluopikolidu w 1 l środka)	1,2 l/ha	0,82	zaraza ziemniaczana

Doświadczenie polowe 9. Doświadczenie polowe 9 przeprowadzono na towarowej plantacji cebuli z siewu w miejscowości Markowa, położonej 27 km na wschód od Rzeszowa (Rys. 13). Do odchwaszczania plantacji zastosowano Galigan 240 EC oraz Panida 330 EC w dawkach zalecanych przez producenta [58, 60]. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano 10. czerwca, odpowiednio w 11. oraz 1. dniu po zabiegu, a następnie sukcesywnie w czterech terminach (26. czerwca, 14. lipca, 11. i 22. sierpnia). Próbkę laboratoryjną dojrzałej cebuli pobrano 22. sierpnia, bezpośrednio przed zbiorem (Tab. 14).



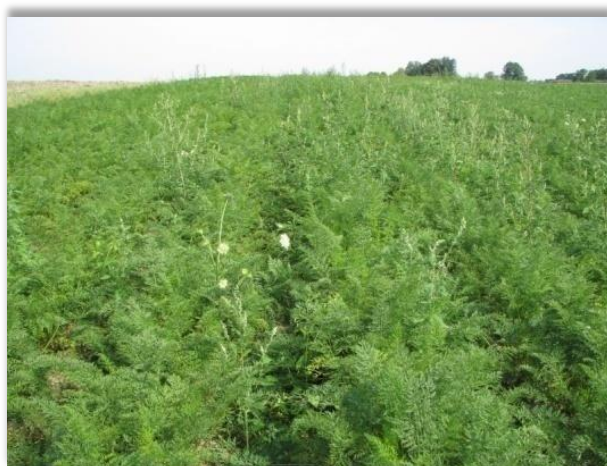
Rys. 13. Plantacja cebuli z siewu, Markowa, doświadczenie polowe 9, 2008 r.,
(fot. A. Jaźwa)

Tabela 14. Przebieg ochrony cebuli, doświadczenie polowe 9, 2008 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
30. maja	Galigan 240 EC (240 g oksyfluorofenu w 1 l środka)	0,5 l/ha	0,12
25. czerwca	Panida 330 EC (330 g pendimetaliny w 1 l środka)	3 l/ha	1

Doświadczenie polowe 10. Doświadczenie polowe 10 przeprowadzono w 2009 roku w miejscowości Krzeczowice, 44 km na północ od Rzeszowa (Rys. 2). Do odchwaszczania marchwi odmiany Bolero (Rys. 14), 15. kwietnia 2009 roku zastosowano Afalon Dyspersyjny 450 SC. Próbki laboratoryjne gleby pobrano 104., 118. i 142. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrano 4. września, bezpośrednio przed zbiorem.

Wyniki analiz gleby oraz terminy zabiegów ilustrują odpowiednio tabele 15 i 16.



Rys. 14. Plantacja marchwi odmiany Bolero, Krzczowice, doświadczenie polowe 10, 2009 r., (fot. A. Jaźwa)

Tabela 15. Wyniki analiz gleby, doświadczenie polowe 10

Parametr	Zawartość
pH	7,25
N-NO ₃ (mg/l)	28
P przyswajalny (mg/l)	51
K (mg/l)	255
Ca (mg/l)	2027
Mg (mg/l)	142

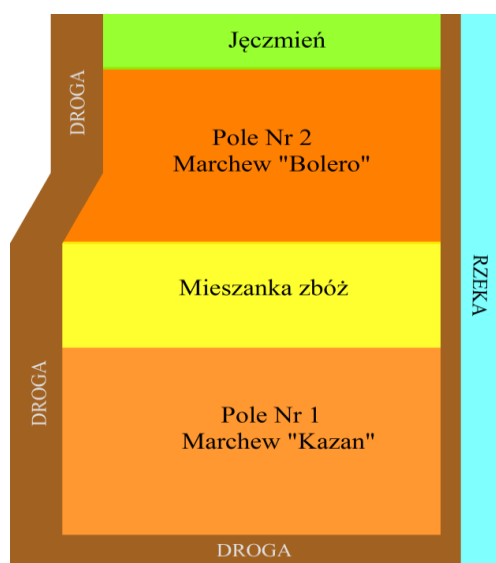
Tabela 16. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 10, 2009 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]	Czynnik zwalczany
15. kwietnia	Afalon Dyspersyjny 450 SC (450 g linuronu w 1 l środka)	1 l/ha	0,45	chwasty
	Command 480 EC (480 g chlomazonu w 1 l środka)	0,15 l/ha	0,072	chwasty
03. maja	Agil 100 EC (100 g propachizafopu w 1 l środka)	1,25 l/ha	0,125	chwasty
26. maja	Nurelle D 550 EC (500 g chloropiryfosu w 1 l środka, 50 g cypermetryny w 1 l środka)	0,5 l/ha	0,275	połyśnica marchwianka
17. lipca	Dursban 480 EC (44,86% chloropiryfosu)	1,5 l/ha	1,08	połyśnica marchwianka

Doświadczenie polowe 11. Doświadczenie polowe 11 przeprowadzono 2009 roku w miejscowości Trzciana, 15 km na zachód od Rzeszowa. Pole nr 2

o powierzchni 2,5 ha (Rys. 15), obsiano marchwią odmiany Bolero (Rys. 16). W doświadczeniu tym, do odchwaszczania zastosowano mieszaninę Afalonu Dyspersyjnego 450 SC z Racer 250 EC w dawkach zalecanych przez producentów [51, 61]. Zabieg chemiczny przy użyciu wymienionych preparatów wykonano 20. kwietnia. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano w 3 terminach tj. 92., 100. i 130. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrane zostały 4. września, bezpośrednio przed zbiorem.

Wyniki analiz gleby oraz przebieg ochrony marchwi przedstawiono odpowiednio w tabelach 17 i 18.



Rys. 15. Schemat miejsca poboru próbek gleby i marchwi, doświadczenie polowe 11 (wyk. A. Jaźwa)



Rys. 16. Plantacja marchwi odmiany Bolero, Trzciana, doświadczenie polowe 11, 2009 r. (fot. A. Jaźwa)

Tabela 17. Wyniki analiz gleby, doświadczenie polowe 11

Parametr	Zawartość
pH	7,7
N-NO ₃ (mg/l)	12
P przyswajalny (mg/l)	21
K (mg/l)	29
Ca (mg/l)	2276
Mg (mg/l)	183

Tabela 18. Przebieg ochrony marchwi, doświadczenie polowe 11, 2009 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg]	Czynnik zwalczany
20. kwietnia	Afalon Dyspersyjny 450 SC (450 g linuronu w 1 l środka)	1 l/ha	0,45	chwasty
	Racer 250 EC (250 g fluorochloridonu w 1 l środka)	2 l/ha	0,50	chwasty
08. czerwca	Agil 100 EC (100 g propachizafopu w 1 l środka)	1,25 l/ha	0,125	chwasty
08. czerwca	Primor 500 WG (500 g pirymikarbu w 1 l środka)	0,45 l/ha	0,225	mszyce
09. lipiec	Zato 50 WG (50% trifloksystrobiny)	0,25 l/ha	0,125	alternarioza
21. lipca	Amistar 250 SC (250 g w azoksystrobiny w 1 l środka)	0,8 l/ha	0,2	alternarioza
21. lipca	Nurelle D 550 EC (500 g chloropiryfosu w 1 l środka, 50 g cypermetryny w 1 l środka)	0,5 l/ha	0,275	połyśnica marchwianka

Doświadczenie polowe 12. Doświadczenie polowe 12 przeprowadzono na towarowej plantacji cebuli z dymki w miejscowości Markowa, położonej 27 km na wschód od Rzeszowa (Rys. 17). Do odchwaszczania doświadczalnej plantacji użyto preparatu Panida 330 EC oraz Galigan 240 EC. Próbki laboratoryjne gleby pobrano w dwóch terminach tj. 5. czerwca oraz 13. lipca. Próbki laboratoryjne dojrzałej cebuli pobrano 74. dni po zabiegu, czyli 13. lipca (Tab. 19).



Rys. 17. Plantacja cebuli z dymki, Markowa, doświadczenie polowe 12, 2009 r.,
(fot. A. Jaźwa)

Tabela 19. Przebieg ochrony cebuli z dymki, doświadczenie polowe 12, 2009 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
10. kwietnia	Panida 330 EC (330 g pendimetaliny w 1 l środka)	3 l/ha	0,99
01. maja	Galigan 240 EC (240 g oksyfluorofenu w 1 l środka)	0,15 l/ha	0,036

Doświadczenie polowe 13. Doświadczenie polowe 13 przeprowadzono na towarowej plantacji cebuli z dymki w miejscowości Markowa (Rys. 18). Na doświadczalnej plantacji użyto preparatów Panida 330 EC oraz Galigan 240 EC. Próbkę laboratoryjną gleby pobrano 16. dni po zabiegu, a następnie kontynuowano ich pobieranie 39. i 78. dnia, natomiast próbki laboratoryjne dojrzałej cebuli pobrane zostały 13. lipca.

Przebieg ochrony cebuli z dymki zamieszczono w tabeli 20.



Rys. 18. Plantacja cebuli z dymki, Markowa, doświadczenie polowe 13, 2009 r.,
(fot. A. Jaźwa)

Tabela 20. Przebieg ochrony cebuli z dymki, doświadczenie polowe 13, 2009 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
11. kwietnia	Panida 330 EC (330 g pendimetaliny w 1 l środka)	4 l/ha	1,32
05. maja	Galigan 240 EC (240 g oksyfluorofenu w 1 l środka)	0,15 l/ha	0,036

Doświadczenie polowe 14. Doświadczenie polowe 14 przeprowadzono na towarowej plantacji cebuli z siewu w Markowej (Rys. 19). Aplikacji preparatu Galigan 240 EC dokonano 29. kwietnia 2009 roku (Tab. 21). Pierwszy pobór laboratoryjnych próbek gleby odbył się 20. lipca, a następnie 3. oraz 25. sierpnia. Próbki laboratoryjne dojrzałej cebuli pobrano 25. sierpnia.

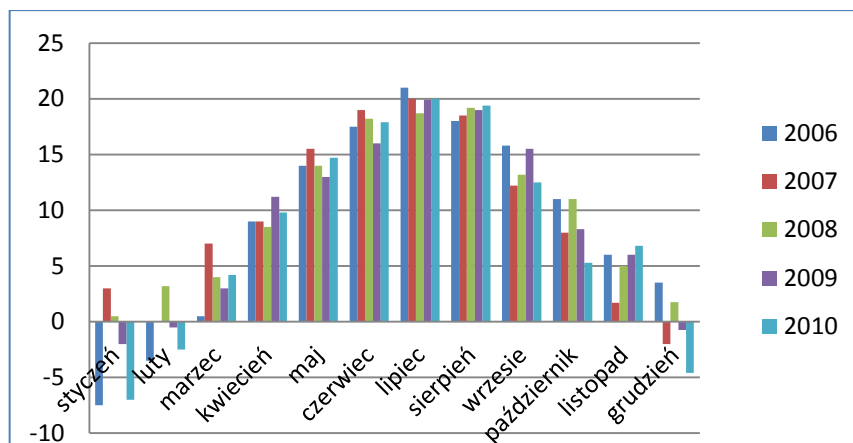


Rys. 19. Plantacja cebuli z siewu, Markowa, doświadczenie polowe 14, 2009 r., (fot. A. Jaźwa)

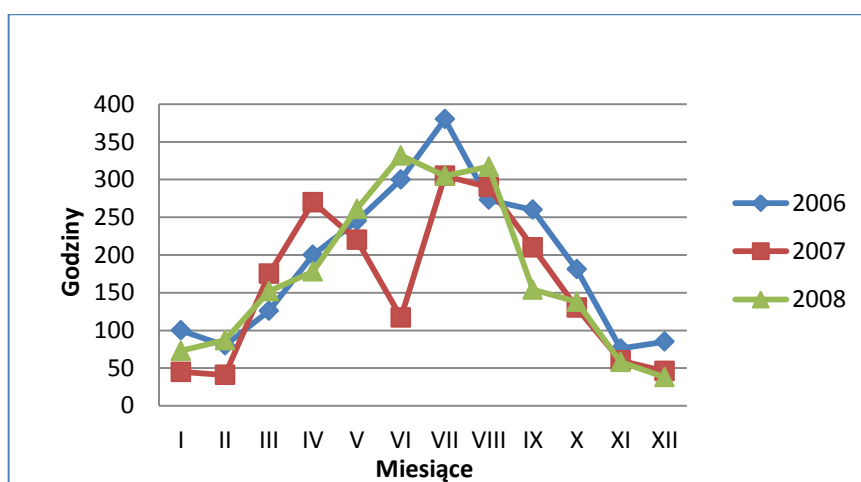
Tabela 21. Przebieg ochrony cebuli z siewu, doświadczenie polowe 14, 2009 r.

Data zabiegu	Nazwa preparatu (s. a.)	Dawka preparatu	Dawka s. a. [kg/ha]
29. kwietnia	Galigan 240 EC (240 g oksyfluorofenu w 1 l środka)	0,5 l/ha	0,12

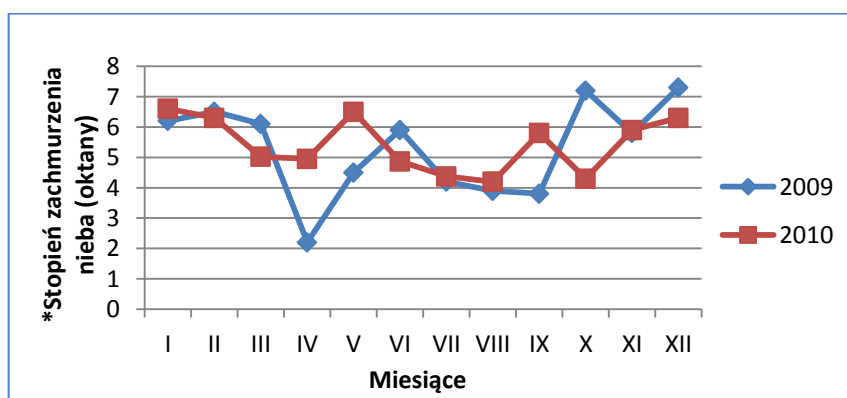
Warunki meteorologiczne. Średnie miesięczne temperatury powietrza (Rys. 20), usłonecznienie (Rys. 21), zachmurzenie (Rys. 22) oraz średnie miesięczne sumy opadów atmosferycznych (Rys. 23), opracowano na podstawie raportów Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Lotniskowej Stacji Meteorologicznej Rzeszów – Jasionka.



Rys. 20. Średnie miesięczne temperatury powietrza w latach 2006–2010; Źródło: dane Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej

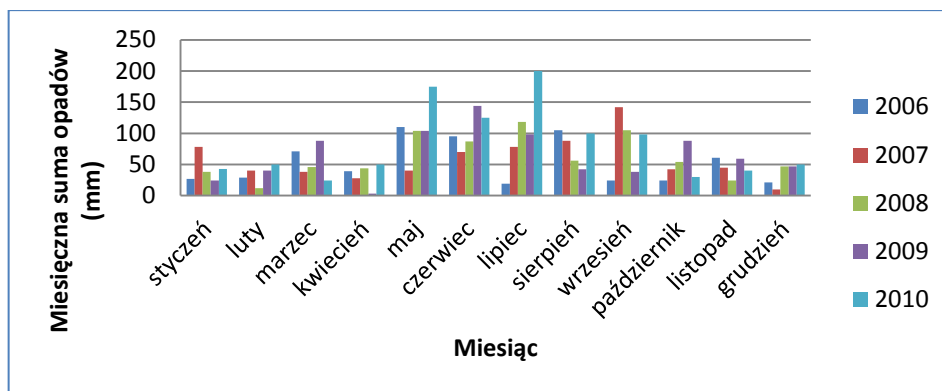


Rys. 21. Usłonecznienie w latach 2006–2008; Źródło: dane Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej



*Stopień zachmurzenia nieba od 0 (niebo bez chmur) do 8 (niebo całkowicie pokryte chmurami)

Rys. 22. Zachmurzenie w latach 2009–2010; Źródło: dane Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej

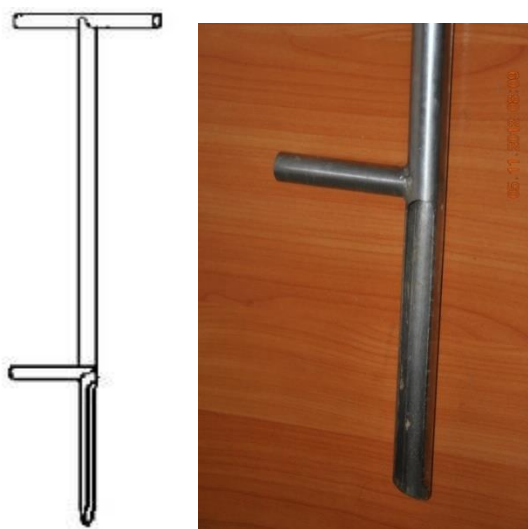


Rys. 23. Miesięczne sumy opadów w latach 2006–2010; Źródło: dane Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej

3.2. Pobieranie oraz przygotowanie próbek laboratoryjnych gleby i warzyw do analizy

Wszystkie próbki laboratoryjne gleby i roślin pobierano z losowo wybranych miejsc plantacji.

Próbki gleby pobierano za pomocą laski glebowej Egnera (Rys. 24), którą wciskano pionowo do powierzchni gleby (do oporu poprzeczki wyznaczającej głębokość wciśnięcia), wykonywano nią pełny obrót i wyciągano.



Rys. 24. Schemat i zdjęcie laski glebowej Egnera, (fot. A. Jaźwa)

Glebę z wgłębienia laski wybierano do pudełka tekturowego i dostarczono do laboratorium. Każda próbka laboratoryjna gleby składała się z czterech próbek jednostkowych pobranych z losowo wybranych miejsc plantacji.

Próbkę laboratoryjną gleby umieszczano na tacy plastikowej, dokładnie mieszano, rozdrabniając większe grudki ziemi oraz usuwając widoczne resztki roślinne i kamyki, a następnie ponownie umieszczano w pudełkach tekturowych i suszono (pozostawiając pudełka otwarte) w przewiewnym pomieszczeniu aż do uzyskania stanu powietrzno - suchego (lekkie pylenie gleby). Suchą glebę rozdrabniano w moździerz porcelanowym oraz przesiewano przez sitko z tworzywa sztucznego o średnicy oczek 2 mm. Po przesianiu i odrzuceniu części szkieletowych (o śr. powyżej 2 mm) oraz resztek roślinnych glebę dobrze wymieszano. Z tak przygotowanych próbek analitycznych pobierano porcje analityczne o masie 20 g.

Próbki warzyw gruntowych pobierano z losowo wybranych rzędów i miejsc w rzędzie, z których wcześniej pobrano próbkę jednostkową gleby. Warzywa wchodzące w skład próbki laboratoryjnej wstępnie oczyszczano z gleby, krojono i rozdrabniano za pomocą homogenizatora Waring Commercial. Uzyskaną w ten sposób próbkę analityczną mieszano w zlewce o objętości około 2 l a następnie, nie dopuszczając do oddzielenia się soku od części stałych, pobierano porcję analityczną o masie 100 g, oznaczano ją numerem identyfikacyjnym takim samym, jaki nadano próbce laboratoryjnej, i przechowywano do czasu analizy w temperaturze -17°C .

3.3. Analiza gleby i materiału roślinnego

Analizę gleby i materiału roślinnego wykonywano zmodyfikowaną metodę Luke'a [112, 113] opartą na ekstrakcji analitów acetonem, oczyszczaniu ekstraktów przez podział do dichlorometanu oraz dodatkowym oczyszczeniu z wykorzystaniem chromatografii kolumnowej [8, 185, 219]. Ilościowe i jakościowe oznaczenia substancji aktywnych przeprowadzano wykorzystując chromatografy gazowe z detektorem wychwytu elektronów (ECD) i azotowo-fosforowy (NDP).

Niżej podano odczynniki oraz aparaturę i szkło niezbędne do wykonania analiz chemicznych.

Odczynniki:

- aceton cz.d.a. ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), destylowany w aparaturze szklanej (Chempur, Polska),
- dichlorometan cz.d.a. (CH_2Cl_2), destylowany w aparaturze szklanej (Chempur, Polska),

- eter naftowy cz.d.a. (frakcja węglowodorów wrząca w temp. 40/60°C), destylowany w aparaturze szklanej (Chempur, Polska),
- eter dietylowy cz.d.a. (C₄H₁₀O), destylowany w aparaturze szklanej (Chempur, Polska),
- mieszanina eluująca I: eter dietylowy – eter naftowy 3:7 (v/v),
- mieszanina eluująca II: aceton – eter naftowy 1:9 (v/v),
- florisil do chromatografii kolumnowej, aktywowany przez 7 godz. w temp. od 1300 do 1350°C (Fluka, Szwajcaria),
- siarczan sodu bezwodny cz.d.a. (Na₂SO₄) prażony przez 5 godzin w temperaturze 500°C, (POCh, Polska), roztwór wodny 2,5%: 50 g Na₂SO₄ rozpuszczono w 2 l wody destylowanej,
- roztwory wzorcowe substancji aktywnych: linuronu, fluorochloridonu, metrybuzyny, oksyfluorofenu i pendimetliny w acetonie o stężeniach 10-20 µg/ml, (dr Ehrenstorfer, Niemcy),
- mieszanina robocza standardu zawierająca: fluorochloridon, linuron, metrybuzynę, oksyfluorofen i pendimetalinę w eterze naftowym o stężeniach 10 µg/ml, (dr Ehrenstorfer, Niemcy),
- woda destylowana.

Aparatura i szkło:

- wytrząsarka,
- waga techniczna,
- wyparka obrotowa Heidolph Laborta 4000 WB ECO,
- homogenizator Waring Commercial,
- rozdzielacze z kranem teflonowym - 1000 ml,
- kolbka Erlenmayera - 300 ml,
- kolbka okrągłodenna - 250 ml,
- cylindry miarowe o poj. 25, 100, 250, 1000 ml,
- pipety miarowe o poj. 1, 2, 5 ml ±0,007; 0,01; 0,015 ml (kl. A),
- kolbki miarowe o poj. 10, 25, 100 ml ±0,025; 0,05; 0,25 ml (kl. A),
- lejki o śr. 12 cm,
- zlewki o poj. 200, 1000 ml,
- zestaw do sączenia pod próżnią składający się z :
 - lejka Büchnera o śr. 12 cm,

- kolbki ssawkowa ze szlifem o poj.500 ml,
- pompki wodnej,
- wężyka gumowego,
- sączków o średnicy 12,5 cm,
- pipety Pasteura,
- kolumny do chromatografii szklane o średnicy wewnętrznej równej 2 cm,
- statywy.

3.3.1. Ekstrakcja pozostałości środków ochrony roślin z gleby i warzyw

Porcję analityczną gleby umieszczano w kolbce Erlenmeyera o pojemności 250 ml, dodawano 100 ml mieszaniny dichlorometan: aceton (9:1; v/v) i odstawiano na 1 godzinę. Po upływie tego czasu zawartość kolbki wytrząsano przez 1 godz. i odstawiono na ok. 10 min. Ekstrakt delikatnie dekantowano i sączono przez warstwę bezwodnego siarczanu sodu umieszczonego na lejku. Glebę przemywano dwukrotnie 20 ml dichlorometanu. Uzyskany przesącz odparowywano na wyparce obrotowej w temperaturze poniżej 40°C, a następnie pozostałości środków ochrony roślin przenoszono ilościowo eterem naftowym do kolby miarowej o pojemności 10 ml.

Porcję analityczną materiału roślinnego umieszczano w pojemniku miksera, i homogenizowano, popłukując pojemnik miksera i lejek Büchnera 50 ml acetonu. Do dalszej analizy pobierano 1/5 objętości uzyskanego przesączu i wprowadzano do rozdzielacza, zawierającego 100 ml 2,5% roztworu siarczanu sodu (Na_2SO_4). Zawartość rozdzielacza energicznie wytrząsano przez 1 minutę z 20 ml dichlorometanu a następnie, po ustaleniu się równowagi, fazę organiczną przepuszczano przez warstwę bezwodnego Na_2SO_4 umieszczonego na sączku bibułowym. Pozostałości substancji aktywnych środków ochrony roślin ekstrahowano jeszcze dwukrotnie, używając za każdym razem 10 ml tego rozpuszczalnika [186]. Sączek przemywano 5 ml dichlorometanu. Połączone ekstrakty odparowywano do sucha w próżniowej wyparce obrotowej Heidolph Laborta 4000 WB ECO przy temperaturze łaźni wodnej nieprzekraczającej 40°C. Pozostałości herbicydów przenoszono ilościowo eterem naftowym do kolby miarowej o pojemności 10 ml.

3.3.2. Oczyszczanie ekstraktów gleby i materiału roślinnego

5 ml uzyskanego ekstraktu wprowadzano pipetą jednomiarową na kolumnę chromatograficzną zawierającą 1,1 g florisilu i 4,5 g bezwodnego siarczanu sodu [223]. Pozostałości eluowano 70 ml mieszaniny eter dietylowy: eter naftowy (3:7, v:v) oraz 70 ml mieszaniny eter naftowy: aceton (9:1, v:v) z szybkością 2 ml/min. Zebrane eluaty odparowywano oddzielnie w próżniowej wyparce obrotowej przy temperaturze łaźni wodnej nie przekraczającej 40°C. Pozostałości środków ochrony roślin przenoszono ilościowo eterem naftowym do kolby miarowej o pojemności 10 ml.

3.3.3. Analiza chromatograficzna pozostałości środków ochrony roślin

Uzyskane ekstrakty analizowano na chromatografie gazowej Hewlett Packard 5890 wyposażonym w detektor azotowo-fosforowy (NPD), (kolumna HP-5 MS; program temperatur: temperatura początkowa 100°C – 1 min → 10°C/min → 260°C – 4 min; łączny czas analizy 21 minut) oraz Agilent 6890 wyposażonym w detektor wychwyty elektronów (ECD), (kolumna DB-1701; program temperatur: temperatura początkowa 120°C – 2min. → 3°C/min. → 180°C – 2 min. → 4°C/min. → 260°C – 6 min. → 25°C/min. → 290°C – 6 min.; łączny czas analizy 57 min.), w zakresie liniowości ich wskazań. Próbkę podawano za pomocą autosamplera, a rejestracji wyników dokonywano za pomocą analitycznej stacji komputerowej ChemStation, w zakresie liniowości ich wskazań.

Stężenia substancji w ekstrakcie końcowym (C_{pr}) obliczono zgodnie ze wzorem:

$$C_{pr} = \frac{H_{pr}}{H_{wz}} \times C_{wz} \quad [\mu\text{g/ml}] \quad (1)$$

gdzie:

C_{pr} – stężenie substancji w ekstrakcie końcowym [$\mu\text{g/ml}$],

H_{pr} – wysokość piku próbki,

H_{wz} – wysokość piku wzorca,

C_{wz} – stężenie wzorca [$\mu\text{g/ml}$].

Poziom pozostałości poszczególnych analizowanych substancji obliczono zgodnie z ogólnym wzorem:

$$P = \frac{C_{pr} \times V}{m} \quad [\mu\text{g/g}] \quad (2)$$

gdzie:

P – poziom pozostałości poszczególnych analizowanych substancji [$\mu\text{g/g}$],

C_{pr} – stężenie substancji w ekstrakcie końcowym [$\mu\text{g/ml}$],

V – objętość końcowa ekstraktu [ml],

m – masa próbki w ekstrakcie [g].

Dolne granice oznaczalności (DGO) dla poszczególnych związków wynosiły: 0,001 mg/kg dla linuronu, 0,004 mg/kg dla fluorochloridonu i metrybuzyny oraz 0,01 mg/kg dla oksyfluorofenu i pendimetaliny.

Zawartości środków ochrony roślin w glebie i warzywach wyrażano w mg/kg [$\mu\text{g/g}$]. Pozostałości badanych substancji oznaczano metodą wzorca zewnętrznego na detektorze ECD i potwierdzano na detektorze NPD lub też odwrotnie.

3.4. Wyznaczanie przebiegu zanikania herbicydów

Przebieg zmian pozostałości badanych substancji aktywnych ś.o.r. opisywano równaniem wykładniczym $P_t = P_0 \times e^{-kt}$ (wykorzystując w tym celu oprogramowanie OriginPro8 firmy OriginLab Corporation), w którym P_0 oznacza średnią pozostałość danej substancji w momencie $t=0$. Na podstawie wyznaczonych trendów zmian pozostałości s. a. ś.o.r., obliczono okresy, po których nastąpi ich spadek o połowę ($t_{1/2}$) oraz do poziomu stanowiącego 10% wartości początkowej ($t_{1/10}$) zgodnie z poniższymi równaniami:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad t_{1/10} = \frac{\ln 10}{k} \quad (3)$$

3.5. Szacowanie ryzyka zdrowotnego

W celu oszacowania dziennego pobrania danego składnika aktywnego środka ochrony roślin (ekspozycja chroniczna), przyjętego za Unią Europejską masę ciała (m.c.) dorosłego konsumenta 70,1 kg, dziecka 14,5 kg, średnie spożycie danego artykułu pochodzenia roślinnego wg. Rocznika Statycznego, oraz stwierdzone pozostałości zgodnie z następującym wzorem:

$$\text{Pobranie} = \frac{S \times P}{m.c.} \quad [\text{mg/kg} \times \text{m.c.}] \quad (4)$$

gdzie:

P – najwyższa stwierdzona pozostałość [mg/kg],

S – spożycie dojrzałych owoców lub w warzyw [kg],

$m.c.$ – masa ciała konsumenta (dla dorosłego osobnika przyjmuje się 70,1 kg, dla dziecka 14,5 kg).

Pobranie pozostałości badanej substancji odnoszono do wartości ADI i obliczano, jaką część ADI ono stanowi zgodnie ze wzorem:

$$\% ADI = \frac{P}{ADI} \times 100\% \quad (5)$$

gdzie:

P – pobranie pozostałości chemicznych ś.o.r. przy spożyciu S kg marchwi [mg/kg],

ADI – dzienne dopuszczalne spożycie [mg/kg].

Przekształcając wzór (4) obliczano również ile konsument musiałby spożyć warzyw, by wyznaczona przez ADI granica każdej s. a. została przekroczona, zgodnie ze wzorem:

$$S = \frac{ADI \times m.c.}{P} \quad (6)$$

gdzie:

S – spożycie [kg],

ADI – dopuszczalne dzienne pobranie [mg/kg],

P – najwyższa stwierdzona pozostałość [mg/kg],

$m.c.$ – masa ciała konsumenta [kg].

Jednorazowe dzienne pobranie danego składnika aktywnego (ekspozycja ostra) w UE oblicza się przyjmując masę ciała ($m.c.$) dorosłego człowieka 70,1 kg, dziecka 14,5 kg, 97,5 percentyl spożycia, najwyższe stwierdzone pozostałości oraz współczynnik zmienności ($v = 2-10$) wg wzoru:

$$Pobranie = \frac{S_{97,5 \text{ percentyl}} \times P_{max} \times v}{ARfD \times m.c.} \quad [\text{mg/kg} \times m.c.] \quad (7)$$

gdzie:

$S_{97,5 \text{ percentyl}}$ – spożycie [kg],

P – najwyższa stwierdzona pozostałość [mg/kg],

$m.c.$ – masa ciała konsumenta [kg],

ν – współczynnik zmienności pozostałości [*dla owoców i warzyw drobnych (do 25 g) – 1, dla średnich (od 25 do 250 g) – 7 i dla dużych (250 g) – 5*].

Z uwagi na brak niektórych danych np. odnośnie struktury spożycia warzyw w Polsce, jednorazowe pobranie obliczono na podstawie spożycia marchwi wynoszącego 1 kg, najwyższych stwierdzonych pozostałości zawartych w dojrzałej marchwi, dla $\nu=1$ oraz przyjmując masę ciała ($m.c.$) dorosłego człowieka 70,1 kg, dziecka 14,5 kg, i właściwe ARfD.

Jednorazowe pobranie lub pobranie w ciągu jednego dnia porównuje się do ARfD i oblicza z wzoru:

$$\% ARfD = \frac{P}{ARfD} \times 100\% \quad (8)$$

gdzie:

P – pobranie pozostałości chemicznych ś.o.r. przy spożyciu 1 kg warzyw [mg/kg],

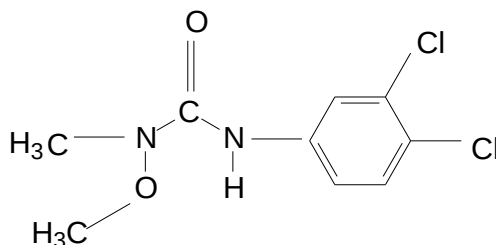
$ARfD$ – ostra dawka referencyjna [mg/kg].

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

4.1. Uwagi ogólne

Przebadano następujące substancje aktywne: linuron, fluorochloridon, metrybuzynę, oksyfluorfen i pendimetalinę, a ich nazwy chemiczne podano zgodnie z ustaleniami międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (*International Union of Pure and Applied Chemistry*; IUPAC). Krótką charakterystykę badanych związków przedstawiono poniżej.

Linuron (Rys. 25), 3-(3,4-dichloro fenylo)-1-metoksy-1-metylo mocznik, o wzorze sumarycznym $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$ i masie cząsteczkowej równej 249,1 g/mol, jest bezwoną, białą, krystaliczną substancją o temperaturze topnienia 93–94°C. W wodzie praktycznie nie rozpuszcza się (63,8 mg/l w temp. 20°C i pH=7), dobrze w acetonie i chloroformie, natomiast słabo w węglowodorach alifatycznych. Jest stabilny w środowisku wodnym o odczynie obojętnym; hydrolizuje w środowisku kwaśnym lub zasadowym w podwyższonych temperaturach [36, 91, 153].



Rys. 25. Linuron

Linuron jest substancją aktywną preparatów Afalon 50 WP, Afalon Dyspersyjny 450 SC, Linurex 500 SC, Linurex 50 WP, Linusol Stefes 450 SC o działaniu układowym wprowadzonym na rynek w 1960 roku, zarejestrowanym po raz pierwszy w Polsce w 1967 roku [153]. Aktualnie jest stosowany w uprawach roślin baldaszkowych (marchew, pietruszka, kolendra siewna, koper włoski i kminek), bobowatych (bób, bobik, groch, łubin i soja) oraz lnianych, konopi, kukurydzy i słonecznika. Poza tym jest zalecany na plantacjach czosnku, cebuli nasiennej i mieczyków po ich

wysadzeniu, a także w uprawach selerów, porów, mięty pieprzowej i szalwii lekarskiej po wysadzeniu i przyjęciu się rozsady. Nadaje się też do odchwaszczania ziemniaków, chrzanu, rabarbaru, szparagów, krzewów ozdobnych i szkólek drzew owocowych [36, 51, 52, 59, 153].

Linuron pobierany jest głównie przez korzenie (w mniejszym stopniu przez liście), skąd wraz z prądem transpiracyjnym transportowany jest do liści. W wyniku jego działania następuje najpierw wstrzymanie wzrostu chwastów, a następnie charakterystyczne żółknięcie i pojawienie się nekroz od wierzchołka pędu, obejmujące stopniowo całe rośliny. Praktycznie działa skutecznie tylko od wschodów do wykształcenia 4 liści. Zastosowany przed wschodami chwastów (doglebowo) wykazuje aktywność biologiczną przez kilka tygodni. Jako herbicyd posiada szeroki zakres działania i zastosowania. Niszczy chwasty jednoroczne jedno- i dwuliścienne. Obumieranie chwastów przebiega wolno i trwa około 8–14 dni. Liście takich roślin najpierw żółkną, a następnie obumierają od wierzchołka do krawędzi [36, 39, 83, 153].

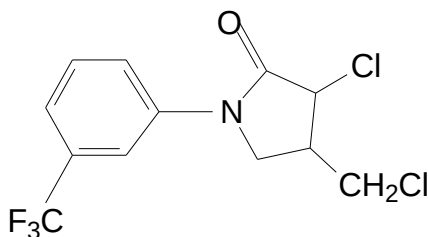
Do chwastów wrażliwych na działanie linuronu należy: miotła zbożowa (*Apera spica-venti*), kurzyślad polny (*Anagallis arvensis*), tasznik pospolity (*Capsella bursa pastoris*), komosa biała (*Chenopodium album*), żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora*), jasnota różowa (*Lamium amplexicaule*) i purpurowa (*Lamium purpureum*), mak polny (*Papaver rhoeas*), szczyr roczny (*Mercurialis annua*), jaskier polny (*Ranunculus arvensis*), rzodkiew świrzepa (*Raphanus raphanistrum*), gorczyca polna (*Sinapis arvensis*), starzec zwyczajny (*Senecio vulgaris*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), tobołki polne (*Thlaspi arvense*), niezapominajka polna (*Myosotis arvensis*) oraz rdest powojowaty (*Polygonum convolvulus*) [11, 36, 51, 52, 59, 146, 153].

Znacznie słabiej od poprzednio wymienionych chwastów niszczy palusznik krawy (*Digitaria sanguinalis*), wiechlinę roczną (*Poa annua*), chabra bławatka (*Centaurea cyanus*), pokrzywę żegawkę (*Urtica urens*), przetacznik bluszczykowy (*Veronica hederifolia*) i perski (*Veronica persica*), rdest kolankowy (*Polygonum nodosum*) i ptasi (*Polygonum aviculare*), rumianek pospolity (*Matricaria chamomilla*), wyczyniec polny (*Alopecurus myosuroides*) i wykę wąskolistną (*Vicia angustifolia*). Nie zwalcza natomiast dymnicy pospolitej (*Fumaria officinalis*), ostrożnia polnego (*Cirsium arvense*), przytulii czepnej (*Galium aparine*), rumianu polnego (*Anthemis arvensis*), owsa głuchego (*Avena fatua*), perzu

właściwego (*Agropyrum repens*) i innych chwastów wieloletnich [11, 36, 51, 52, 59, 146, 153].

Linuron wykazuje małą mobilność w glebie, co ze względu na jego rozpuszczalność w wodzie może doprowadzić do zanieczyszczenia warstw wodonośnych. Rozkład w glebie następuje głównie przez mikroorganizmy glebowe, natomiast fotodegradacja oraz utlenianie się, nie są istotnym czynnikiem przyczyniającym się do jego rozpadu w glebie [223, 224]. Herbicyd ten stymuluje rozwój bakterii i promieniowców oraz hamuje wzrost grzybów w glebie i uprawach roślin strączkowych, co powoduje również spadek aktywności bakterii brodawkowych (korzeniowych) [41, 45].

Fluorochloridon (Rys. 26), 3-chloro-4-(chlorometylo)-1-[3 trifluorometylo fenylo]-2-pirolidynon o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{10}Cl_2F_3NO$ i masie cząsteczkowej równej 312 g/mol, jako czysty związek jest bezbarwną, krystaliczną substancją, natomiast jako produkt techniczny jest beżowo-brązowym ciałem o temperaturze topnienia 72–73°C. W wodzie praktycznie nie rozpuszcza się (28 mg/l w temp. 20°C), natomiast dość dobrze rozpuszcza się w acetonie, chlorobenzenie, ksylenie i etanolu (100–150 g/l) [36, 90, 153].

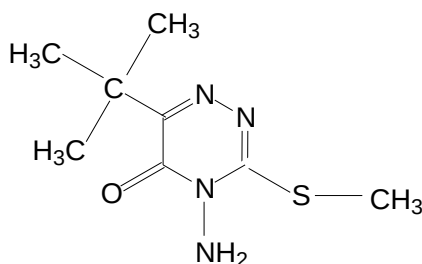


Rys. 26. Fluorochloridon

Fluorochloridon, związek z grupy anilidów, pochodnych pirolidonu, jest selektywnym herbicydem działającym na chwasty głównie w czasie kiełkowania. Do roślin dostaje się przez korzenie i części nadziemne wschodzących chwastów, tj. przez łodyżkę podliścieniową u dwuliściennych i koleoptyle traw. Stosowany jest dogłębowo w celu ochrony przed chwastami m.in. w uprawach: pszenicy ozimej, pszenżycie ozimym, życie, ziemniaku, marchwi, pietruszce, selerze, pasternaku, czosnku oraz koperku na nasiona. W innych krajach zalecany jest również w celu ochrony upraw bawełny i słonecznika. Jest substancją aktywną preparatów Racer 250 CS oraz Racer 250 EC [36, 88, 90, 126, 153].

Do roślin najbardziej wrażliwych na ten herbicyd należy: miotła zbożowa (*Apera spica-venti*), kurzyślak polny (*Anagallis arvensis*), wiechlina roczna (*Poa annua*), dymnica pospolita (*Fumaria officinalis*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), jasnota purpurowa (*Lamium purpureum*) i różowa (*Lamium amplexicaule*), komosa biała (*Chenopodium album*), mak polny (*Papaver rhoeas*), maruna bezwonna (*Matricaria perforata*), przetacznik bluszczowy (*Veronica hederifolia*) i perski (*Veronica persica*), przytulia czepna (*Galium aparine*), rumianek pospolity (*Matricaria chamomilla*), tasznik pospolity (*Capsella bursa pastoris*), tobołki polne (*Thlaspi arvense*) i żóltlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora*). Znacznie słabiej reaguje na ten związek gorczyca polna (*Sinapis arvensis*), rdest kolankowy, powojowaty i ptasi (*Polygonum nodosum*, *Polygonum convolvulus*, *Polygonum avicular*) rumian polny (*Anthemis arvensis*), rzodkiew świrzepa (*Raphanus raphanistrum*), szczyr roczny (*Mercurialis annua*), włośnica sina i zielona (*Setaria pumila* i *Setaria viridis*), fiołek polny (*Viola arvensis*), chwastnica jednostronna (*Echinochloa crus-galli*), palusznik krwawy (*Digitaria sanguinalis*) i wyczyniec polny (*Alopecurus myosuroides*). Nie niszczy natomiast perzu (*Agropyrum repens*), powoju polnego (*Convolvulus arvensis*) ostrożnia polnego (*Cirsium arvense*) i innych chwastów wieloletnich o dobrze rozwiniętym systemie korzeniowym [11, 36, 146, 153].

Metrybuzyna (Rys. 27), 4-amino-6-tert-butylo-4,5-dihydro-3-metylotio-1,2,4-triazyn-5-on związek o wzorze sumarycznym $C_8H_{14}N_4OS$ i masie cząsteczkowej równej 214,3 g/mol, chemicznie czysta jest bezbarwną, krystaliczną substancją o słabym specyficznym zapachu i temperaturze topnienia 125–126°C. W wodzie rozpuszcza się bardzo słabo (1,2 g/l w temp. 20°C), natomiast łatwo w wielu rozpuszczalnikach organicznych (w dimetyloformamidzie 1780 g/l, cykloheksanonie 1000 g/l, chloroformie 850 g/l, acetonie 220 g/l, benzenie 820 g/l, etanolu 190 g/l). W środowisku obojętnym, a także w lekko kwaśnym oraz w zasadowym do pH 12 jest związkiem trwałym [36, 92, 153, 217].



Rys. 27. Metrybuzyna

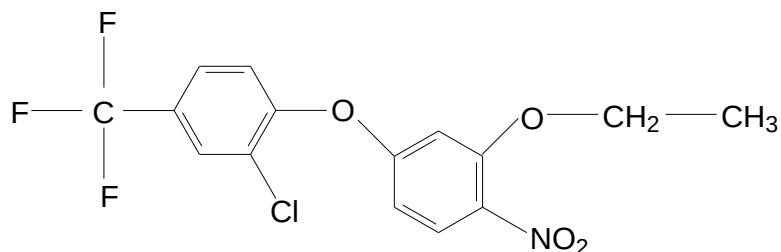
Metrybuzyna, związek z grupy triazyn, jest selektywnym herbicydem o działaniu układowym. Odznacza się stosunkowo szerokim spektrum działania. Do roślin dostaje się głównie przez korzenie oraz w mniejszym stopniu przez liście. W roślinach wrażliwych hamuje przebieg fotosyntezy oraz wstrzymuje inne procesy fizjologiczne w nich zachodzące. Niszczy jednoroczne chwasty jedno- i dwuliścienne. Stosowana jest przede wszystkim do odchwaszczania plantacji ziemniaków po obredleniu, pomidorów 7–10 dni po wysadzeniu rozsady, poza tym może być stosowana na wałach szparagów przed ukazaniem się wypustek oraz do ochrony bobiku, soi, grochu, łubinu, matecznika jabłoni [24, 36, 62, 70, 153].

Do chwastów wrażliwych na ten związek należy wiechlina roczna (*Poa Anna*) i włośnice (*Setaria pumila*, *Setaria verticillata*), a z dwuliściennych szarłat prosty (*Amaranthus chlorostachys*), kurzyśląd polny (*Anagallis arvensis*), pokrzywa żegawka (*Urtica urens*), tasznik pospolity (*Capsella bursa pastoris*), chaber bławatek (*Centaurea cyanus*), fiołek trójbarwny (*Viola tricolor*), złocień polny (*Chrysanthemum segetum*), dymnica pospolita (*Fumaria officinalis*), poziwienik szorstki (*Galeopsis tetrachit*), żóltlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora*), jasnota purpurowa (*Lamium purpureum*) i różowa (*Lamium amplexicaule*), szczawik żółty (*Oxalis stricta*), mak polny (*Papaver rhoeas*), rdest kolankowaty (*Polygonum nodosum*), gorczyca polna (*Sinapis arvensis*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media*), tobołki polne (*Thlaspi arvense*) i rzodkiew świrzepa (*Raphanus raphanistrum*) [11, 36, 146, 153]. Mniej skutecznie niszczy owies głuchy (*Avena fatua*), chwastnicę jednostronną (*Echinochloa crus-galli*), palusznik krwawy (*Digitaria sanguinalis*), wyczyniec polny (*Alopecurus myosuroides*) oraz rdest powojowaty (*Polygonum convolvulus*) i ptasi (*Polygonum aviculare*).

Psianka czarna (*Solanum nigrum*), przytulia czepna (*Galium aparine*), perz właściwy (*Agropyrum repens*) oraz chwasty wieloletnie takie jak ostrożeń polny (*Cirsium arvense*), skrzyp polny (*Equisetum arvense*), powój polny (*Convolvulus arvensis*), mlecz polny (*Sonchus arvensis*) są praktycznie odporne na działanie tej substancji [11, 36, 146, 153].

Oksyfluorofen (Rys. 28), 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl 3-etoksy-4-nitrofenylo eter, związek o wzorze sumarycznym $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$ i masie cząsteczkowej równej 361,70 g/mol, jest biało-pomarańczowym lub czerwono-brązowym krystalicznym ciałem stałym o zapachu dymu. Temperatura topnienia oksyfluorofenu wynosi 84–85°C. W wodzie praktycznie nie rozpuszcza się (0,116 mg/l w temp. 25°C),

natomiast dobrze w większości rozpuszczalników organicznych np. acetonie czy, cykloheksanonie. W przypadku wystawienia na promieniowanie UV ulega rozkładowi [36, 93, 153, 216].



Rys. 28. Oksyfluorofen

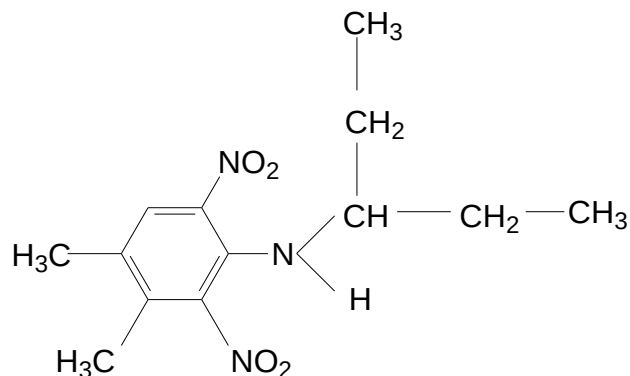
Oksyfluorofen związek z grupy difenylesterów, jest selektywnym herbicydem kontaktowym zarejestrowanym po raz pierwszy w Polsce w 1987. Przenika do roślin głównie przez liście (pędy) w mniejszym stopniu przez korzenie. Powoduje zaburzenia procesu fotosyntezy, jest inhibitorem oksydazy protoporfirynogenu. Stosowany jest dogłębowo lub nalistnie głównie do ochrony cebuli, kapusty głowiastej i jabłoni. Jest substancją aktywną preparatów Galigan 240 EC oraz Goal 240 EC [36, 83, 93, 153, 216].

Do chwastów wrażliwych na działanie oksyfluorofenu należy dymnica pospolita (*Fumaria officinalis*), fiołek polny (*Viola arvensis*), gorczyca polna (*Sinapis arvensis*), kosmosa biała (*Chenopodium album*), kurzyślad polny (*Anagallis arvensis*), mak polny (*Papaver rhoeas*), psianka czarna (*Solanum nigrum*), skrzyp polny (*Equisetum arvense*) oraz tasznik pospolity (*Capsella bursa pastoris*) [11, 146, 153].

Oksyfluorofen jest bardzo odporny na degradację w środowisku glebowym, nie podlega również degradacji mikrobiologicznej oraz nie ulega hydrolizie przy pH równym 5, 7 lub 9. Głównym mechanizmem degradacji w glebie może być fotodegradacja i proces odparowywania z powierzchni wilgotnych gleb. Związek ten wykazuje tendencje do adsorpcji z cząstkami gleby i jest prawie nierozpuszczalny w wodzie. Rozkład pod wpływem światła następuje powoli, ok. 15% związku ulega degradacji na powierzchni gleby w ciągu 28 dni [6, 36, 126, 153, 216, 231].

Pendimetalina (Rys. 29), N-(1-etylopropylo)-3,4-dimetylo-2,6-dinitroanilina, związek o wzorze sumarycznym $C_{13}H_{19}N_3O_4$ i masie cząsteczkowej równej 281,3 g/mol jest żółto-pomarańczową, krystaliczną substancją o temperaturze topnienia 54–58°C. W wodzie praktycznie nie rozpuszcza się (1,05 mg/lw temp. 20°C), dobrze zaś

w acetonie, ksylenie, heptanie, izopropanolu. Łatwo rozpuszcza się w benzenie, toluenie, chloroformie i dichlorometanie, słabo natomiast w eterze naftowym i w benzynie [36, 94, 153, 210].



Rys. 29. Pendimetalina

Pendimetalina, związek z grupy dinitroanilin, jest selektywnym herbicydem o działaniu układowym wprowadzonym na rynek w 1972 roku. Przenika do roślin przez korzenie i liście. Mechanizm jej działania polega na zakłóceniu powstania i funkcjonowania mikrotubulii oraz podziałów mitotycznych. Stosowany jest dogłębowo do ochrony zbóż ozimych, kukurydzy, ziemniaka, bobiku, upraw warzywniczych i niektórych roślin ozdobnych (lilie, mieczyk ogrodowy, tulipan) [36, 72, 94, 144, 153, 210].

Do chwastów wrażliwych na działanie pendimetaliny należą np.: chwastnica jednostronna (*Echinochloa crus-galli*), gorczyca polna (*Sinapis arvensis*), gwiazdnica pospolita (*Stellaria media* (L.) Vill.), jasnota purpurowa (*Lamium purpureum*), jasnota różowa (*Lamium amplexicaule*), komosa biała (*Chenopodium album*), miotła zbożowa, (*Apera spica-venti*), przytulia czepna (*Galium aparine*), rzodkiew świrzepa (*Raphanus raphanistrum*), sporek polny (*Spergula arvensis*), szarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus*), wiechlina roczna (*Poa annua*) [11, 36, 94, 146, 153].

Herbicyd ten jest substancją aktywną preparatów Stomp 330 EC, Stomp 400 SC, Panida 330 EC, Escort 263 EC (+imazamoks), Maraton 375 SC (+ izoproturon), Tazastomp 500 SC (+ atrazyna) [153].

W warunkach beztlenowych może ulec biodegradacji mikrobiologicznej. Ulega powolnemu fotorozkładowi i odparowaniu. Jest bardzo dobrze absorbowany w glebie, praktycznie nie rozpuszczalny w wodzie. Nie stwarza zagrożenia skażenia wód gruntowych, ale może ulegać degradacji w świetle i w zbiornikach wodnych [144, 201].

Ochrona wybranych warzyw. Aktualny wykaz preparatów dopuszczonych do obrotu handlowego jest corocznie publikowany w Dzienniku Urzędowym Ministerstwa Rolnictwa. Od wielu lat producenci warzyw korzystają z „Programu ochrony roślin warzywnych” opracowanego przez Instytut Warzywnictwa, zatwierdzonego przez Ministerstwo Rolnictwa. Część tego „Programu” stanowi zalecenia stosowania preparatów chwastobójczych.

Ochrona marchwi. Marchew jest rośliną bardzo wrażliwą na zachwaszczenie. Wynika to z długiego okresu kiełkowania nasion, wolnego tempa wzrostu i związanego z tym słabego zacieniania gleby na początku okresu wegetacji. Z tego powodu przygotowując stanowisko pod uprawę marchwi należy poświęcić szczególną uwagę zwalczaniu chwastów (Rys. 30).



Rys. 30. Fragment plantacji marchwi nieopryskiwanej herbicydami; po lewej widoczny fragment plantacji z zastosowaną ochroną (*fot. A. Jaźwa*)

Program ochrony marchwi przed chwastami, uwzględniający użycie herbicydów, powinien być dostosowany do sposobu uprawy, terminu siewu, dynamiki pojawiania się poszczególnych gatunków chwastów, ich liczebności i składu gatunkowego oraz faz rozwojowych marchwi i chwastów w czasie wykonywania zabiegu. Istotne znaczenie mają też warunki glebowe decydujące o wyborze dawki herbicydów, a także fizyczne właściwości gleby, wilgotność, temperatura gleby i powietrza [40-44, 189].

W Polsce do zwalczania chwastów w uprawie marchwi zaleca się między innymi: pendimetalinę, fluorochloridon, linuron, prometrynę, trifluralinę, a także

niektóre graminydy [40, 41, 189].

Zastosowanie herbicydów w całym okresie rozwoju marchwi przedstawia się następująco:

- 5 dni po siewie stosuje się preparat Stomp 330 EC (s. a.: pendimetalina, 330 g/l), można również stosować Racer 250 EC (s. a.: fluorochloridon, 250 g/l) lub Racer 250 EC (s. a.: fluorochloridon, 250 g/l w dawce 1,5–2 l) w mieszaninie z Afalonem Dyspersyjnym 450 SC (s. a.: linuron, 450g/l w 1 l);
- do 10 dni po siewie, lecz przed skielkowaniem nasion marchwi stosuje się Afalon Dyspersyjny 450 SC (s. a.: linuronu, 450 g/l), w dawce 1,5–2 l/ha lub preparat Linurex 50 WP (s. a.: linuron, 50%) w dawce 1,5–2 kg/ha;
- jeżeli na plantacji nie zastosowano herbicydów doglebowych, można użyć herbicydów działających nalistnie np. Basta 150 SL (s. a.: glufosynat amonowy, 150 g/l) w dawce 3 l/ha, Reglone 200 SL (s. a.: dikwat, 200g/l) w dawce 2–3 l/ha, Roundap 360 SL (s. a.: glifosat, 360 g/l) w dawce 1,5–2 l/ha;
- w fazie 3–5 liści marchwi stosuje się Linurex 50 WP (s. a.: linuron) w dawce 1,5–2 kg/ha lub Afalon Dyspersyjny (s. a.: fluorochloridon) w dawce 1,5–2 l/ha [41, 123, 144-147, 189].

Herbicydy zalecane do ochrony marchwi można również stosować metodą dawek dzielonych w trzech zabiegach:

- do 10 dni po siewie – Afalon Dyspersyjny 450 SC (0,75 l/ha) lub Racer 250 EC (1,2 l/ha);
- w fazie 1–2 liści marchwi – Afalon Dyspersyjny 450 SC (0,375–0,5 l/ha);
- po 7–14 dniach – Afalon Dyspersyjny 450 SC (0,375–0,5 l/ha);
- 2–3 dni przed wschodami marchwi można zastosować Reglone 200 SL (s. a.: dikwat, 200g/l) w zalecanych dawkach, a następnie, po wschodach marchwi, począwszy od fazy 1–2 liści, wykonać dwa opryski Afalonem Dyspersyjnym 450 SC w dawce 0,375–0,5 l/ha [41, 123, 144-147, 189].

Ochrona cebuli. Cebula z racji swojego pokroju bezwzględnie wymaga ochrony przed chwastami. Najbardziej wrażliwa na zachwaszczenie jest w początkowym okresie wegetacji, czyli od wschodów do fazy 2–3 liści. Utrzymanie pola wolnego od zachwaszczenia do czasu zbiorów wymaga najczęściej przeprowadzenia 3 zabiegów:

- celem pierwszego zabiegu jest utrzymanie plantacji cebuli w stanie wolnym od chwastów, od wschodów do stadium 2–3 liści cebuli, kiedy możliwe jest zastosowanie preparatów nalistnych. Przed wschodami rośliny uprawnej, do zwalczania pierwszej fali wschodów chwastów można zastosować preparaty nieselektywne np. Reglone 200 SL (s. a.: dikwat, 200 g w 1 litrze środka) lub Avans Premium 360 LS (s. a.: glifosat, 360 g w 1 litrze środka);
- celem drugiego zabiegu jest zwalczanie wtórnego zachwaszczenia gatunkami dwuliściennymi, od stadium 2–3 liści cebuli do końca wegetacji. Po wschodach cebuli możliwe jest zwalczanie licznych gatunków chwastów dwuliściennych preparatem Lentagran 45 WP (s. a.: pirydat, 45%);
- celem trzeciego z zabiegów jest likwidacja pojawiających się chwastów jednoliściennych, głównie perzu właściwego (*Agropyrum repens*) i chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crus-galli*). Do tego celu polecany jest Fusilade Forte150 EC (s. a.: fluazyfop-P-butyl, 150 g w 1 litrze środka) [13, 67].

Cebula z siewu. Cebulę wysiewa się wczesną wiosną, zwykle końcem marca lub na początku kwietnia. Obecnie cebulę odchwaszcza się głównie chemicznie. Wynika to między innymi z pasowo-rzędowego wysiewu i niewielkiej odległości między rzędami (Rys. 31). Do siewu precyzyjnego używana jest też mała ilość nasion, a to z kolei wymaga dobrego zabezpieczenia przed chwastami już od samych wschodów. W zależności od warunków, gatunku chwastów i dynamiki ich pojawiania się trzeba stosować przemiennie różne środki. Możliwości ich wyboru są coraz mniejsze i ograniczają się do kilku substancji aktywnych [41, 48, 122].



Rys. 31. Plantacja pasowo-rzędowej cebuli z siewu (fot. A. Jaźwa)

Zastosowanie herbicydów w całym okresie rozwoju cebuli z siewu przedstawia się następująco:

- bezpośrednio po siewie zalecany jest Stomp 330 EC (s. a.: pendimetalina, 330 g w 1 litrze środka) w dawce 3–5 l/ha;
- 2–3 dni przed wschodami cebuli, na małe siewki chwastów można zastosować preparaty nalistne, takie jak: Reglone 200 SL (s. a.: dikwat, 200 g w 1 litrze środka) w dawce 2–3 l/ha, Basta 150 SL (s. a.: glufasynat amonu, 150 g w 1 litrze środka) w dawce 3 l/ha lub jeden z glifosatów – Avans 330 SL (330 g w 1 litrze środka), Roundup Ultra 360 SL (360 g w 1 litrze środka) w dawce 1,5–2 l/ha lub zmniejszonej do 1–1,5 l/ha z dodatkiem adiuwanta Adbios 85 SL (1,5 l/ha), Sting CT 120 SL w dawce 3–4 l/ha;
- po wschodach cebuli, gdy jej siewki przejdą fazę zgiętego kolanka, ale nie później niż 6 tygodni przed zbiorem, w okresie kielkowania chwastów, można wykonać zabieg preparatem Ramrod Flo 480 SC (s. a.: propachlor, 480 g w 1 litrze środka) lub Satecid 65 WP (s. a.: propachlor, 65%).
- w fazie 1–2 liści, na kielkujące i wschodzące chwasty, można zastosować Stomp 330 EC. Gdy w tym terminie część chwastów jest w fazie liścieni (wcześnie po wschodach), do herbicydu Stomp 330 EC (3 l/ha) dobrze jest dodać preparat wspomagający Olbras 88 EC (1,5 l/ha);
- w fazie 3 liści cebuli zalecany jest Goal 240 EC (s. a.: oksyfluorofen, 240 g w 1 litrze środka) lub Galigan 240 EC (s. a.: oksyfluorofen, 240 g w 1 litrze środka) w dawce 0,5 l/ha. Goal 240 EC i Galigan 240 EC można stosować metodą dawek dzielonych, 2–3-krotnie w odstępach kilkudniowych, na małe chwasty, jako uzupełnienie użytych wcześniej herbicydów:
 - w fazie 2 liści cebuli – Goal 240 EC w dawce 0,1–0,25 l/ha lub Galigan 240 EC w dawce 0,25 l/ha,
 - po 7–10 dniach – Goal 240 EC w dawce 0,1–0,25 l/ha lub Galigan 240 EC w dawce 0,3 l/ha,
 - można też zabieg wykonać 3-krotnie, stosując w kolejnych opryskiwaniach dawkę 0,1 l/ha. Galiganem 240 EC pierwszy zabieg można wykonać, gdy cebula jest w fazie od „półtora liścia” do 2 liści, drugi i trzeci w odstępach 5–7 dni, natomiast Goalem 240 EC pierwszy zabieg można wykonać nie wcześniej niż po wytworzeniu przez cebulę 2 liści, a dwa następne zabiegi nie wcześniej, niż co 7–10 dni [41, 48, 122, 156, 157].

- od fazy 3 liści cebuli, ale nie później niż 28. dni przed zbiorem, od wschodów chwastów dwuliściennych do fazy 4 liści właściwych zalecany jest Lentagran 45 WP (s. a.: pirydat, 45%), w dawce 1,5–2 kg/ha;
- gdy na plantacji pojawiają się chwasty wieloletnie, od fazy 3 liści cebuli, lecz nie później niż 6 tygodni przed zbiorem, można stosować Lontrel 300 SL (s. a.: chlopyralid, 300 w 1 litrze środka) w dawce 0,3–0,4 l/ha [41, 122, 156, 157].

Cebula z dymki. Cebula z dymki jest uprawiana przeważnie na wczesną cebulę ze szczypiorem, sprzedawaną w pęczkach, zbieraną zwykle końcem maja i na początku czerwca lub też na wczesną cebulę suchą zbieraną około połowy lipca. Przy uprawie na zbiór, można stosować wszystkie preparaty zalecane dla cebuli z siewu, natomiast przy uprawie na sprzedaż ze szczypiorem, w pęczkach tylko preparaty dopuszczone do takiego sposobu użytkowania cebuli. Jest to zazwyczaj zaznaczone w instrukcjach herbicydów [41, 48, 122].

Przebieg ochrony cebuli z dymki przedstawia się w następujący sposób:

- do 5 dni po sadzeniu można stosować Goal 240 EC (s. a.: oksyfluorofen, 240 g w 1 litrze środka) w dawce 1–1,5 l/ha lub Stomp 330 EC (s. a.: pendimetalina, 330 g w 1 litrze środka) w dawce 4–5 l/ha [38, 115, 146, 147];
- w uprawie na zbiór suchych cebul, 7–10 dni po sadzeniu można zastosować: Azogard 50 WP (s. a.: prometryna, 50%), Gesagard 50 WP (s. a.: prometryna, 50%), lub Prometrex 50 WP (s. a.: prometryna, 50%) w dawce 1,5–3 kg/ha, Gesagard 500 SC (s. a.: prometryna, 500 g w 1 litrze środka) lub Prometrex 500 SC (s. a.: prometryna, 500 g w 1 litrze środka) w dawce 1,5–3 l/ha. W przypadku sadzenia dymki o średnicy poniżej 15 mm dawka tych herbicydów nie powinna przekraczać 1,5 kg lub 1 l/hektar. W tym samym terminie zalecane są: Proponit 720 EC (s. a.: propizochlor, 720 g w 1 litrze środka) w dawce 2–2,5 l/ha, Proponit 720 EC (s. a.: propizochlor, 720g w 1 litrze środka) (2 l/ha) + Azogard 50 WP (s. a.: prometryna, 50%), – 2 kg/ha, RamrodFlo 480 SC (s. a.: propachlor, 480 g w 1 litrze środka) w dawce 8–12 l/ha, Satecid 65 WP (s. a.: propachlor, 65%) 5–8 kg/ha [41, 122, 156, 157];
- po wschodach, gdy wysokość cebuli wynosi 5–10 cm, można zastosować Stomp 330 EC (s. a.: pendimetalina, 330 g w 1 litrze środka) w dawce 4 l/ha;

- gdy liście cebuli osiągną wysokość 10–15 cm, po wschodach chwastów dwuliściennych (od fazy liścieni do 2–4 liści) zalecany jest Lentagran 45 WP (s. a.: pirydat, 45%) w dawce 1,5–2 kg/ha [41, 122, 156, 157].

Ochrona ziemniaka. Jednym z elementów prawidłowego rozwoju ziemniaka jest ograniczenie konkurencyjnego działania chwastów, w dwóch okresach ich występowania: na początku (zachwaszczenie pierwotne) i pod koniec sezonu wegetacyjnego (zachwaszczenie wtórne).

Chwasty dwuliścienne rosnące w ziemniakach znacznie obniżają plony i utrudniają zbiory. Można je zwalczać chemicznie w jednym z podanych terminów:

- nie później niż 10 dni po posadzeniu, przed wschodami roślin ziemniaka,
- po wschodach ziemniaków [212].

Zastosowanie herbicydów w całym okresie rozwoju ziemniaka przedstawia się następująco:

- do 10 dni po posadzeniu (w wypadku odmian wczesnych lub sadzenia bulw podkiełkowanych do 3 dni po wykonaniu tej czynności), stosuje się dwa preparaty: Racer 250 EC (s. a.: fluorochloridon, 250 g w 1 litrze środka), który może być użyty sam lub w mieszaninach oraz Command 480 EC (s. a.: chlomazon, 480 g w 1 litrze środka) [38, 117, 146];
- do 3 dni przed wschodami ziemniaków, można stosować preparaty zawierające w swoim składzie linuronu (np. Afalon Dyspersyjny 450 SC) oraz preparat Stomp 330 EC (s. a.: pendimetalina, 330g w 1 litrze środka) sam lub w mieszaninie z Afalonem Dyspersyjnym 450 SC (s. a.: linuron, 450 g w 1 litrze środka) [41, 124, 156, 157];
- po wschodach chwastów można wykorzystać zabiegi z zastosowaniem herbicydów z grupy regulatorów wzrostu zawierających MCPA (Chwastoksy) lub zawierające glifosat (np. Roundup), który także można stosować z niektórymi adiuwantami. Reglone 200 SL (s. a.: dikwat, 200 g w 1 litrze środka) w mieszaninie z linuronem (np. Afalon) dodatkowo zapobiegają późniejszym wschodom chwastów [41, 124, 156, 157].

Substancją aktywną, która również może być stosowana przed- i powschodowo w ochronie ziemniaka jest metrybuzyna (np. Sencor 70 WG). Zabiegi nalistne, podobnie jak w przypadku pozostałych herbicydów, należy wykonać w fazie 10–15 cm wysokości ziemniaków. Duża wrażliwość chwastów w tej fazie pozwala stosować te środki już

w dawce 0,5 kg/ha. Niestety, ich fitotoksyczne działanie można zauważyć na niektórych odmianach ziemniaków [41, 214, 215].

Ochrona koperku uprawianego na zielono. Ze względu na krótki okres wegetacji, w koperku uprawianym na zielono, przeznaczonym do bezpośredniego spożycia, w zasadzie nie powinno używać się herbicydów, chociaż są dopuszczone preparaty do tego celu. Aby ograniczyć konkurencję ze strony chwastów, koper zaleca się wysiewać gęsto i w małych odległościach rzędów (10–20 cm) (Rys. 32) [41].



Rys. 32. Plantacja koperku uprawianego na zielono (*fot. A. Jaźwa*)

Do odchwaszczania plantacji koperku, do 5 dni po siewie zalecany jest Stomp 330 EC (s. a.: pendimetalina, 330 g w 1 litrze środka) w dawce 3–5 l/ha, z tym, że głębokość wysiewu koperku nie powinna być mniejsza niż 2 cm. Po wzejściu koperku nie wolno stosować żadnych herbicydów [39, 41, 154].

Produkty spożywcze przeznaczone dla dzieci nie mogą zawierać substancji stwarzających zagrożenie dla zdrowia, w tym także pozostałości środków ochrony roślin. Z tego względu program ochrony upraw, z których rośliny przeznaczone są na odżywki dla dzieci, musi być znacznie ograniczony w porównaniu z programem standardowym. W programie tym mogą znajdować się tylko te środki ochrony roślin, które mają krótki okres zanikania, a produkty ich rozkładu nie stanowią zagrożenia dla zdrowia. Nie mogą one natomiast zawierać środków klasyfikowanych, jako bardzo toksyczne i toksyczne. Wymagania, jakie stawiane są surowcom przeznaczonym do produkcji odżywek dla niemowląt i małych dzieci, stwarzają konieczność poszukiwania i maksymalnego wykorzystania niechemicznych metod ochrony.

W tabeli 22 zebrano nazwy preparatów stosowanych na doświadczalnych plantacjach, których to warzywa przeznaczone są m.in. do produkcji odżywek dla niemowląt i małych dzieci.

Tabela 22. Preparaty stosowane w celu ochrony plantacji przed chwastami

Warzywo chronione	Nazwa preparatu (s. a.)
Marchew	Afalon 50 WP (linuron)
	Racer 250 EC (flurochloridon)
	Linurex 50 WP (linuron)
	Klink Duo 360 SL (glifosat)
	Fusilade Forte 150 EC (fuazyfop-p-butyłowy)
	Afalon Dyspersyjny 450 SC (linuron)
	Command 480 EC (chlomazon)
Cebula z nasion	Agil 100 EC (propachizafop)
	Galigan 240 EC (oksyfluorofen)
Cebula z dymki	Panida 330 EC (pendimetalina)
	Galigan 240 EC (oksyfluorofen)
Ziemniak	Panida 330 EC (pendimetalina)
	Sencor 70 WG (metrybuzyna)
Koper włoski	Titus 25 WG (rimsulfuron)
	Stomp 330 EC (pendimetalina)

4.2. Występowanie pozostałości s. a. preparatów chemicznych stosowanych do odchwaszczania towarowych plantacji warzyw gruntowych

W 2006 roku przeprowadzono badania dojrzałej marchwi z towarowych plantacji regionu pld.-wsch. Polski na obecność pozostałości środków ochrony roślin. Spośród 42 przebadanych próbek 28 (68%) zawierało pozostałości herbicydów, najczęściej linuronu (56%), w 13 próbkach (31% próbek badanych) wykryto pozostałości insektycydów (11 z nich zawierało pozostałości chloropiryfosu) a tylko w 1 próbce (2%) znaleziono pozostałości fungicydów i była to azoksystrobina, substancja aktywna preparatu Amistar 250 SC, który stosuje się m. in. do zwalczania mączniaka rzekomego cebuli (*Peronospora destructor*) (Tab. 23). Uzyskane wyniki badań wykazały, że największym problemem producenta warzyw gruntowych jest zachwaszczenie pól uprawnych i w rezultacie pozostałości herbicydów – głównie linuronu. Były one również pewną wskazówką dla badań nad zachowaniem się herbicydów w glebach pól uprawnych prowadzonych w latach 2006–2009.

Tabela 23. Występowanie pozostałości ś.o.r w marchwi z regionu pld.-wsch. Polski w 2006 roku, N=42

Nazwa substancji	n	Pozostałości [mg/kg]			
		Średnia	Mediana	Max.	Min.
Linuron	23 (56%)	0,038±0,040	0,020	0,150	0,004
Chloropiryfos	11 (27%)	0,018±0,018	0,010	0,060	0,004
Trifluralina	5 (12%)	0,023±0,017	0,015	0,050	0,010
Azoksystrobina	1 (2%)	0,005±0,000	0,005	0,005	0,005
Cypermetyryna	1 (2%)	0,006±0,000	0,006	0,006	0,006
Diazynon	1(2%)	0,040±0,000	0,040	0,040	0,040

N, n - liczba próbek analizowanych i zawierających pozostałości s. a. ś.o.r

Badania nad występowaniem pozostałości herbicydów w warzywach gruntowych i ich zanikanie w glebie także prowadzono na towarowych plantacjach regionu pld.-wsch. Polski. Łącznie wykonano 14 doświadczeń polowych: 3 w 2006, 2 w 2007, 4 w 2008 i 5 w 2009 roku. Przebadano linuron (doświadczenia polowe: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 11), fluorochloridon (doświadczenia polowe: 4, 5, 6, 11), metrybuzynę (doświadczenie polowe: 8), oksyfluorofen (doświadczenia polowe: 9, 12, 13 i 14) i pendimetalinę (doświadczenia polowe: 3, 9, 12, 13).

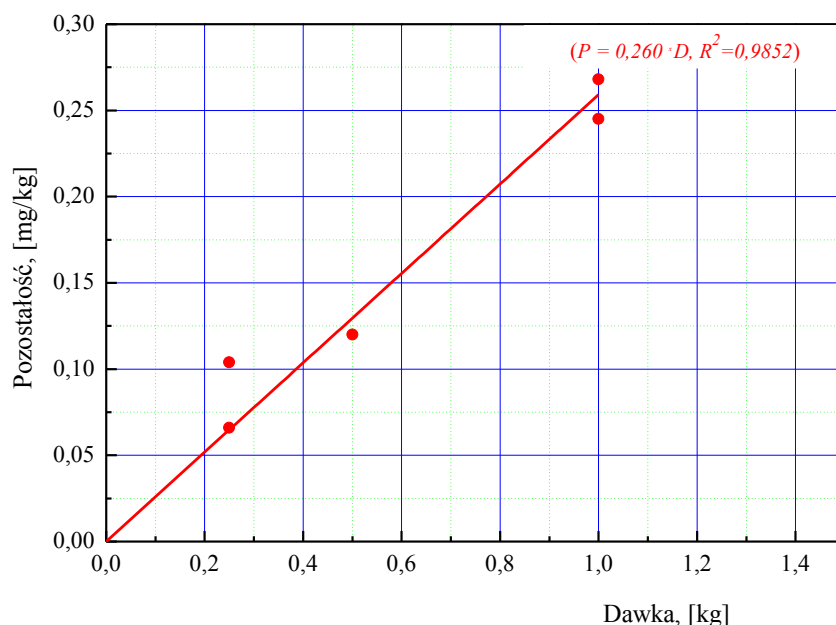
4.2.1. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi (*Daucus carota* L.)

Badania nad występowaniem linuronu w glebie i marchwi prowadzono w latach 2006–2009. Łącznie wykonano 8 doświadczeń polowych. Zachowanie się linuronu oceniano na podstawie wyników analiz próbek gleby i marchwi, pobranych z obiektów doświadczalnych 1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 11. Wyniki analiz, tzn. średnie pozostałości, odchylenia standardowe (S) i względne odchylenia standardowe (RSD), zamieszczono w tabelach 24–31, a na ich podstawie sporządzono wykładnicze trendy zanikania pozostałości (na rys. 38–41 zaznaczono je kolorem czerwonym).

Ponadto, na podstawie średnich pozostałości linuronu (doświadczenia polowe: 1, 2, 5) i fluorochloridonu (doświadczenia polowe 4 i 5) znajdujących się w próbkach gleb pobranych bezpośrednio po zabiegu (t=1) ustalono liniową zależność dawki s. a. (D) i jej pozostałości P_0 . Zależność ta przybrała formę równania liniowego:

$$P_0 = 0,260 \times D \quad [\text{mg/kg}],$$

w którym wartość liczbową współczynnika kierunkowego prostej przechodzącej przez punkt (0,0), 0,260, określa pozostałość w mg/kg po aplikacji 1 kg s. a. herbicydu zaś D jego rzeczywistą dawkę w kg (Rys. 33). Zależność ta posłużyła do obliczenia początkowych pozostałości w tych doświadczeniach, w których pobieranie próbek rozpoczęto niebezpośrednio po zabiegu (doświadczenia polowe 6, 7, 10 i 11).



Rys. 33. Zależność dawki od pozostałości

Wykorzystując początkową pozostałość (P_0) obliczoną dla danej dawki oraz wyniki analiz próbek gleby (dane doświadczalne) sporządzano także wykładnicze trendy zanikania pozostałości (na rys. 34–41 zaznaczano je kolorem zielonym).

W doświadczeniach 4–6, 7 oraz 10–11 dawka linuronu wynosiła odpowiednio 0,5, 0,75 i 0,45 kg s. a. i z tego względu, na wykresach przedstawiono również przewidywany przebieg zanikania pozostałości linuronu w glebie gdyby zastosowano go w zalecanej dawce wynoszącej 1 kg s. a./ha (na rys. 36–41 zaznaczono je kolorem niebieskim). Na podstawie trendów najlepiej odzwierciedlających rzeczywisty przebieg zmian pozostałości linuronu w glebie obliczono okresy, po których nastąpi spadek o połowę ($t_{1/2}$) oraz do poziomu stanowiącego 10% wartości początkowej ($t_{1/10}$).

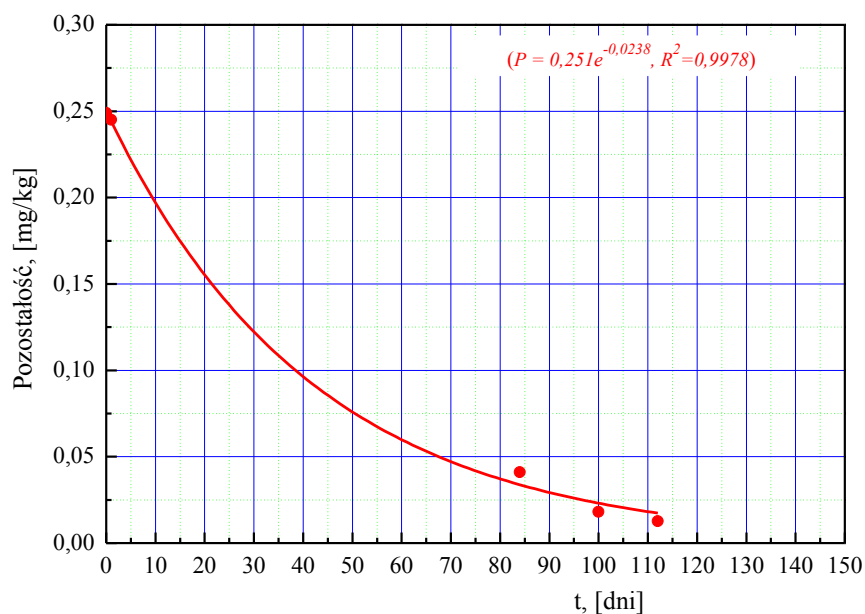
Doświadczenie polowe 1. W doświadczeniu polowym 1 wykonanym na plantacji marchwi odmiany Kazan w Strażowie (Rys. 3), próbki laboratoryjne gleby

pobrano 1., 84., 100. i 112. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi 100. i 112. dnia po zabiegu. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 24.

Tabela 24. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 1, 2006 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
25. maja	1	gleba	0,245	0,08	33
16. sierpnia	84	gleba	0,041	0,012	29
01. września	100	gleba	0,008	0,005	63
		marchew	0,021	0,004	19
12. września	112	gleba	0,013	0,004	31
		marchew	0,006	0,001	17

Pozostałości linuronu w glebie bezpośrednio po zabiegu, czyli następnego dnia po aplikacji Afalonu 50 WP w dawce 2 kg/ha, co odpowiada 1 kg s. a./ha (Tab. 4), wynosiły $0,245 \pm 0,08$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,251e^{-0,0238t}$ ($R^2 = 0,9978$) i w momencie zbioru wynosiły $0,013 \pm 0,004$ mg/kg, co stanowiło ok. 5,2% początkowej pozostałości. Na rys. 34 przedstawiono przebieg zanikania linuronu w oparciu o wyniki analiz chemicznych.



Rys. 34. Wykładnicze zanikanie linuronu w glebie, doświadczenie polowe 1, 2006 r.

Próbki marchwi pobrano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Pozostałości linuronu po upływie 100 dni od daty aplikacji preparatu kształtowały się na poziomie $0,021 \pm 0,004$ mg/kg, a 12 dni później wyniosły $0,006 \pm 0,001$ mg/kg.

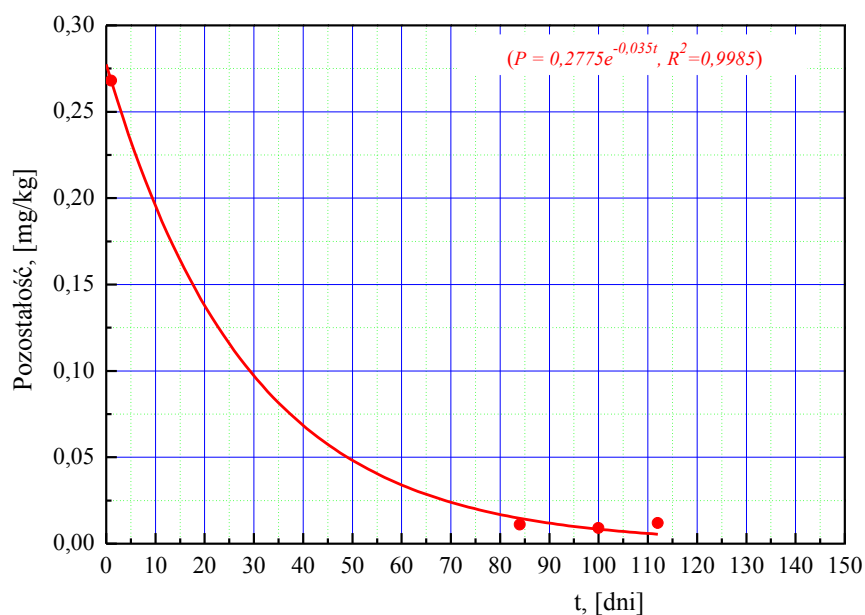
Doświadczenie polowe 2. W doświadczeniu polowym 2 wykonanym na plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 4.), podobnie jak w doświadczeniu polowym 1, próbki laboratoryjne gleby pobrano w 4 terminach, tj. 1., 84., 100. i 112. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi 100. i 112. dnia, a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 25.

Tabela 25. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 2, 2006 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
25. maja	1	gleba	0,268	0,06	22
16. sierpnia	84	gleba	0,011	0,005	46
01. września	100	gleba	0,009	0,003	33
		marchew	0,020	0,004	20
12. września	112	gleba	0,012	0,003	25
		marchew	0,008	0,001	13

Pozostałości linuronu w glebie pobranej do badań następnego dnia po aplikacji Afalonu 50 WP w dawce 2 kg/ha (1 kg s. a./ha), wynosiły $0,268 \pm 0,06$ mg/kg i zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,2775e^{-0,035t}$ ($R^2 = 0,9985$). W okresie zbioru marchwi jego pozostałości wynosiły $0,012 \pm 0,003$ mg/kg, co stanowiło ok. 4,3%. Na poniższym rysunku (Rys. 35) przedstawiono przebieg zanikania linuronu w oparciu o wyniki analiz (dane doświadczalne).

Próbki marchwi pobrano w okresie jej dojrzałości zbiorczej, który nastąpił po upływie 100 dni od daty aplikacji. Pozostałości linuronu kształtowały się na poziomie $0,020 \pm 0,004$ mg/kg, a następnie po upływie 12 dni obniżyły się i wynosiły $0,008 \pm 0,001$ mg/kg.



Rys. 35. Wykładnicze zanikanie linuronu w glebie, doświadczenie polowe 2, 2006 r.

Doświadczenie polowe 4. W doświadczeniu polowym 4 przeprowadzonym w Świlczy na plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 8), próbki laboratoryjne gleby pobrano w 4 terminach, czyli 1., 24., 53. i 81. dnia po zabiegu. Próbki laboratoryjne marchwi pobrano 3-krotnie, tj. 24., 53. i 81. dnia po zabiegu, a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 26.

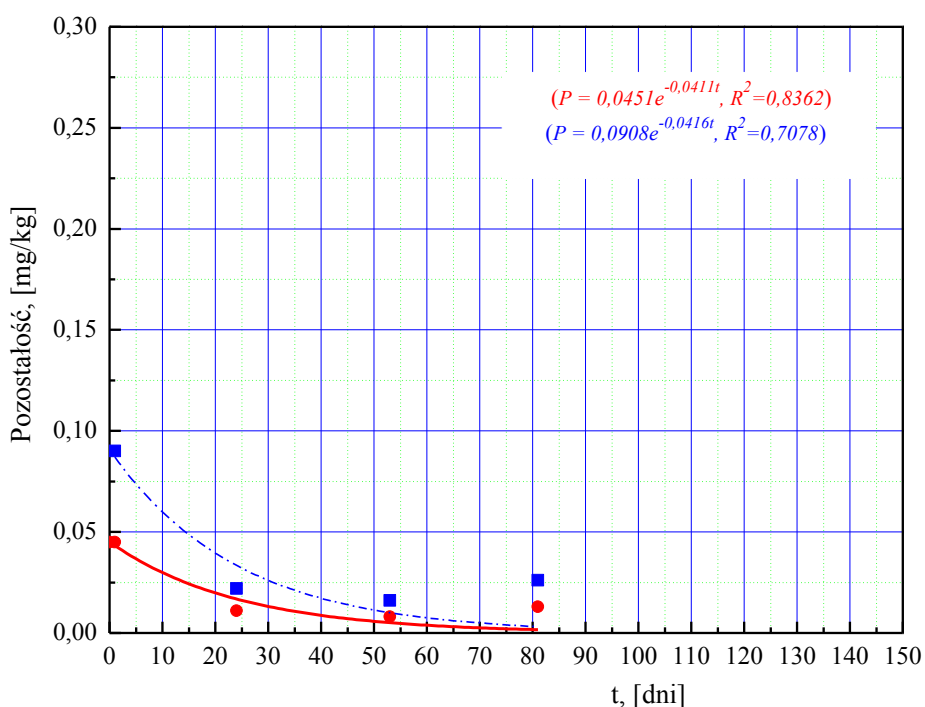
Tabela 26. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 4, 2007 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
25. maja	1	gleba	0,045	0,002	4
18. czerwca	24	gleba	0,011	0,007	64
		marchew	0,018	0,004	22
17. lipca	53	gleba	0,008	0,005	63
		marchew	<DGO	—	—
14. sierpnia	81	gleba	0,013	0,004	31
		marchew	<DGO	0,000	—

Następnego dnia po aplikacji Afalonu 50 WP w dawce 1 kg/ha (0,5 kg s. a./ha), czyli w dawce o połowę mniejszej od dawki zastosowanej w doświadczeniach 1 i 2, pozostałości linuronu w glebie wynosiły $0,045 \pm 0,002$ mg/kg i zanikały zgodnie

z równaniem wykładniczym $P_t = 0,0451e^{-0,0411t}$ ($R^2 = 0,8362$) a w momencie zbioru marchwi wynosiły $0,013 \pm 0,004$ mg/kg (ok. 29% początkowej pozostałości).

Na podstawie wyników analiz chemicznych (Tab. 26) na rys. 36. przedstawiono przebieg wykładniczego zanikania linuronu a następnie stwierdzone pozostałości zmieniono proporcjonalnie do dawki (mnożono je przez 2) i dodatkowo wykreślono przebieg jego zanikania w glebie ($P_t = 0,0908e^{-0,0416t}$), gdyby zastosowany został w zalecanej dawce wynoszącej 1 kg s. a./ha. Pozostałość początkowa $P_0 = 0,0908$ mg/kg wyznaczona w ten sposób odbiega jednak od tej, jakiej można się było spodziewać na podstawie zależności poziomu pozostałości początkowych i dawek ($P_0 = 0,260$ mg/kg). Przyczyną tak niskiej początkowej pozostałości mogły być: zaniżona dawka, wcześniejsze wykonanie zabiegu lub też pewne niedokładności w poborze próbek gleby, zwłaszcza gleby o suchej warstwie wierzchniej.



Rys. 36. Wykładnicze zanikanie pozostałości linuronu w glebie, doświadczenie polowe 4, 2007 r.

Pozostałości linuronu w marchwi 24 dni po zabiegu wynosiły $0,018 \pm 0,004$ mg/kg, a następnie wraz z dojrzewaniem obniżały się i po upływie 81 dni od daty aplikacji nie stwierdzono pozostałości powyżej DGO związku.

Doświadczenie polowe 5. W doświadczeniu polowym 5 przeprowadzonym na plantacji marchwi odmiany Bolero w Strażowie (Rys. 9), próbki laboratoryjne gleby pobrano w 4 terminach, czyli 1., 24., 53. i 81. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi 24., 53. oraz 81. dnia po aplikacji Afalonu 50 WP w dawce o połowę mniejszej od dawki zalecanej (Tab. 8). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 27.

Tabela 27. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 5, 2007 r.

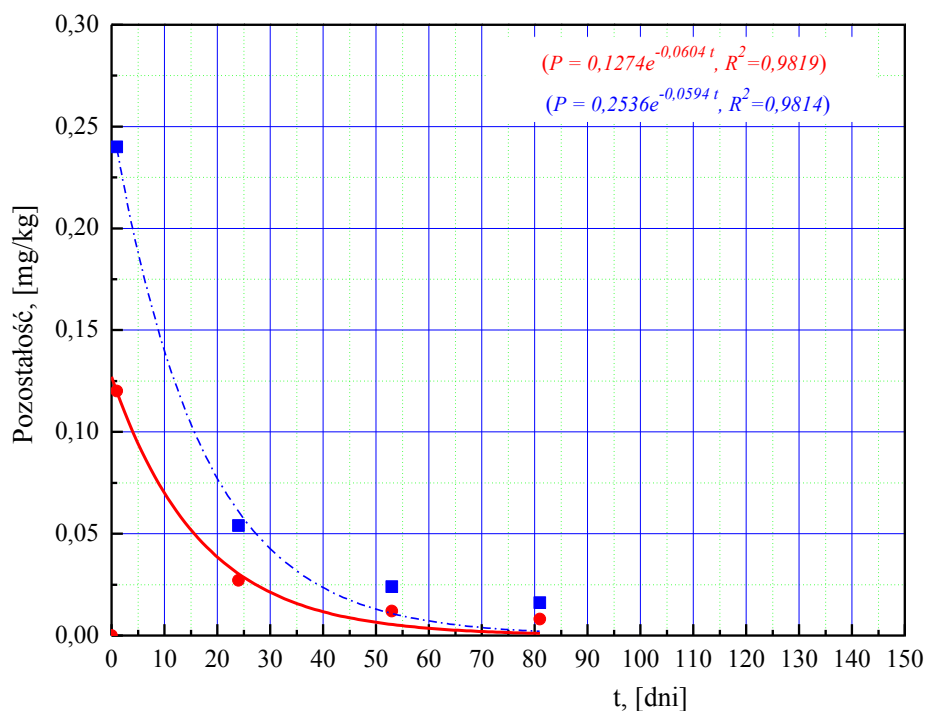
Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	[mg/kg]	RSD [%]
25. maja	1	gleba	0,120	0,134	112
18. czerwca	24	gleba	0,027	0,006	22
		marchew	0,005	0,003	60
17. lipca	53	gleba	0,012	0,008	67
		marchew	<DGO	—	—
14. sierpnia	81	gleba	0,008	0,005	63
		marchew	<DGO	0,000	—

Pozostałości linuronu w glebie, dzień po aplikacji Afalonu 50 WP w dawce 1 kg/ha (0,5 kg s. a./ha), wynosiły $0,120 \pm 0,134$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,1274e^{-0,0604t}$ ($R^2 = 0,9819$) i w 81 dniu po aplikacji wynosiły $0,008 \pm 0,005$ mg/kg, co stanowiło ok. 6% początkowej pozostałości.

Podobnie jak w doświadczeniu 4 wyznaczono wykładniczy przebieg zanikania linuronu ($P_t = 0,1274e^{-0,0604t}$) w oparciu o pozostałości stwierdzone w próbkach gleby oraz po proporcjonalnym przeliczeniu stwierdzonych pozostałości (dawka rzeczywista: 0,5 kg s. a./ha) na dawkę zalecaną wynoszącą 1 kg s. a./ha (w przypadku tego doświadczenia pozostałości także mnożono przez 2), ustalono spodziewany przebieg zanikania linuronu ($P_t = 0,2536e^{-0,0594t}$) (Rys. 37).

Uzyskana w ten sposób początkowa pozostałość (P_0) wyniosła 0,2536 mg/kg i była zbliżona do obliczonej na podstawie zależności poziomu dawki od pozostałości ($P_0 = 0,260 \times D$, mg/kg). Można zatem przyjąć, że otrzymane równanie wykładnicze $P_t = 0,1274e^{-0,0604t}$ dobrze odzwierciedla zanikanie linuronu w glebie (współczynnik korelacji $R^2 = 0,9819$).

Pozostałości linuronu w marchwi 24 dni po zabiegu wynosiły $0,005 \pm 0,003$ mg/kg, a miesiąc później nie stwierdzono jego pozostałości powyżej DGO.



Rys. 37. Wykładnicze zanikanie pozostałości linuronu w glebie, doświadczenie polowe 5, 2007 r.

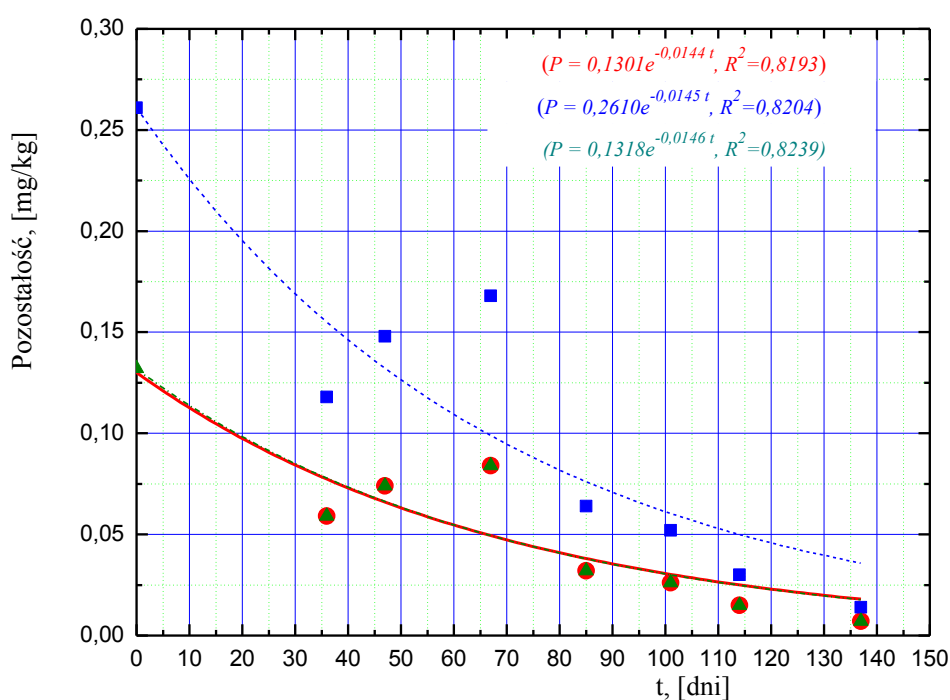
Doświadczenie polowe 6. W doświadczeniu polowym 6 przeprowadzonym w Świlczy na plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 10), próbki laboratoryjne gleby pobrano w 7 terminach, tj. 36., 47., 67., 85., 101., 114. i 137. dnia po aplikacji preparatu Linurex 50 WP, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrano 30. lipca, 13. sierpnia oraz 5. września (Tab. 28).

Tabela 28. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 6, 2008 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
26. maja	36	gleba	0,059	0,004	7
06. czerwca	47	gleba	0,074	0,038	51
26. czerwca	67	gleba	0,084	0,004	5
14. lipca	85	gleba	0,032	0,003	9
30. lipca	101	gleba	0,026	0,005	19
		marchew	<DGO	—	—
13. sierpnia	114	gleba	0,015	0,014	93
		marchew	<DGO	—	—
05. września	137	gleba	0,007	0,002	29
		marchew	<DGO	—	—

W doświadczeniu tym na rys. 38. przedstawiono trendy wykładniczego zanikania linuronu w oparciu o: stwierdzone pozostałości (1), stwierdzone pozostałości uzupełnione pozostałością bezpośrednio po zabiegu obliczoną z zależności $P_0=0,260 \times D$ (2) oraz przewidywany przebieg jego zanikania w glebie, gdyby zastosowano go w zalecanej dawce wynoszącej 1 kg s. a./ha (3). Podobny przebieg wykładniczego zanikania ($P_t=0,1301e^{-0,0144t}$) oraz dobra zgodność pozostałości początkowej wyznaczonej na podstawie spodziewanego zanikania linuronu ($P_t=0,1318e^{-0,0146t}$) oraz pozostałości początkowej obliczonej z zależności $P_0=0,260 \times D$, dla dawki 1 kg s. a./ha ($P_t=0,2610e^{-0,0145t}$) dowodzą, że rzeczywiste zanikanie linuronu następowało zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t=0,1301e^{-0,0144t}$.

W próbkach marchwi pobranych w okresie jej dojrzałości zbiorczej nie stwierdzono pozostałości linuronu powyżej DGO.



Rys. 38. Wykładnicze zanikanie pozostałości linuronu w glebie, doświadczenie polowe 6, 2008 r.

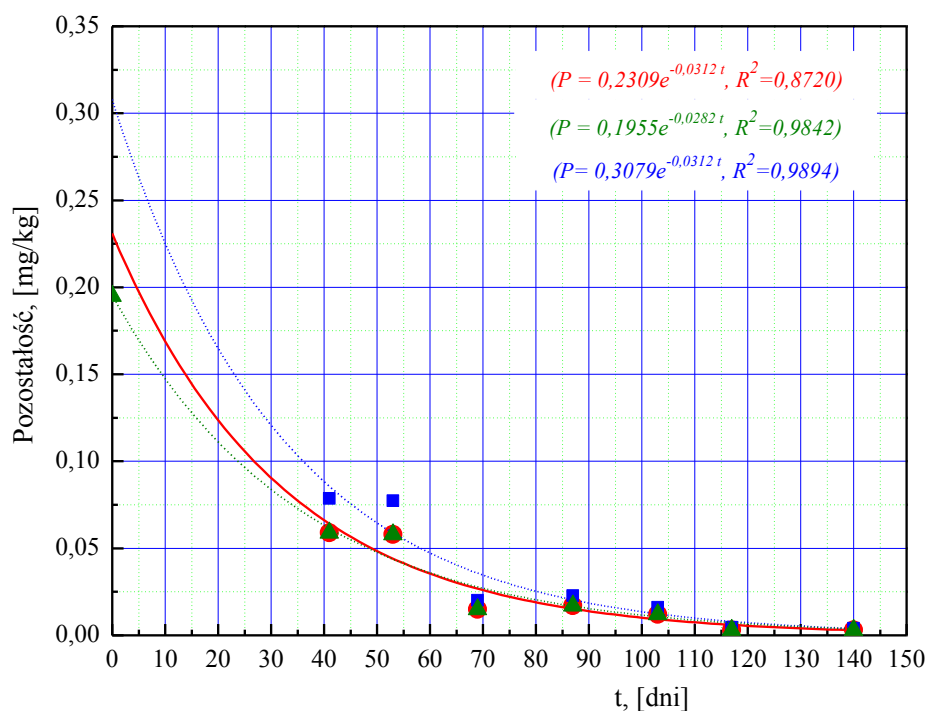
Doświadczenie polowe 7. W doświadczeniu 7 przeprowadzonym w Strażowie na plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 11), próbki laboratoryjne gleby pobrano 41., 53., 69., 87., 103., 117. i 140. dniu po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrano w 3 terminach, tj. 103., 117. i w 140. dniu po zabiegu, a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 29.

Tabela 29. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 7, 2008 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
29. maja	41	gleba	0,059	0,027	46
10. czerwca	53	gleba	0,058	0,030	52
26. czerwca	69	gleba	0,015	0,006	40
14. lipca	87	gleba	0,017	0,004	24
30. lipca	103	gleba	0,012	0,005	42
		marchew	<DGO	—	—
13. sierpnia	117	gleba	0,003	0,002	67
		marchew	<DGO	—	—
05. września	140	gleba	0,003	0,002	67
		marchew	<DGO	—	—

Podobnie jak w doświadczeniu polowym 6, również i w tym doświadczeniu wyznaczono przebieg wykładniczego zanikania linuronu w oparciu o wyniki eksperymentalne (1), wyniki eksperymentalne uzupełnione obliczonymi pozostałościami bezpośrednio po zabiegu (2) oraz spodziewany przebieg zanikania linuronu po aplikacji w dawce 1 kg (3) (Rys. 39). Przebieg wykładniczego zanikania linuronu ustalony na podstawie wyników analiz nieznacznie różni się od przebiegu zanikania linuronu uzyskanego w oparciu o wyniki eksperymentalne uzupełnione obliczoną pozostałością początkową (P_0). Jednak za przebiegiem zanikania linuronu wykreślonym na podstawie wyników eksperymentalnych uzupełnionych o obliczone pozostałości początkowe (P_0) przemawia fakt, że pozostałości początkowe uzyskane na podstawie spodziewanego przebiegu zanikania linuronu po aplikacji w dawce 1 kg s. a./ha. nie są zgodne z zależnością $P_0=0,260 \times D$. Dowodzi to tego, że zanikanie linuronu następowało raczej według równania wykładniczego $P_t=0,1955e^{-0,0282t}$.

Próbki marchwi pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej, który nastąpił po upływie ok. 100 dni od daty aplikacji preparatu. Nie stwierdzono pozostałości linuronu powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 0,5% NDP.



Rys. 39. Wykładnicze zanikanie pozostałości linuronu w glebie, doświadczenie polowe 7, 2008 r.

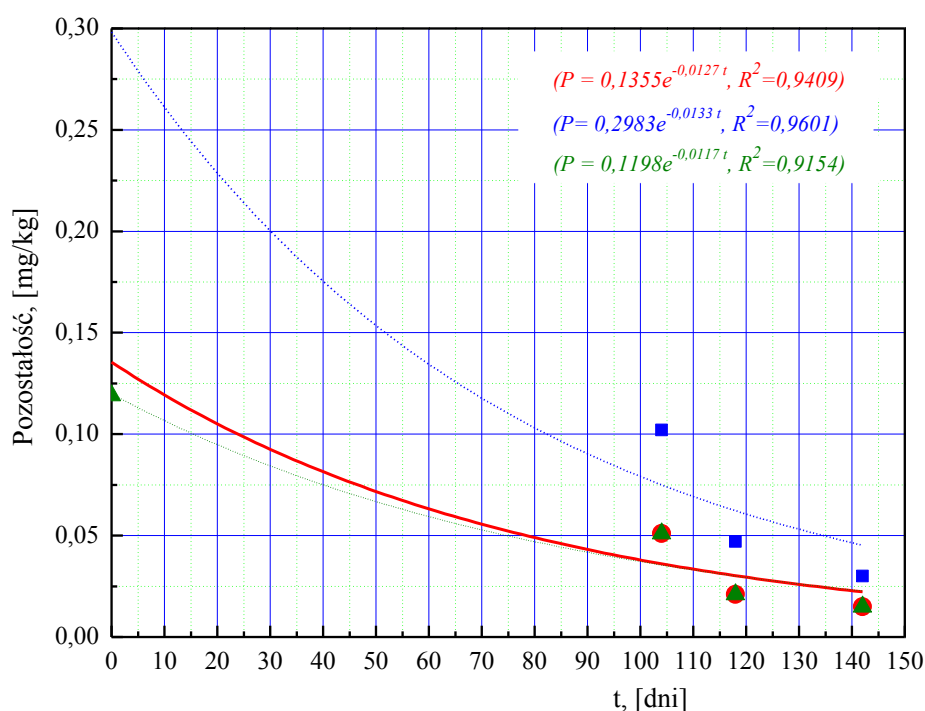
Doświadczenie polowe 10. W doświadczeniu polowym 10 przeprowadzonym w Krzeczowicach na plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 14), próbki laboratoryjne gleby pobrano 28. lipca, 11. sierpnia oraz 4. września, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrane zostały 4. września, tuż przed zbiorem (Tab. 30).

Tabela 30. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 10, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
28. lipca	104	gleba	0,051	0,025	49
11. sierpień	118	gleba	0,021	0,007	33
04. września	142	gleba	0,015	0,003	20
		marchew	<0,001	—	—

Pozostałości linuronu w glebie 28. lipca, czyli w 104. dniu po aplikacji Afalonu Dyspersyjnego 450 SC w dawce 1 l/ha (0,45 kg s. a./ha), wynosiły $0,051 \pm 0,025$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,1355e^{-0,0127t}$ ($R^2=0,9409$) i w 140. dniu po aplikacji wynosiły $0,015 \pm 0,003$ mg/kg, co stanowiło ok. 11% początkowej pozostałości.

Podobnie jak w doświadczeniu 6 i 7 na rys. 40 przedstawiono: przebieg wykładniczego zanikania linuronu w oparciu o wyniki eksperymentalne (1), wyniki eksperymentalne uzupełnione obliczonymi pozostałościami bezpośrednio po zabiegu zgodnie z wyznaczoną zależnością $P_0=0,260 \times D$ (2) oraz dodatkowo przedstawiono spodziewany przebieg linuronu gdyby został zastosowany w dawce 1 kg (3).



Rys. 40. Wykładnicze zanikanie pozostałości linuronu w glebie, doświadczenie polowe 10, 2009 r.

Przebieg wykładniczego zanikania linuronu ustalony na podstawie wyników eksperymentalnych nieznacznie różni się od przebiegu w oparciu o wyniki eksperymentalne uzupełnione pozostałościami początkowymi (P_0), a pozostałości początkowe (P_0) wyznaczone na podstawie spodziewanego przebiegu zanikania linuronu po aplikacji w dawce 1 kg s. a./ha. dowodzą że zanikanie linuronu następuje zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t=0,1198e^{-0,0117t}$ czyli, z przebiegiem wykładniczym uzyskanym w oparciu o wyniki analiz uzupełnione pozostałościami początkowymi (P_0).

Próbki marchwi pobrano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości linuronu powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 0,5% NDP.

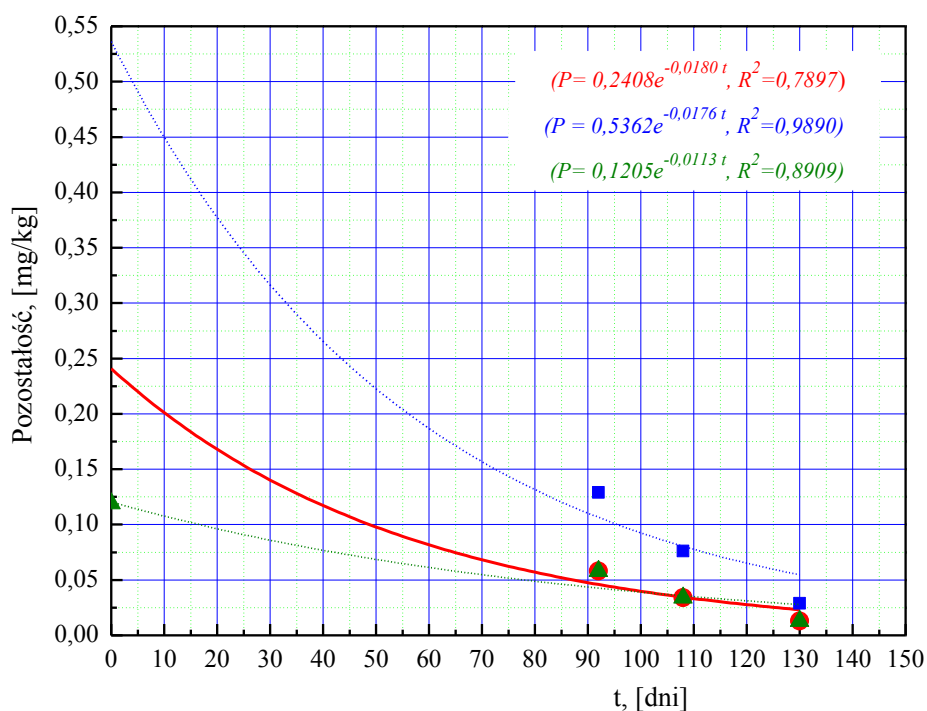
Doświadczenie polowe 11. W doświadczeniu polowym 11 przeprowadzonym w Trzcianie na plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 16), próbki laboratoryjne gleby pobrano 92., 108. i 130. dnia po aplikacji Afalonu Dyspersyjnego 450 SC w zalecanej dawce, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrane zostały w terminie tuż przed zbiorem (4. września), a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 31.

Tabela 31. Występowanie pozostałości linuronu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 11, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
27. lipca	92	gleba	0,058	0,005	9
11. sierpień	108	gleba	0,034	0,016	47
04. września	130	gleba	0,013	0,003	23
		marchew	<DGO	—	—

Pozostałości linuronu w glebie 92 dni po aplikacji Afalonu Dyspersyjnego 450 SC w dawce 1 l/h (0,45 kg s. a./ha), wynosiły $0,058 \pm 0,005$ mg/kg i zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,2408e^{-0,0180t}$ ($R^2 = 0,7897$). W okresie zbioru marchwi jego pozostałości wynosiły $0,013 \pm 0,003$ mg/kg, co stanowiło ok. 5,4% początkowej pozostałości.

Podobnie jak w doświadczeniu polowym 10, na rys. 41 przedstawiono przebieg zanikania linuronu w oparciu o dane eksperymentalne (1), dane eksperymentalne uzupełnione obliczonymi pozostałościami początkowymi bezpośrednio po zabiegu (2) oraz spodziewany przebieg zanikania linuronu, gdyby zastosowany został w dawce 1 kg (3). Przebieg zanikania linuronu uzyskany w oparciu o wyniki eksperymentalne uzupełnione obliczonymi pozostałościami początkowymi (P_0) dokładniej obrazuje zanikanie linuronu w glebie, czego potwierdzeniem mogą być pozostałości początkowe (P_0) wyznaczone na podstawie spodziewanego przebiegu zanikania linuronu po aplikacji w dawce 1 kg s. a./ha. Można zatem przyjąć, że zanikanie linuronu przebiega zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,1205e^{-0,0113t}$ przy współczynniku korelacji wynoszącym 0,8908 a nie z równaniem $P_t = 0,2408e^{-0,0180t}$ ($R^2 = 0,7897$).



Rys. 41. Wykładnicze zanikanie pozostałości linuronu w glebie, doświadczenie polowe 11, 2009 r.

Próbki marchwi pobrano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości linuronu powyżej DGO.

Podsumowując wyniki uzyskane dla linuronu w ramach 8 doświadczeń polowych, można stwierdzić, że średnie jego pozostałości w glebie po zabiegu (w zależności od dawki s. a.) kształtowały się na poziomie 0,045–0,268 mg/kg, natomiast bezpośrednio przed zbiorem wynosiły od 0,003 do 0,015 mg/kg. Pozostałości linuronu w dojrzałej marchwi, pobranej w okresie dojrzałości zbiorczej, mieściły się w przedziale od 0,001 do 0,008 mg/kg, co stanowiło od 0,5 do 5% NDP.

4.2.2. Występowanie pozostałości fluorochloridonu w glebie i marchwi (*Daucus carota* L.)

Badania nad występowaniem fluorochloridonu w glebie i marchwi prowadzono w latach 2007–2009. Łącznie wykonano 4 doświadczenia polowe. Występowanie fluorochloridonu oceniono na podstawie wyników analiz próbek gleby i marchwi pobranych z doświadczalnych obiektów 4, 5, 6, 11. Wyniki analiz zamieszczono w tabelach 32–35, a następnie na ich podstawie sporządzono trendy zanikania

pozostałości w postaci wykresów wykładniczych (Rys. 42–45, wybrano kolor czerwony).

Podobnie jak w przypadku linuronu, również i dla fluorochloridonu na plantacjach doświadczalnych, na których pobieranie próbek rozpoczęło się niebezpośrednio po zabiegu (doświadczenie polowe 6 i 11), skorzystano z wyznaczonej liniowej zależności dawki s. a. od pozostałości (Rys. 33), i wyliczono pozostałości początkowe przy $t=0$. W oparciu o dane eksperymentalne oraz wyliczone pozostałości początkowe (P_0) sporządzono trendy zanikania pozostałości w postaci wykresów wykładniczych (Rys. 44, 45, wybrano kolor zielony), dodatkowo dla doświadczeń polowych 4 i 5, na których Racer 250 EC zastosowany został w dawce o połowę mniejszej od zalecanej (1 l/ha, co stanowi 0,25 kg s. a./ha) wykreślono przewidywany przebieg zmian pozostałości fluorochloridonu w glebie przy pełnej dawce s. a. wynoszącej 0,5 kg, (Rys. 42, 43, wybrano kolor niebieski). Na podstawie przewidywanych przebiegów zmian pozostałości fluorochloridonu w glebie obliczono okresy, po których nastąpi spadek o połowę ($t_{1/2}$) oraz do poziomu stanowiącego 10% wartości początkowej ($t_{1/10}$).

Doświadczenie polowe 4. W doświadczeniu polowym 4 wykonanym na plantacji marchwi odmiany Bolero w Świlczy (Rys. 8), próbki laboratoryjne gleby pobrane zostały w 4 terminach, czyli 1., 24., 53. i 81. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrano w 3 terminach, tj. 24., 53. i 81. dnia po zabiegu, a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 32.

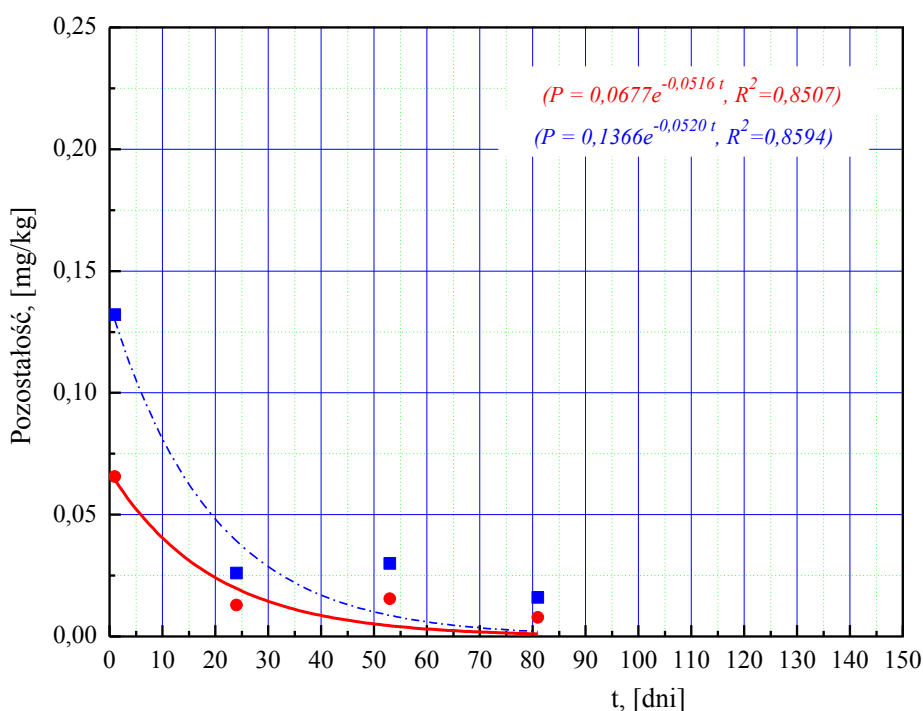
Tabela 32. Występowanie pozostałości fluorochloridonu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 4, 2007 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
25. maja	1	gleba	0,066	0,006	9
18. czerwiec	24	gleba	0,013	0,007	54
		marchew	0,025	0,005	20
17. lipca	53	gleba	0,015	0,008	53
		marchew	<0,004	—	—
14. sierpnia	81	gleba	0,008	0,002	25
		marchew	<0,004	—	—

Pozostałości fluorochloridonu w glebie pobranej do badań następnego dnia po aplikacji Racer 250 EC w dawce 1 l/ha (0,25 kg s. a/ha), wynosiły $0,066 \pm 0,006$ mg/kg

i zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,0677e^{-0,0516t}$ ($R^2 = 0,8507$). W okresie zbioru marchwi wynosiły zaś $0,013 \pm 0,004$ mg/kg.

Na rys. 42 wykreślono przebieg zanikania fluorochloridonu w oparciu o wyniki analiz oraz wyznaczono spodziewany przebieg jego zanikania po uwzględnieniu aplikacji preparatu w zalecanej dawce wynoszącej 0,5 kg s. a./ha. Wyznaczone w ten sposób początkowe pozostałości (P_0) wynosiły 0,1366 mg/kg i są bardzo zbliżone do tych, które obliczono na podstawie zależności poziomu pozostałości od dawki. Można zatem przyjąć, że otrzymane równanie wykładnicze $P_t = 0,0677e^{-0,0516t}$ dobrze odzwierciedla zanikanie fluorochloridonu w glebie.



Rys. 42. Wykładnicze zanikanie pozostałości fluorochloridonu w glebie, doświadczenie polowe 4, 2007 r.

Pozostałości fluorochloridonu w marchwi 24 dni po aplikacji, kształtowały się na poziomie $0,013 \pm 0,007$ mg/kg, natomiast w okresie dojrzałości zbiorczej nie stwierdzono pozostałości fluorochloridonu powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 4% NDP.

Doświadczenie polowe 5. W doświadczeniu polowym 5 przeprowadzonym na plantacji marchwi odmiany Bolero (Rys. 9), próbki laboratoryjne gleby pobrano 1., 24.,

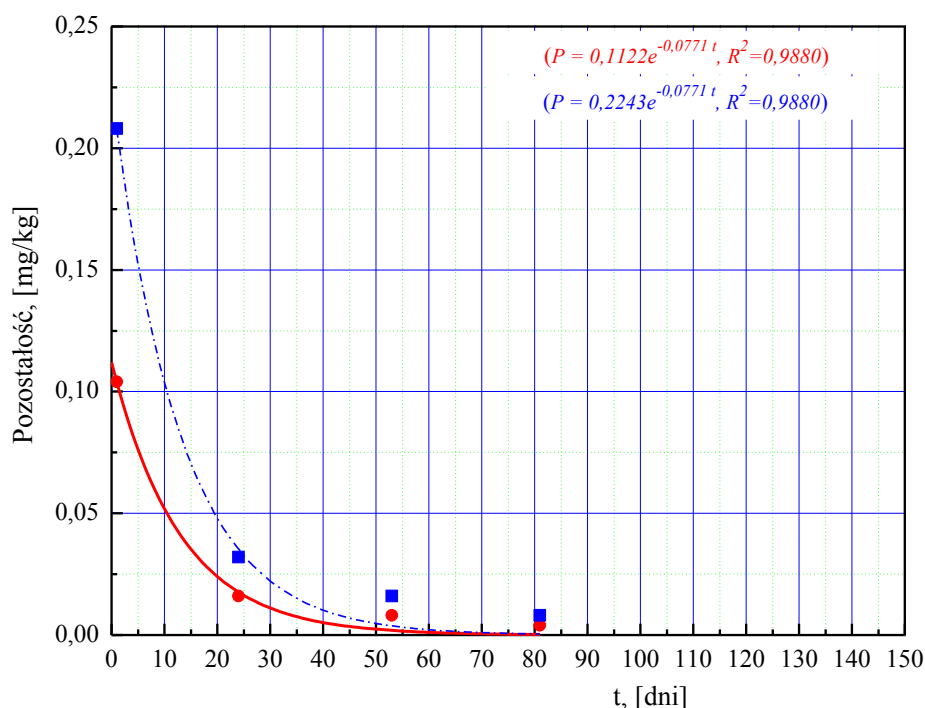
53. i 81. dnia po zabiegu. Próbkę laboratoryjną marchwi pobrano w 3 terminach tj. 24., 53. oraz 81. dnia po aplikacji ś.o.r., a uzyskane wyniki zaprezentowano w tabeli 33.

Tabela 33. Występowanie pozostałości fluorochloridonu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 5, 2007 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
25. maja	1	gleba	0,104	0,069	66
18. czerwca	24	gleba	0,016	0,009	56
		marchew	0,048	0,075	156
17. lipca	53	gleba	0,008	0,007	88
		marchew	<0,004	—	—
14. sierpnia	81	gleba	0,004	0,003	75
		marchew	<0,004	—	—

Następnego dnia po aplikacji preparatu Racer 250 EC w dawce 1 l/ha, 0,25 kg s. a./ha, czyli w dawce o połowę mniejszej od zalecanej, pozostałości fluorochloridonu w glebie wynosiły $0,104 \pm 0,069$ mg/kg. Pozostałości te zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,1120e^{-0,0771t}$ ($R^2 = 0,9867$) i w 81 dniu po aplikacji wynosiły $0,004 \pm 0,003$ mg/kg, co stanowiło ok. 12% początkowej pozostałości.

Podobnie jak w doświadczeniu 4 wyznaczono wykładniczy przebieg zanikania fluorochloridonu ($P_t = 0,1122e^{-0,0771t}$) w oparciu o pozostałości stwierdzone w próbkach gleby oraz po proporcjonalnym przeliczeniu stwierdzonych pozostałości (dawka rzeczywista: 0,25 kg s. a./ha) na dawkę zalecaną wynoszącą 0,5 kg s. a./ha (w przypadku tego doświadczenia pozostałości także mnożono przez 2), ustalono spodziewany przebieg zanikania linuronu ($P_t = 0,2243e^{-0,0771t}$) (Rys. 43). Pozostałości stwierdzone w próbkach gleby wynosiły $P_0 = 0,1122$ mg/kg i niewiele różniły się od tych, jakich można się było spodziewać ($P_0 = 0,130$ mg/kg). Tak wysokie pozostałości bezpośrednio po zabiegu mogą świadczyć o tym, że do odchwaszczania plantacji marchwi zastosowano preparat Racer 250 SC w zalecanej dawce wynoszącej 0,5 kg s. a./ha, a nie jak podano w dawce 0,25 kg s. a./ha a zanikanie linuronu przebiega zgodnie z wyznaczonym równaniem wykładniczym $P_t = 0,1122e^{-0,0771t}$.



Rys. 43. Wykładnicze zanikanie pozostałości fluorochloridonu w glebie, doświadczenie polowe 5, 2007 r.

Pozostałości fluorochloridonu w marchwi 24 dni po aplikacji, kształtowały się na poziomie $0,013 \pm 0,007$ mg/kg, a następnie obniżały się i w okresie dojrzałości zbiorczej nie stwierdzono pozostałości fluorochloridonu powyżej DGO a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 4% NDP.

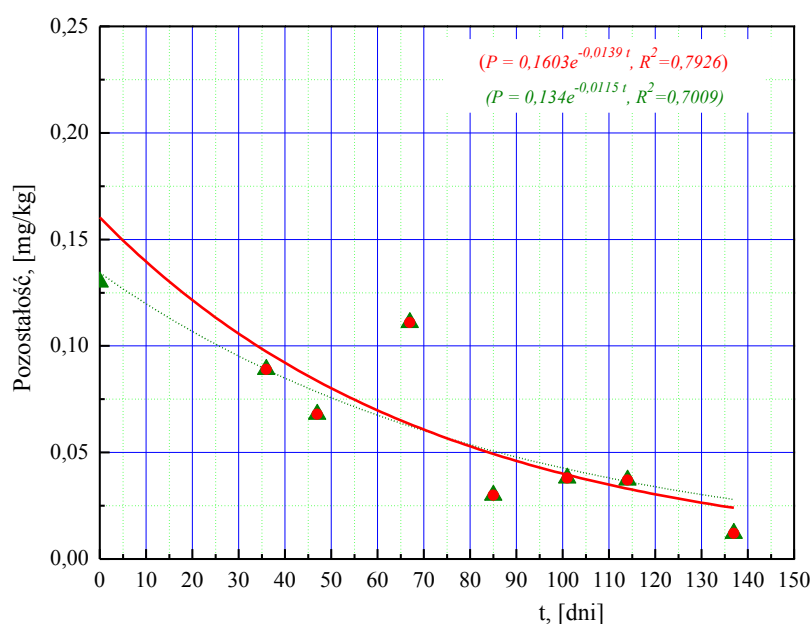
Doświadczenie polowe 6. W doświadczeniu polowym 6 przeprowadzonym na plantacji marchwi odmiany Bolero w Świlczy, próbki laboratoryjne gleby pobrano w 7 terminach, tj. 36., 47., 67., 85., 101., 114. i 137. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrano 30. lipca, 13. sierpnia i 5. września. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 34.

Pozostałości fluorochloridonu w glebie, 36 dni po aplikacji herbicydu o nazwie handlowej Racer 250 EC zastosowanego w zalecanej dawce wynoszącej 2 l/ha (0,5 kg s. a./ha), wynosiły $0,089 \pm 0,037$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,1603e^{-0,0139t}$ ($R^2 = 0,7926$) i w okresie zbioru wynosiły $0,012 \pm 0,004$ mg/kg, co stanowiło ok. 7,3% początkowej pozostałości.

Tabela 34. Występowanie pozostałości fluorochloridonu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 6, 2008 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
26. maja	36	gleba	0,089	0,037	42
06. czerwca	47	gleba	0,068	0,041	60
26. czerwca	67	gleba	0,111	0,026	23
14. lipca	85	gleba	0,030	0,012	40
30. lipca	101	gleba	0,038	0,009	24
		marchew	<DGO	—	—
13. sierpnia	114	gleba	0,037	0,021	57
		marchew	<DGO	—	—
05. września	137	gleba	0,012	0,004	33
		marchew	<DGO	—	—

Na rys. 44 przedstawiono trendy wykładniczego zanikania fluorochloridonu w oparciu o wyniki analiz oraz wyniki analiz uzupełnione pozostałością bezpośrednio po zabiegu obliczoną na podstawie zależności $P_0=0,260 \times D$. Niewielkie różnice w przebiegów tych krzywych, nie mające większego wpływu na parametry zanikania, mogły być wynikiem wyższych niż można było ocenić pozostałości stwierdzonych 26 czerwca wynoszących 0,111 mg/kg. Można jednak przyjąć, że równanie wykładnicze $P_t=0,134e^{-0,0115t}$ dokładniej odzwierciedla jego zanikanie w glebie.



Rys. 44. Wykładnicze zanikanie pozostałości fluorochloridonu w glebie, doświadczenie polowe 6, 2008 r.

Próbki marchwi pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości fluorochloridonu powyżej DGO w związku, z czym ewentualne pozostałości nie przekraczały 4% NDP.

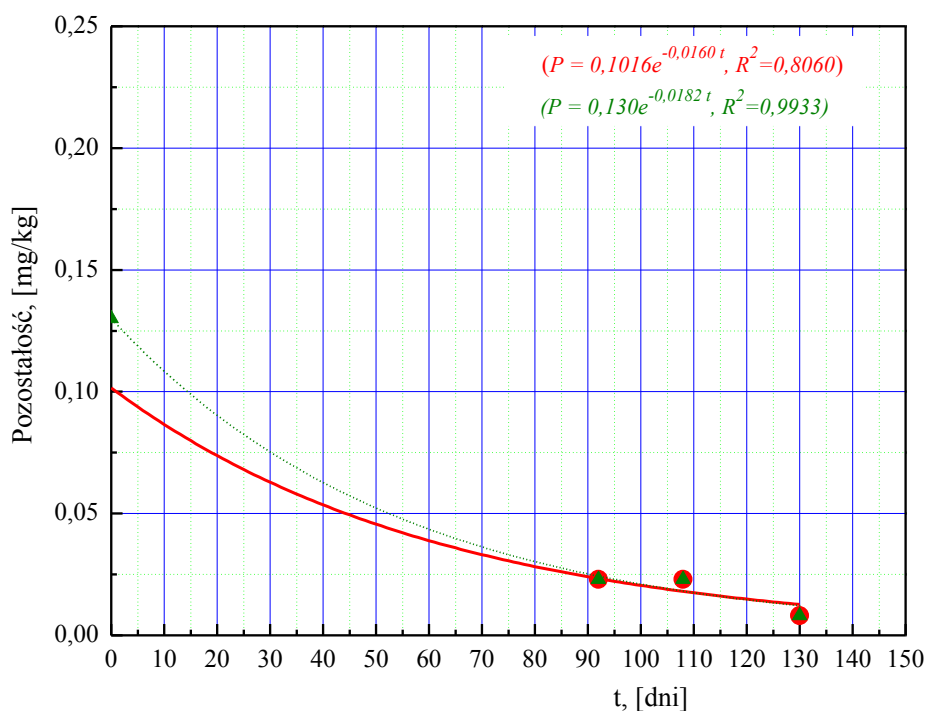
Doświadczenie polowe 11. W doświadczeniu polowym 11 przeprowadzonym w Trzcianie na plantacji marchwi odmiany Bolero, próbki laboratoryjne gleby pobrano w 3 terminach tj. 92., 108. i 130. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne marchwi pobrane zostały w terminie tuż przed zbiorem (4. września), a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 35.

Tabela 35. Występowanie pozostałości fluorochloridonu w glebie i marchwi, doświadczenie polowe 11, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
27. lipca	92	gleba	0,023	0,007	30
11. sierpnia	108	gleba	0,023	0,011	48
04. września	130	gleba	0,008	0,004	50
		marchew	<DGO	—	—

Pozostałości fluorochloridonu w glebie 92 dni po aplikacji preparatu Racer 250 EC w zalecanej dawce (2 l/ha, 0,5 kg s. a./ha) wynosiły $0,023 \pm 0,007$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,1016e^{-0,0160t}$ ($R^2 = 0,8060$) i w 130. dniu po aplikacji wynosiły $0,008 \pm 0,004$ mg/kg, co stanowiło ok. 8% początkowej pozostałości.

Na poniższym rysunku (Rys. 45) przedstawiono przebieg wykładniczego zanikania fluorochloridonu w oparciu o wyniki analiz oraz wyniki analiz uzupełnione pozostałością bezpośrednio po zabiegu obliczoną na podstawie zależności poziomu dawki od pozostałości ($P_0 = 0,260 \times D$, mg/kg). Dla tego doświadczenia można przyjąć, że zanikanie linuronu następuje zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,130e^{-0,0182t}$ zwłaszcza, że współczynnik korelacji wynosi 0,9933 a stałe zanikania 0,016 i 0,018 różnią się bardzo niewiele i nie mają większego wpływu na parametry zanikania.



Rys. 45. Wykładnicze zanikanie pozostałości fluorochloridonu w glebie, doświadczenie polowe 11, 2009 r.

Próbki marchwi pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości fluorochloridonu powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 4% NDP.

Reasumując, średnie pozostałości fluorochloridonu w glebie dzień po zabiegu, wynosiły od 0,066 do 0,134 mg/kg, natomiast bezpośrednio przed zbiorem zawierały się w przedziale od 0,008 do 0,012 mg/kg. Analizując pozostałości fluorochloridonu w marchwi, pobranej w okresie dojrzałości zbiorczej, nie stwierdzono pozostałości fluorochloridonu powyżej DGO (<0,004 mg/kg), a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 4% NDP.

4.2.3. Występowanie pozostałości metrybuzyny w glebie i ziemniakach (*Solanum tuberosum* L.)

Badanie nad zachowaniem się metrybuzyny przeprowadzono w ramach doświadczenia polowego 8. Występowanie metrybuzyny oceniono na podstawie wyników analiz próbek laboratoryjnych gleby i ziemniaków pobranych z doświadczalnej plantacji (Rys. 12). Wyniki badań: średnie pozostałości, odchylenia

standardowe (S), względne odchylenia standardowe (RSD) zamieszczono w tabeli 36, a następnie na ich podstawie sporządzono trend zanikania pozostałości w postaci wykresu wykładniczego.

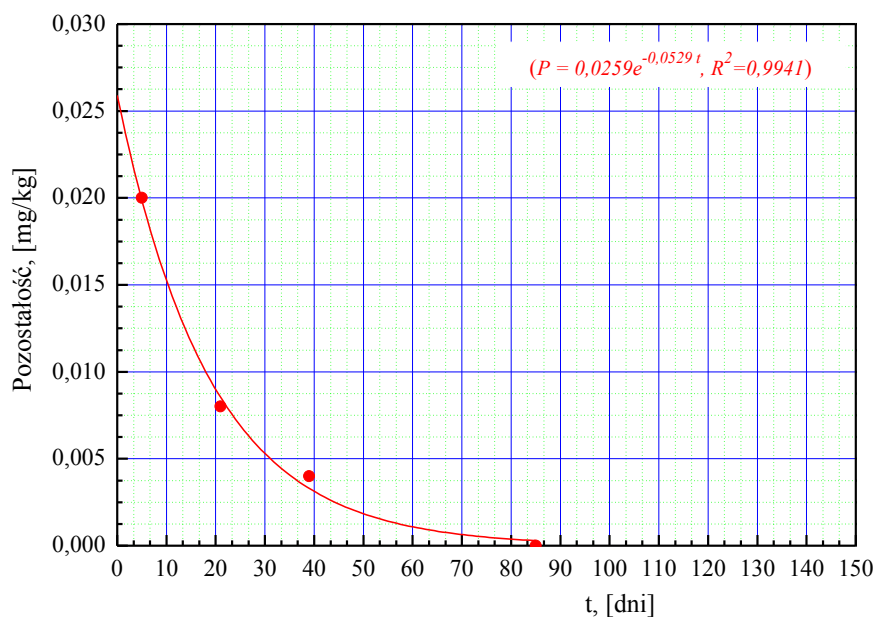
Doświadczenie polowe 8. W doświadczeniu polowym 8, przeprowadzonym w miejscowości Gać na plantacji ziemniaków, próbki laboratoryjne gleby pobrano w 4 terminach, tj. 5., 21., 39. i 85., natomiast próbki laboratoryjne ziemniaka pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem, czyli 29. sierpnia. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 36.

Tabela 36. Występowanie pozostałości metrybuzyny w glebie i bulwach ziemniaka, doświadczenie polowe 8, 2008 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
10. czerwca	5	gleba	0,020	0,005	25
26. czerwca	21	gleba	0,008	0,003	38
14. lipca	39	gleba	0,004	0,002	50
29. sierpnia	85	gleba	<DGO	—	—
		ziemniak	<DGO	—	—

Pozostałości metrybuzyny w glebie 5 dni po aplikacji Sencor 70 WG wynosiły $0,020 \pm 0,005$ mg/kg, a następnie obniżały się zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,0259e^{-0,0529t}$ ($R^2 = 0,9941$) i w momencie zbioru nie stwierdzono pozostałości metrybuzyny w glebie powyżej DGO. Na rys. 46 przedstawiono przebieg zanikania metrybuzyny glebie w oparciu o wyniki analiz.

Próbki ziemniaka pobrano w okresie dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości metrybuzyny w bulwach ziemniaka powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 8% NDP.



Rys. 46. Wykładnicze zanikanie pozostałości metrybuzyny w glebie, doświadczenie polowe 8, 2008 r.

4.2.4. Występowanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie i cebuli (*Allium cepa* L.)

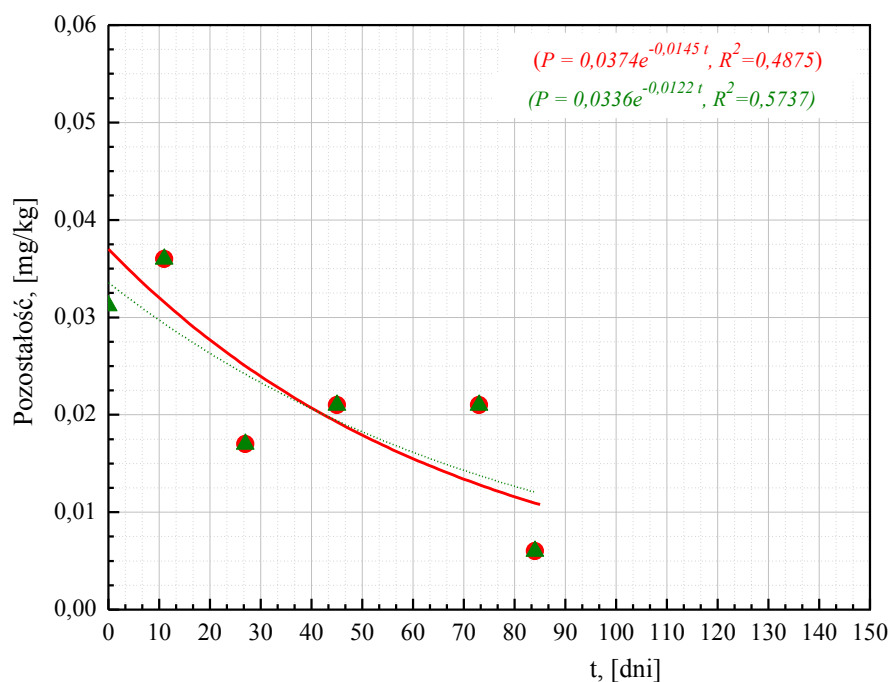
Badania nad występowaniem oksyfluorofenu w glebie i cebuli prowadzono w latach 2008–2009. Łącznie wykonano 4 doświadczenia polowe. Występowanie oksyfluorofenu oceniono na podstawie próbek gleby i cebuli pobranych z obiektów doświadczalnych 9, 12, 13 i 14. Wyniki analiz oraz trendy zanikania pozostałości w postaci wykładniczej przedstawiono odpowiednio w tabelach 37–40 oraz na rys. 47–50.

Doświadczenie polowe 9. W doświadczeniu polowym 9 przeprowadzonym w miejscowości Markowa na plantacji cebuli z siewu (Rys. 13), próbki laboratoryjne gleby pobrano w 5 terminach (10. czerwca, 26. czerwca, 14. lipca, 11. sierpnia oraz 22. sierpnia), natomiast próbki laboratoryjne cebuli pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem (22. sierpnia). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 37.

Tabela 37. Występowanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie i cebuli z siewu, doświadczenie polowe 9, 2008 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
10. czerwca	11	gleba	0,036	0,008	23
26. czerwca	27	gleba	0,017	0,006	35
14. lipca	45	gleba	0,021	0,012	57
11. sierpnia	73	gleba	0,021	0,023	109
22. sierpnia	84	gleba	0,006	0,003	50
		cebula	<0,01	—	—

Pozostałości oksyfluorofenu w glebie 11. dni po aplikacji preparatu Galigan 240 EC wynosiły $0,036 \pm 0,008$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,0374e^{-0,0145t}$ ($R^2 = 0,4875$) i w okresie zbioru wynosiły $0,006 \pm 0,004$ mg/kg, co stanowiło ok. 16% początkowej pozostałości. Przyjmując dawkę zgodnie z etykietą oksyfluorofenu równą 0,12 kg/ha obliczono spodziewaną początkową pozostałość P_0 tak jak poprzednich doświadczeniach. Wyniosła ona 0,0312 mg/kg, a zatem kształtowała się na poziomie zbliżonym do $P_0 = 0,0374$ mg/kg i w rezultacie za rzeczywisty przebieg jego zanikania przyjmujemy równanie wykładnicze $P_t = 0,0374e^{-0,0145t}$ (Rys. 47).



Rys. 47. Wykładnicze zanikanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie, doświadczenie polowe 9, 2008 r.

Próbki cebuli z siewu pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości oksyfluorofenu powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 10% NDP.

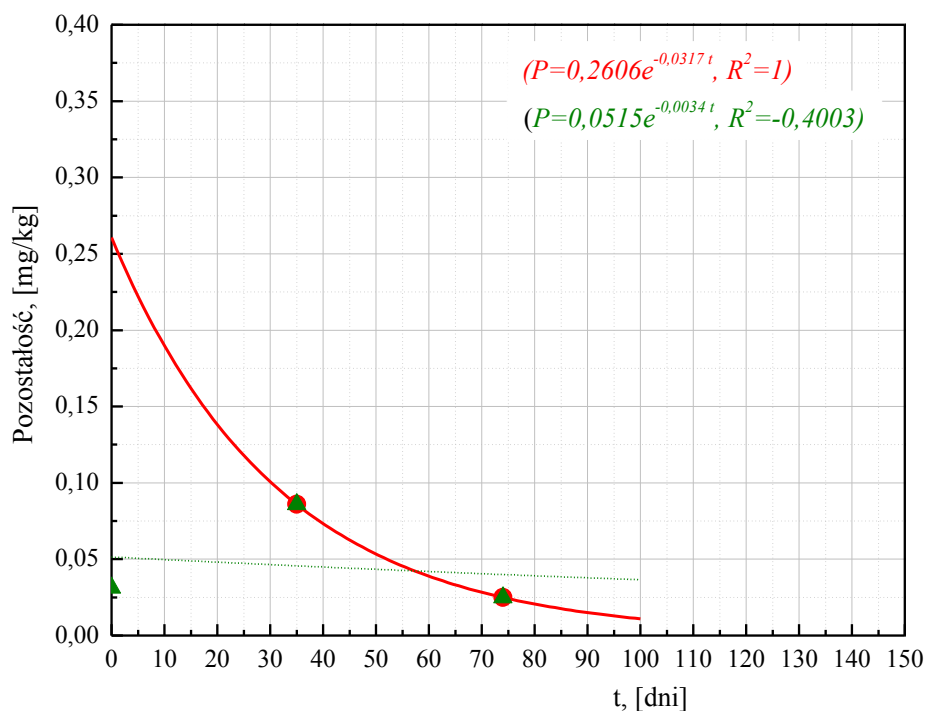
Doświadczenie polowe 12. W doświadczeniu polowym 12 przeprowadzonym na plantacji cebuli z dymki (Rys. 17), próbki laboratoryjne gleby pobrano w 2 terminach, tj. 35. oraz 74. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne cebuli pobrano 13. lipca, bezpośrednio przed zbiorem (tab. 38).

Tabela 38. Występowanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie i cebuli z dymki, doświadczenie polowe 12, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
05. czerwca	35	gleba	0,086	0,012	14
13. lipca	74	gleba	0,025	0,003	50
		cebula	<0,01	—	—

Pozostałości oksyfluorofenu w glebie 35 dni po aplikacji Galigan 240 EC zastosowanego, wg. informacji rolnika, w dawce 0,15 l/ha wynosiły $0,086 \pm 0,012$ mg/kg i zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,2606e^{-0,0317t}$. 39 dni później pozostałości wynosiły $0,025 \pm 0,003$ mg/kg.

Na rys. 48 przedstawiono przebieg zanikania oksyfluorofenu wyznaczony na podstawie wyników analiz chemicznych oraz wyników analiz chemicznych uzupełnionych obliczoną pozostałością początkową P_0 . W przypadku tego doświadczenia zanikanie oksyfluorofenu określono na podstawie dwóch punktów. Pozostałość początkowa P_0 wyznaczona na podstawie równania wykładniczego wyniosła 0,2606 mg/kg i wykazuje, że substancja ta albo została zastosowana w dawce około 1 kg/ha, albo uległa redystrybucji na powierzchni gleby w wyniku tzw. spływu powierzchniowego (*runoff*).



Rys. 48. Wykładnicze zanikanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie, doświadczenie polowe 12, 2009 r.

Próbki laboratoryjne cebuli pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości oksyfluorofenu powyżej DGO a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 10% NDP.

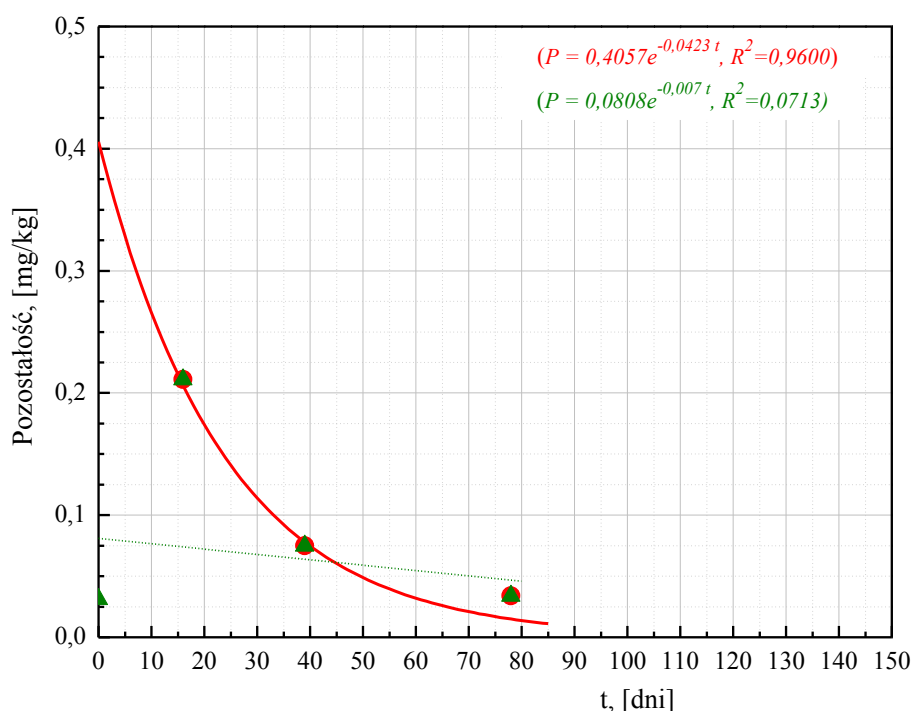
Doświadczenie polowe 13. W doświadczeniu polowym 13 przeprowadzonym w miejscowości Markowa na komercyjnej plantacji cebuli z dymki, próbki laboratoryjne gleby pobrano w 3 terminach, tj. 16., 39. i 78. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne cebuli pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 39.

Tabela 39. Występowanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie i cebuli z dymki, doświadczenie polowe 13, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
21. maja	16	gleba	0,211	0,017	8
05. czerwca	39	gleba	0,075	0,069	92
13. lipca	78	gleba	0,034	0,055	161
		cebula	<0,01	—	—

Pozostałości oksyfluorofenu w glebie 16 dni po aplikacji preparatu Galigan 240 EC zastosowanego, także wg. informacji rolnika, w dawce 0,15 l/ha wynosiły $0,211 \pm 0,017$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,4057e^{-0,0423t}$ ($R^2 = 0,9600$) i w okresie zbioru wynosiły $0,034 \pm 0,055$ mg/kg, co stanowiło ok. 9% początkowej pozostałości.

Podobnie jak w doświadczeniu polowym 12, na rys. 49 przedstawiono przebieg zanikania oksyfluorofenu wyznaczony na podstawie wyników analiz chemicznych oraz wyników analiz chemicznych, uzupełnionych obliczoną pozostałością początkową P_0 . W doświadczeniu tym, zanikanie oksyfluorofenu określono na podstawie trzech punktów. Pozostałość początkowa P_0 wyznaczona na podstawie równania wykładniczego wyniosła 0,4057 mg/kg i wykazuje, że substancja ta albo została zastosowana w dawce około 1,5 kg/ha, albo uległa redystrybucji na powierzchni gleby w wyniku tzw. spływu powierzchniowego.



Rys. 49. Wykładnicze zanikanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie, doświadczenie polowe 13, 2009 r.

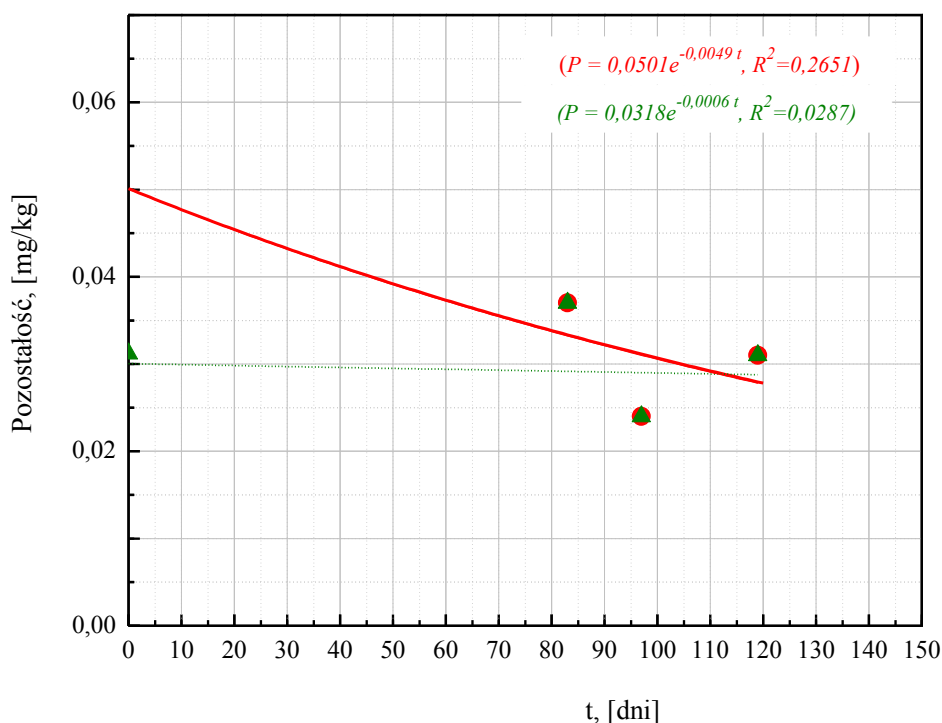
Próbki cebuli pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Tak jak w przypadku doświadczenia polowego 9 i 12 nie stwierdzono pozostałości oksyfluorofenu powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 10% NDP.

Doświadczenie polowe 14. W doświadczeniu polowym 14 przeprowadzonym na plantacji cebuli z siewu (Rys. 19), próbki laboratoryjne gleby pobrano 20. lipca, 3. oraz 25. sierpnia, natomiast próbki laboratoryjne cebuli pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem (25. sierpnia). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 40.

Tabela 40. Występowanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie i cebuli z siewu, doświadczenie polowe 14, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
20. lipca	83	gleba	0,037	0,018	49
03. sierpnia	97	gleba	0,024	0,021	88
25. sierpnia	119	gleba	0,031	0,017	55
		cebula	<DGO	—	—

Pozostałości oksyfluorofenu w glebie 83 dni po aplikacji herbicydu o nazwie handlowej Galigan 240 EC w dawce 0,5 l/ha wynosiły $0,037 \pm 0,018$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,0501e^{-0,0049t}$ ($R^2 = 0,2651$) i w 119. dniu po aplikacji wynosiły $0,031 \pm 0,017$ mg/kg (Rys. 50).



Rys. 50. Wykładnicze zanikanie pozostałości oksyfluorofenu w glebie, doświadczenie polowe 14, 2009 r.

Próbki cebuli z siewu pobrano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości oksyfluorofenu powyżej DGO.

Z uwagi na brak jednoznacznych informacji dotyczących terminów wykonania zabiegów i dawek (pozostałości początkowe P_0 wyznaczone na podstawie równań wykładniczych wskazują, że oksyfluorofen mógł zostać zastosowany w dawce około 1-1,5 kg/ha), ukształtowanie terenu (doświadczalne plantacje położone były na stokach dlatego też, mogła wystąpić redystrybucja na powierzchni gleby w wyniku tzw. spływu powierzchniowego) oraz niewielką liczbę terminów pobierania próbek i odległy czas ich poboru trudno jest jednoznacznie ocenić zanikanie oksyfluorofenu w glebie.

4.2.5. Występowanie pozostałości pendimetaliny w glebie, koperku ogrodowym (*Anethum graveolens* L.) oraz cebuli (*Allium cepa* L.)

Badania nad występowaniem pendimetaliny w glebach pól uprawnych rozpoczęto w 2006 na towarowej plantacji koperku ogrodowego uprawianego na zielono (doświadczenie polowe 3), a następnie kontynuowano w 2008 (doświadczenie polowe 9) oraz w 2009 roku (doświadczenia polowe 12, 13). Łącznie wykonano 4 doświadczenia polowe.

Występowanie pendimetaliny oceniono na podstawie wyników analiz próbek gleby, koperku, cebuli z nasion oraz cebuli z dymki, pobranych z obiektów doświadczalnych. Wyniki analiz: średnie pozostałości, odchylenia standardowe (S) oraz względne odchylenia standardowe (RSD) zamieszczono w tabelach 41–46, a następnie na ich podstawie sporządzono trendy zanikania pozostałości w postaci wykresów wykładniczych (Rys. 51–54, 56). Ze względu na niewielką liczbę terminów pobierania próbek oraz odległy czas ich poboru, w doświadczeniu 12 zrezygnowano z wykreślenia zmian pozostałości w postaci wykresów wykładniczych (Rys. 55).

Doświadczenie polowe 3. Doświadczenie polowe 3 przeprowadzono w 2006 r. na plantacji koperku ogrodowego (*Anethum graveolens* L.), (Rys. 7). Z uwagi na powtórne obsianie pola koperkiem doświadczenie polowe można podzielić na 2 etapy:

- I - okres od aplikacji pendimetaliny do czasu I zbioru koperku, czyli od 26. czerwca do 1. sierpnia. Próbki laboratoryjne gleby w tym etapie pobrano w 3 terminach tj. 10., 24. i 36. dni po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne koperku pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem, czyli 1. sierpnia;

- II (bez aplikacji preparatu) - okres od ponownego zasiania koperku (15. sierpnia) do czasu jego zbioru, który nastąpił 12. września. W drugim etapie próbki laboratoryjne gleby pobrano w 3 terminach tj. 51., 60. i w 78. dniu po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne koperku pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem, czyli 12. września.

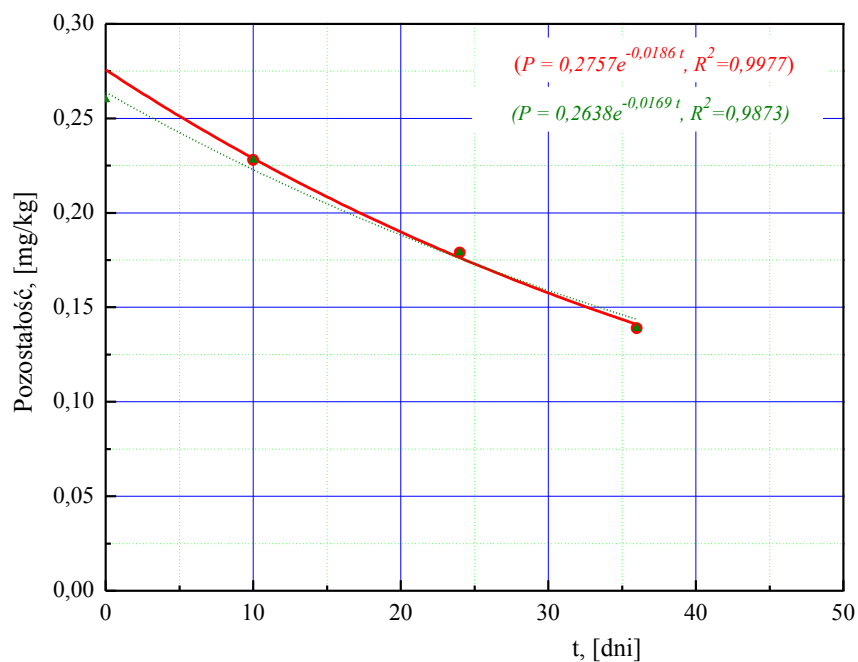
Wyniki uzyskane w ramach dwóch etapów doświadczenia 3 przedstawiono w tabeli 41.

Tabela 41. Występowanie pozostałości pendimetaliny w glebie i koperku, doświadczenie polowe 3, 2006 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
06. lipca	10	gleba	0,228	0,075	33
20. lipca	24	gleba	0,179	0,082	46
01. sierpień	36	gleba	0,139	0,043	31
		koper	0,012	0,003	25
16. sierpień	51	gleba	0,115	0,160	139
25. sierpień	60	gleba	0,122	0,072	59
12. września	78	gleba	0,103	0,081	79
		koper	0,005	0,002	40

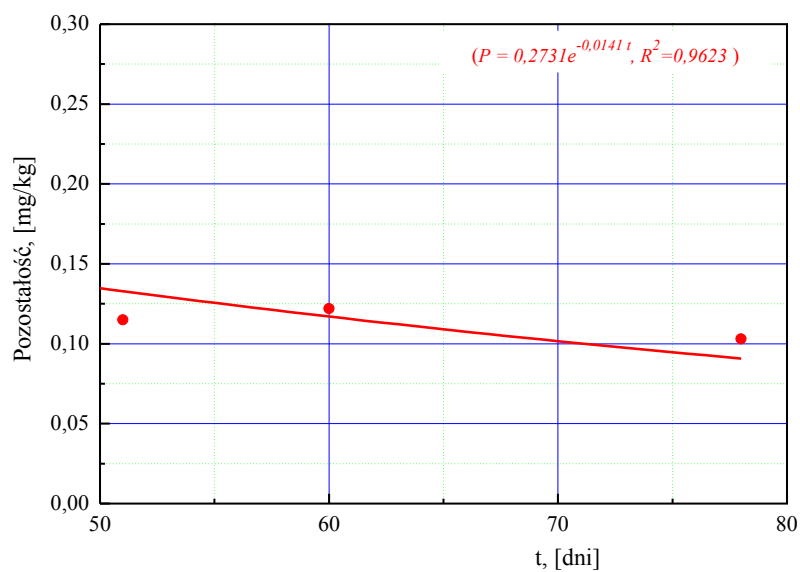
Pozostałości pendimetaliny w glebie 10 dni po aplikacji preparatu Stomp 330 EC wynosiły $0,228 \pm 0,075$ mg/kg, a następnie sukcesywnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,2757e^{-0,0186t}$ ($R^2 = 0,9977$) i podczas pierwszego zbioru koperku wynosiły $0,139 \pm 0,043$ mg/kg, co stanowiło ok. 50% początkowej pozostałości.

Na rys. 51. wyznaczono przebieg wykładniczego zanikania pendimetaliny w oparciu o stwierdzone pozostałości oraz stwierdzone pozostałości uzupełnione pozostałością bezpośrednio po zabiegu. Obie te krzywe mają podobny przebieg, lecz z uwagi na obliczone pozostałości początkowe wynoszące $P_0 = 0,2638$ mg/kg, które są zgodne z zależnością $P_0 = 0,260 \times D$, można przyjąć, że zanikanie pendimetaliny dokładniej przedstawia równanie wykładnicze $P_t = 0,2638e^{-0,0169t}$ choć różnice nie mają istotnego wpływu na jego parametry.



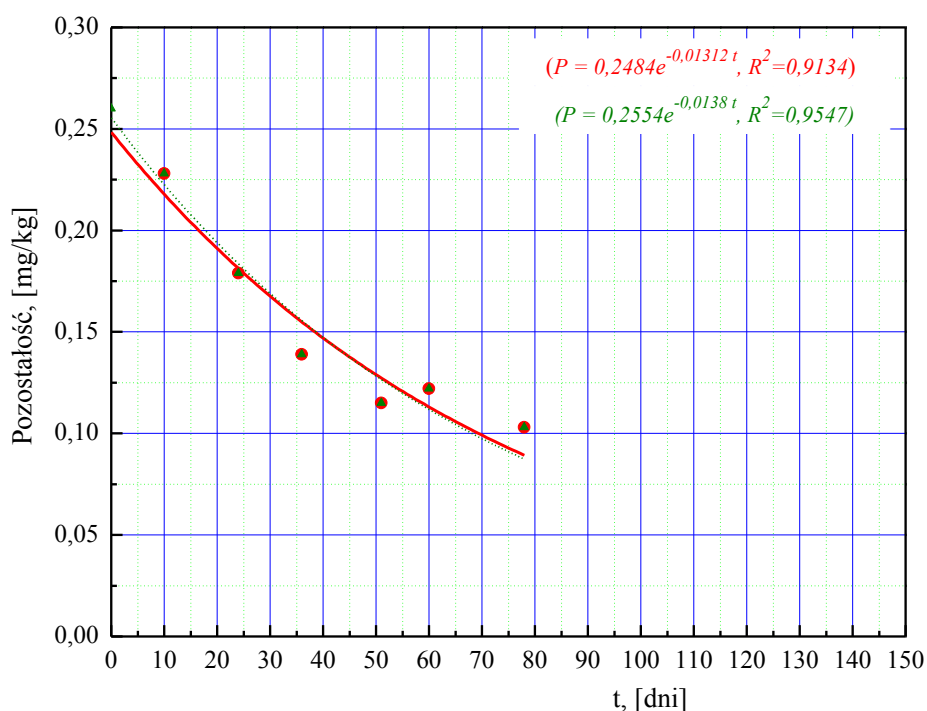
Rys. 51. Wykładnicze zanikanie pozostałości pendimetaliny w glebie, doświadczenie polowe 3, pierwszy zbiór koperku, 2006 r.

Na rys. 52. wyznaczono przebieg wykładniczego zanikania pendimetaliny dla drugiego zbioru koperku. Próbkę koperku z drugiego zbioru pobrano w okresie dojrzałości zbiorczej. Pozostałości pendimetaliny w koperku kształtowały się na poziomie $0,005 \pm 0,002$ mg/kg i stanowiły 10% NDP.



Rys. 52. Wykładnicze zanikanie pozostałości pendimetaliny w glebie, doświadczenie polowe 3, drugi zbiór koperku, 2006 r.

Biorąc pod uwagę dwa etapy doświadczenia, obejmujące okres od pierwszego siewu koperku do drugiego zbioru, na rys. 53 przedstawiono wykładnicze zanikanie pozostałości pendimetaliny w glebie w oparciu o wyniki analiz oraz wyniki analiz uzupełnione obliczonymi pozostałościami bezpośrednio po zabiegu. Wyznaczone w ten sposób pozostałości początkowe ($P_0=0,2554$ mg/kg) były bardzo zbliżone do tych, które obliczono na podstawie zależności poziomu pozostałości od dawki ($P_0=0,260$ mg/kg). Można zatem przyjąć, że przebieg wykładniczego zanikania pendimetaliny uzupełniony o bezpośrednie pozostałości po zabiegu ($P_t=0,2554e^{-0,0138t}$) dokładniej odzwierciedla jej zanikanie w glebie.



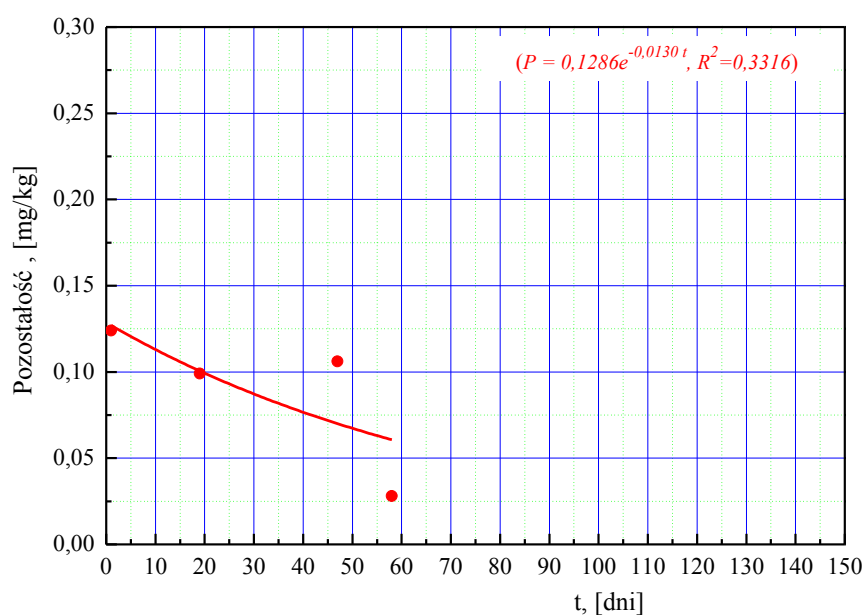
Rys. 53. Wykładnicze zanikanie pozostałości pendimetaliny w glebie, doświadczenie polowe 3 (pierwszy i drugi zbiór koperku), 2006 r.

Doświadczenie polowe 9. W doświadczeniu polowym 9 przeprowadzonym na plantacji cebuli z siewu (Rys. 13), próbki laboratoryjne gleby pobrano w 4 terminach, tj. 1., 19., 47. i 58. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne cebuli pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem tj. 58. dnia po zabiegu, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 42.

Tabela 42. Występowanie pozostałości pendimetaliny w glebie i cebuli z siewu, doświadczenie polowe 9, 2008 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
26. czerwiec	1	gleba	0,124	0,069	56
14. lipca	19	gleba	0,099	0,055	56
11. sierpień	47	gleba	0,106	0,120	113
22. sierpień	58	gleba	0,028	0,009	32
		cebula	<0,01	—	—

Pozostałości pendimetaliny w glebie bezpośrednio po zabiegu, czyli dzień po aplikacji Panida 330 EC, wynosiły $0,124 \pm 0,069$ mg/kg, a następnie obniżały się zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,1286e^{-0,0130t}$ ($R^2 = 0,3316$) i w momencie zbioru wynosiły $0,028 \pm 0,009$ mg/kg, co stanowiło ok. 22% początkowej pozostałości (Rys. 54).



Rys. 54. Wykładnicze zanikanie pozostałości pendimetaliny w glebie, doświadczenie polowe 9, 2008 r.

Próbki cebuli pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości pendimetaliny powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 20% NDP.

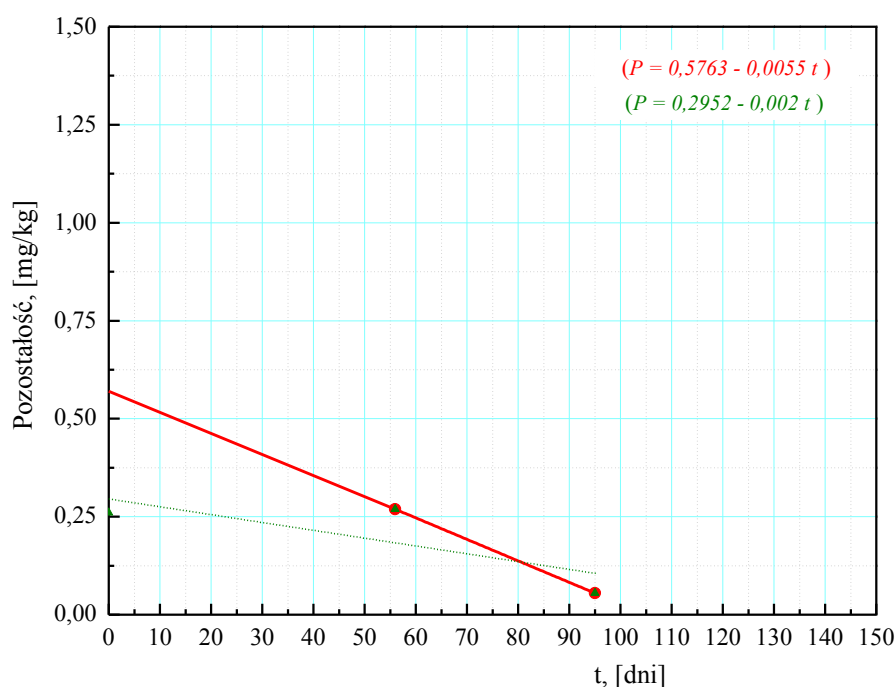
Doświadczenie polowe 12. W doświadczeniu polowym 12 przeprowadzonym w miejscowości Markowa na plantacji cebuli z dymki, próbki laboratoryjne gleby pobrano w 2 terminach, natomiast próbki laboratoryjne cebuli pobrane zostały tuż przed zbiorem (Tab. 43).

Tabela 43. Występowanie pozostałości pendimetaliny w glebie i cebuli z dymki, doświadczenie polowe 12, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
05. czerwiec	56	gleba	0,269	0,058	22
13. lipiec	95	gleba	0,055	0,008	15
		cebula	<DGO	—	—

Pozostałości pendimetaliny w glebie 56 dni po zabiegu, wynosiły $0,269 \pm 0,058$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem liniowym $P_t = 0,5763 - 0,0055t$, i w momencie zbioru wynosiły $0,055 \pm 0,008$ mg/kg, co stanowiło ok. 2% początkowych pozostałości. Ze względu na niewielką liczbę poboru próbek gleby i cebuli oraz odległe terminy ich poboru, na rys. 55 wykreślono liniowy przebieg zanikania pendimetaliny w oparciu o pozostałości stwierdzone w pobranych próbkach gleby. Ponadto wykreślono liniowy przebieg zanikania pendimetaliny w oparciu o pozostałości stwierdzone i uzupełnione obliczonymi pozostałościami bezpośrednio po zabiegu ($P_t = 0,2952 - 0,002t$). Uzyskane w ten sposób początkowe pozostałości (P_0) wynosiły 0,2952 mg/kg i były nieco wyższe do tych, które obliczono na podstawie zależności poziomu dawki od pozostałości ($P_0 = 0,260 \times D$, mg/kg). Na uzyskanie nieco wyższych pozostałości początkowych w znacznej mierze wpływ mogło mieć ukształtowanie terenu (plantacja doświadczalna położona była na stoku) oraz warunki atmosferyczne.

Próbki cebuli pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości pendimetaliny powyżej DGO, a zatem ewentualne pozostałości nie przekraczały 20% NDP.



Rys. 55. Liniowe zanikanie pozostałości pendimetaliny w glebie, doświadczenie polowe 12, 2009 r.

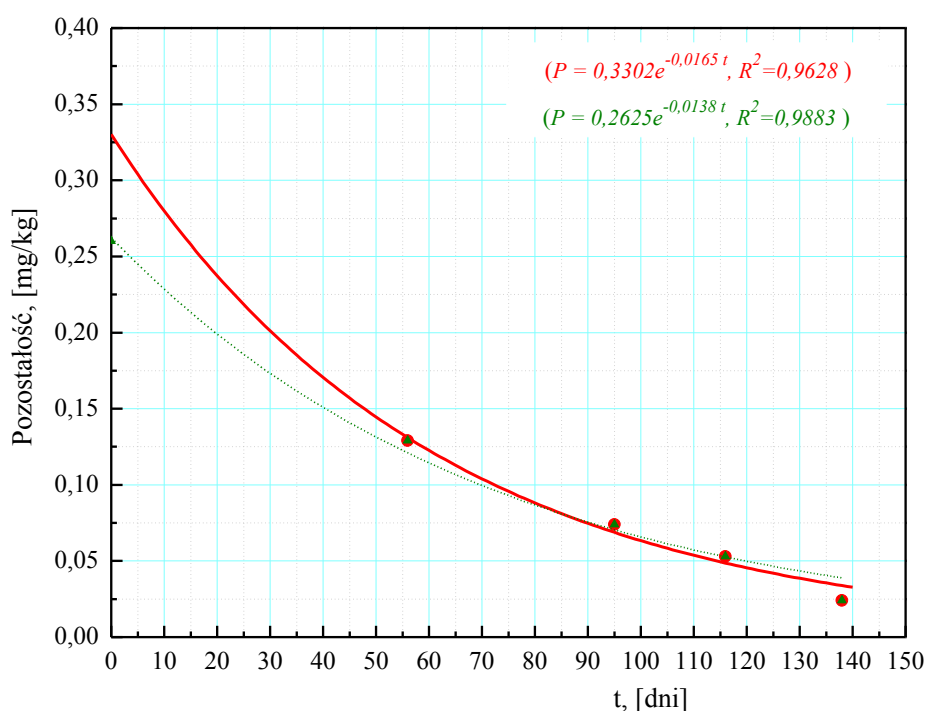
Doświadczenie polowe 13. W doświadczeniu polowym 13 przeprowadzonym na plantacji cebuli z dymki (Rys. 18), próbki laboratoryjne gleby pobrano 56., 95., 116. i 138. dnia po zabiegu, natomiast próbki laboratoryjne cebuli pobrane zostały bezpośrednio przed zbiorem, czyli w 138. dniu po aplikacji. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 44.

Tabela 44. Występowanie pozostałości pendimetaliny w glebie cebuli z dymki, doświadczenie polowe 13, 2009 r.

Data poboru próbki	Liczba dni po zabiegu	Rodzaj próbki	Pozostałość		
			Średnia [mg/kg]	S [mg/kg]	RSD [%]
05. czerwiec	56	gleba	0,129	0,058	45
13. lipiec	95	gleba	0,074	0,012	16
03. sierpień	116	gleba	0,053	0,008	16
25. sierpień	138	gleba cebula	0,024 <DGO	0,006 —	25 —

Pozostałości pendimetaliny w glebie 56 dni po zabiegu, wynosiły $0,129 \pm 0,058$ mg/kg, a następnie zanikały zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,3302e^{-0,0165t}$ ($R^2 = 0,9628$), i w momencie zbioru wynosiły $0,024 \pm 0,006$ mg/kg, co stanowiło ok. 7%

początkowej pozostałości. Na rys. 56 przedstawiono wykładniczy trend zanikania pendimetaliny w glebie w oparciu o wyniki analiz, dodatkowo przedstawiono również wykładnicze zanikanie pendimetaliny w glebie w oparciu o wyniki analiz uzupełnione obliczonymi pozostałościami początkowymi (P_0) ($P_t = 0,2625e^{-0,0138t}$). Wyznaczone pozostałości początkowe są zgodne z pozostałościami jakich można się było spodziewać na podstawie zależności pozostałości początkowych od dawki, związku z tym, dowodzą że zanikanie pendimetaliny następowało zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,2625e^{-0,0138t}$.



Rys. 56. Wykładnicze zanikanie pozostałości pendimetaliny w glebie, doświadczenie polowe 13, 2009 r.

Próbki cebuli pobierano w okresie jej dojrzałości zbiorczej. Nie stwierdzono pozostałości pendimetaliny powyżej DGO.

4.3. Zachowanie się badanych substancji aktywnych herbicydów w glebach pól uprawnych

Środki ochrony roślin, stanowią szczególną grupę związków chemicznych, wprowadzanych do środowiska naturalnego w wyniku zamierzonej decyzji człowieka [240]. Intensywne stosowanie doprowadziło m. in. do okresowego wzrostu poziomu ich pozostałości w glebie, w wodach naturalnych, osadach rzecznych oraz w produktach

spożywczych [14, 66, 206, 247, 248], dlatego też poznanie tempa ich zanikania oraz kierunku przemian stało się sprawą kluczową. To wszystko spowodowało, że problem losu agrochemikaliów, w tym herbicydów, w środowisku naturalnym stał się przedmiotem badań wielu naukowców zarówno w Polsce jak i na świecie.

Spośród herbicydów, zalecanych do ochrony plantacji warzyw gruntowych przed chwastami w badaniach uwzględniono linuron, fluorochloridon, metrybuzynę, oksyfluorofen oraz pendimetalinę, a ich zachowanie w glebie oceniono na podstawie średnich zawartości stwierdzonych w poszczególnych doświadczeniach. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 45.

Tabela 45. Wykładnicze parametry zanikania s. a. ś.o.r. objętych badaniami

Substancja aktywna	Numer doświadczenia	P ₀ [mg/kg]	k [dni ⁻¹]	t _{1/2} [dni]	t _{1/10} [dni]
Linuron	1	0,251	0,024	29	96
	2	0,278	0,035	20	66
	4	0,091*	0,042	17	56
	5	0,254*	0,060	12	39
	6	0,261*	0,014	50	153
	7	0,308*	0,028	25	82
	10	0,293*	0,012	58	192
	11	0,536*	0,011	39	128
	Średnia	0,284±0,12	0,028±0,02	34±16,4	113±66
	Mediana	0,270	0,026	27	89
Fluorochloridon	4	0,137*	0,052	13	44
	5	0,224*	0,077	9	30
	6	0,160*	0,012	58	192
	11	0,102	0,018	39	128
	Średnia	0,156±0,05	0,04±0,03	30±23,1	99±75,9
	Mediana	0,149	0,033	26	86
Metrybuzyna	8	0,026	0,053	13	43
Oksyfluorofen	9	0,037	0,015	46	154
	12	0,261	0,032	21	70
	13	0,406	0,042	17	55
	14	0,050	0,005	139	460
	Średnia	0,189±0,18	0,024±0,02	56±60	185±188
	Mediana	0,156	0,024	34	112
Pendimetalina	3	0,255	0,014	56	177
	9	0,129	0,013	53	177
	13	0,263	0,014	41	135
	Średnia	0,216±0,07	0,014±0,00	51±7,9	163±24,2
	Mediana	0,255	0,014	50	177

* spodziewana pozostałość po zabiegu wykonanym w zalecanej dawce

4.3.1. Zachowanie się linuronu w glebach pól uprawnych

Zachowanie się linuronu w glebach pól uprawnych jest tematem licznych badań. Jednym z pierwszych, który podjął się tego problemu był Walker (1976). Stwierdził on, między innymi, że jego zanikanie następowało zgodnie z tzw. kinetyką reakcji pierwszego rzędu (ang. *Pseudo First-Order Kinetics*), a na przebieg tego procesu znaczący wpływ miały: temperatura i wilgotność gleby. Wraz z obniżaniem się temperatury z 30 do 5°C okres połowicznego zaniku linuronu wzrastał od 36 do 106 dni, przy wilgotności gleby wynoszącej 4%, oraz od 29 do 83 dni, przy wilgotności 12% [224]. Potwierdzeniem wpływu temperatury oraz wilgotności gleby na zachowanie się linuronu były dalsze badania Walkera i Thompsona (1977) w świetle, których zanikanie tego związku następowało również zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu, a jego okres połowicznego zaniku zawierał się w przedziale 22–86 dni. Tempo zanikania linuronu w glebie było istotnie skorelowane z zawartością substancji organicznej [227]. Dodatkowo według Walkera i Thompsona (1977), czas, po którym poziom pozostałości linuronu w gliniasto-piaszczystej glebie w temperaturze 20°C powinny osiągnąć wartość 50% pozostałości początkowej ($t_{1/2}$) wynosił 87 dni [227]. W kolejnym doświadczeniu, badając m.in. rozkład linuronu, Walker wraz z Allen'em (1984) stwierdzili, że okres połowicznego zaniku linuronu w glebie, w temperaturze 20°C i przy wilgotności równej połowie maksymalnej pojemności wodnej (mpw) wynosił 74 dni, natomiast przy niskiej wilgotności (20% mpw) był prawie dwukrotnie większy [225].

Sukhoparova i Ryzhaya (1978), badając zjawisko migracji i zanikania linuronu w glebie pól uprawnych oraz w roślinach lnu zastosowały linuron w dawkach 0,3–0,5 kg/ha. W górnej warstwie gleby autorki stwierdziły obecność 60–100% jego dawki, oraz niewielkie jego ilości w warstwie gleby na głębokości 2,5–5 cm. Na szybkość zanikania linuronu w glebie wpływ miała temperatura oraz intensywność opadów. W miesiącu, w którym średnia temp. powietrza wynosiła 9,7°C, okres połowicznego zaniku linuronu wynosił 16 dni, natomiast wraz ze wzrostem temp. (do 15°C) okres ten skracał się i wynosił 12 dni. „Całkowity” zanik linuronu zaobserwowano w okresie wegetacji [206].

Fava L. i wsp. (2006) przeprowadzili badania laboratoryjne dotyczące wymywania z gleby niektórych związków z grupy fenylomocznika, w tym również linuronu. W porównaniu z innymi badanymi związkami (diuron, monolinuron, czy

monuron), okres połowicznego zaniku linuronu w glebie był najdłuższy i wynosił ok. 25 dni [66].

Miliadis i wsp. (1987), badając zachowanie się linuronu na plantacji ziemniaka w warunkach polowych po jego aplikacji w dawce 1 i 2 kg/ha, zaobserwowali, iż zanika on bardzo szybko a czas, po którym następował spadek do połowy jego początkowej pozostałości wynosił 25 i 22 dni odpowiednio dla dawki 1 i 2 kg/ha. Po około 75 dniach stężenie linuronu w glebie ustabilizowało się, co może sugerować, że związek ten jest silnie absorbowany przez koloidy glebowe, a jego dostępność dla mikroorganizmów glebowych jest ograniczona [127].

Fryer J. D. (1970, 1980) oraz Kirkland K. (1970) wykazali, że okres półzaniku linuronu w zbożach wynosi od 8 do 25 tygodni a po upływie 6 miesięcy od daty aplikacji jego pozostałości w glebie nie były wykrywane [68, 69]. Z kolei Mapplebeck L. i Waywell C. (1983) w swoich badaniach przeprowadzonych na plantacjach warzyw w okolicy Ontario zaobserwowali, że po upływie 5 miesięcy od daty aplikacji linuronu na glebę zawierającą 92% materii organicznej, aż 64% jego początkowej pozostałości ulega rozproszeniu [120].

Wreszcie, Rao i Davidson (1980) wykazali, że w dobrze natlenionej glebie DT_{50} dla linuronu wynosi 75 dni (warunki laboratoryjne), podczas gdy w warunkach polowych okres ten był trzykrotnie dłuższy (230 dni) [160].

Zacytowane wyżej wyniki badań zachowania się linuronu w glebie wskazują na znaczną jego trwałość w warunkach polowych i laboratoryjnych. Autorzy nie podają przebiegu zanikania jego początkowych depozytów. Nie jest, zatem możliwe rozstrzygnięcie, czy taki jest mechanizm, czy też były to wyniki przypadkowe. Przeprowadzone badania uzupełniają tę lukę a ponadto wskazują, jakich pozostałości należy oczekiwać po jego aplikacji w zmienionej dawce.

Łącznie przeprowadzono osiem doświadczeń polowych, a następnie na podstawie średnich zawartości linuronu w powierzchniowej warstwie gleby o grubości 10 cm ustalono wykładnicze trendy jego zanikania (Tab. 24–31, Rys. 34–41). Zgodnie z nimi parametry wykładniczego zanikania linuronu, czyli jego zawartości początkowe (P_0) i stałe wykładniczego zanikania (k) zawierały się odpowiednio w przedziałach: 0,091–0,308 mg/kg i 0,011 do 0,060/dzień (Tab. 45). Obliczone na ich podstawie okresy połowicznego zaniku wynosiły od 12 do 58 dni (średnio $34 \pm 16,4$ dni), natomiast okresy, w których pozostałości osiągały 10% pozostałości początkowej (P_0), zawierały się w przedziale od 39 do 192 dni (średnio 133 ± 66 dni).

Na podstawie doświadczeń 1, 2, 5 oraz doświadczenia 4 i 5 (fluorochloridon), wyznaczono również równanie określające zależność poziomu pozostałości od dawki substancji aktywnej herbicydu. Zależność ta przybrała formę:

$$P_0 = 0,260 \times D, [\text{mg/kg}]$$

w którym współczynnik 0,260 określa pozostałość w mg/kg po aplikacji 1 kg s. a. herbicydu zaś D jego rzeczywistą dawkę w kg. Zależność tę wykorzystano do obliczenia P_0 dla tych doświadczeń, w których nie pobrano próbek do badań bezpośrednio po zabiegu. Sytuacja taka miała miejsce w doświadczeniach polowych 6, 7, 10 i 11.

W doświadczeniach polowych 4, 5, 6, 7, 10 i 11 dawki linuronu użyte do odchwaszczania plantacji marchwi były różne i wynosiły od 0,45 do 0,75 kg/ha, dlatego też, średnie pozostałości linuronu otrzymane w ramach ww. doświadczeń proporcjonalnie skorygowano. Uzyskane wyniki przedstawione w formie wykresów wykładniczych (kolor niebieski), ilustrują trendy zmian pozostałości początkowych linuronu w glebie po jego aplikacji w pełnej dawce. Wyniki te (z wyjątkiem wyników otrzymanych w ramach doświadczenia 4) zawierają się w przedziale 0,251–0,278 mg/kg (Tab. 45) i są zgodne z wcześniej wyliczoną zależnością wynoszącą 0,260 mg/kg.

Afalon 50 WP jest środkiem chwastobójczym chętnie stosowanym, niekiedy dwukrotnie, do odchwaszczania plantacji marchwi, pietruszki, selera czy ziemniaka. Wystąpienie pozostałości linuronu w dojrzałej marchwi w doświadczeniach polowych 1 i 2 można przypisać zastosowaniu Afalonu 50 WP w dawce zalecanej przez producenta, czyli 2 kg/ha (1 kg s. a./ha). Szansą na uniknięcie problemu w pozyskaniu marchwi praktycznie bez pozostałości, czyli poniżej 0,01 mg/kg, była zmiana strategii zwalczania chwastów, polegająca na zastąpieniu jednej pełnej dawki, np. Afalonu 50 WP mieszaniną Afalon 50 WP i Racer 250 EC w dawkach o połowę mniejszych od zalecanych. Po zastosowaniu preparatu Afalon 50 WP w dawce o połowę mniejszej nie pojawiły się już problemy związane z występowaniem pozostałości linuronu w glebie powyżej poziomu 0,01 mg/kg.

Podsumowując, linuron jest związkiem silnie adsorbowanym przez glebę, charakteryzującym się niską mobilnością, a połowiczny okres jego przemiany w warunkach polowych wynosi od 12 nawet do 230 dni w zależności od rodzaju gleby oraz panujących warunków atmosferycznych (Tab. 46). Potwierdzeniem tego faktu,

mogą być również wyniki moich badań, w których okresy połowicznego zaniku zawierały się w przedziale od 12 do 58 dni, średnio $34 \pm 16,4$ dni.

Tabela 46. Okresy połowicznego zaniku linuronu w glebie

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	$t_{1/2}$ [dni]	Poz. literaturowa
linuron	gleba	29, 20, 17, 12, 46, 25, 58, 39	Badania własne
		36–106, 29–83	[224]
		22–86	[227]
		74, 142	[225]
		87	[227]
		12–16	[206]
		25	[66]
		25, 22	[127]
		56–175	[68, 69]
		75, 230	[160]

4.3.2. Zachowanie się fluorochloridonu w glebach pól uprawnych

Fluorochloridon jest związkiem silnie adsorbowanym przez glebę, o współczynniku sorpcji (K_{oc}) wynoszącym 680–1300 ml/g [153], charakteryzującym się małą mobilnością w glebie. Na jego zachowanie się w glebie pól uprawnych wpływa wiele czynników, przez co, tempo jego zanikania było zróżnicowane.

W warunkach laboratoryjnych fluorochloridon łatwo ulegał rozkładowi, a okres połowicznego zaniku w warunkach aerobowych w temp. 28°C dla różnych typów gleb wynosił od 4 do 27 dni [128]. Według innego źródła, okres połowicznego zaniku fluorochloridonu w warunkach laboratoryjnych w temp. 20°C wynosił 53 dni, natomiast w warunkach polowych 41 [21].

Okres połowicznego zaniku fluorochloridonu zastosowanego w dawce 0,5 kg s. a./ha na 4 plantacjach ziemniaka, różniących się między sobą rodzajem zastosowanego nawozu (bez nawozu oraz po zastosowaniu nawozu zielonego, gnojówki i obornika), wynosił odpowiednio 41, 48, 67 oraz 74 dni. Zastosowanie takiego samego nawożenia rok później, spowodowało wzrost tempa biodegradacji fluorochloridonu i spadek jego pozostałości w glebie. Po zbiorze ziemniaków, nie wykryto pozostałości fluorochloridonu w glebie [175]. Z kolei badania korzeni i części nadziemnych selera korzeniowego, uprawianego w roślinach okrywkowych (mieszanka żyta i wyki

kosmatej) wykazały jego obecność powyżej NDP w liściach selera korzeniowego 29 dni po wykonaniu zabiegu [9].

W swoich badaniach Milanova i Grigorov (1996) stwierdzili, że pozostałości fluorochloridonu zastosowanego w dawce 1,0 kg s. a./ha, znajdowały się głównie w warstwie 0–5 cm, na co wskazywały również badania Walkera i Allena (1984), którzy zaobserwowali brak pozostałości fluorochloridonu poniżej warstwy gleby wynoszącej 6 cm [126, 225]. Jednak według Junnila (1994), w przypadku wystąpienia obfitych opadów, fluorochloridon może przeniknąć nawet do warstwy gleby na głębokości 25 cm [88].

W przypadku fluorochloridonu, przeprowadzono 4 doświadczenia polowe, a uzyskane średnie pozostałości w próbkach pobranych bezpośrednio po zabiegu posłużyły do wyznaczenia wykładniczych trendów jego zanikania. Zgodnie z nimi (Tab. 32–35, Rys. 42–45) początkowe pozostałości (P_0) dla fluorochloridonu oraz stałe wykładniczego zanikania (k) zawierały się odpowiednio w przedziałach: 0,102–0,224 mg/kg i 0,012 do 0,052/dzień (Tab. 45). Obliczone na podstawie wartości k , okresy połowicznego zaniku zawarte były w przedziale od 9 do 58 dni (średnio 30 ± 23 dni), natomiast okresy w których pozostałości osiągnęły wartość 10% początkowej pozostałości (P_0) wynosiły od 30 do 164 dni, średnio $99 \pm 75,9$ dni.

W doświadczeniach polowych 6 i 11, w których pobieranie próbek rozpoczęło się w późniejszym terminie, czyli odpowiednio w 36. i 90. dniu po aplikacji, na podstawie wyznaczonej zależności $P_0 = 0,260 \times D$, obliczono pozostałości początkowe przy $t=0$. Otrzymane wyniki posłużyły do sporządzenia trendów zanikania pozostałości w postaci wykresów wykładniczych (na rys. 44, 45 zaznaczono je kolorem zielonym). Wykresy otrzymane w oparciu o wyznaczoną zależność (Rys. 33), różnią się nieznacznie od wykresów uzyskanych na podstawie wyników rzeczywistych (na rys. 44, 45 zaznaczono je kolorem czerwonym), co może sugerować, że z pewnych względów (np. warunków atmosferycznych) rzeczywisty przebieg zmian może przebiegać nieco inaczej.

Dodatkowo, w doświadczeniach polowych 4 i 5, Racer 250 EC zastosowany został w dawce o połowę mniejszej od zalecanej w związku, z czym na wykresach przedstawiono również spodziewany przebieg zmian pozostałości fluorochloridonu w glebie przy pełnej dawce s. a. wynoszącej 0,5 kg, (na rys. 42, 43, zaznaczono je kolorem niebieskim).

Reasumując, fluorochloridon jest związkiem silnie adsorbowanym przez glebę, a na jego zachowanie się w glebie pól uprawnych wpływa wiele czynników, przez co tempo jego zaniku jest zróżnicowane i wynosi od 4 do ok. 74 dni (Tab. 47). Potwierdzeniem tego faktu, były wyniki moich analiz, po którym początkowa pozostałość tego herbicydu obniżyła się o połowę, wyniósł: 13, 9, 58 i 39, średnio 30 dni.

Tabela 47. Okresy połowicznego zaniku fluorochloridonu w glebie

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	$t_{1/2}$ [dni]	Poz. literaturowa
fluorochloridon	gleba	13, 9, 50, 43	Badania własne
		53, 41	[21]
		4–27	[128]
		41, 48, 67, 74	[175]

4.3.3. Zachowanie się metrybuzyny w glebach pól uprawnych

Badania zanikania metrybuzyny zastosowanej na plantacji w dawce 0,5 kg/ha na piaszczysto–gliniastej glebie przeprowadzone w Charlottetown oraz w Berwick, (Kanada) wykazały, że okres połowicznego zaniku dla warstwy ornej gleby oraz dla niższych profili glebowych wynosi odpowiednio od 3 do 14 dni oraz od 5 do 16 dni [87], podczas gdy w glebach tego samego rodzaju z obszaru Kansas okres ten wynosi tylko 2,5 dnia [215].

Mondy i Munshi (1988) w badaniach przeprowadzonych na pięciu plantacjach ziemniaków stwierdzili, że metrybuzyna jest słabo adsorbowana w glebie, dlatego też może przenikać do niższych profili glebowych [129].

W doświadczeniu polowym przeprowadzonym na glebie z Tylstrup (Północna Dania), metrybuzyna zaaplikowana została dwukrotnie, najpierw w maksymalnej dawce wynoszącej 0,25 kg/ha, po czym miesiąc później w dawce 0,15 kg/ha. Trzy i pół roku od daty aplikacji, metrybuzyna nadal wykrywana była w glebie, a jej pozostałości kształtowały się na poziomie 8% zastosowanej dawki [86].

Schmidt R. (1974), badając toksyczność preparatu Sencor, stwierdził, że okres połowicznego zaniku metrybuzyny wynosi od 15 dni do 70 dni, a zanikanie tego składnika przyspiesza promieniowanie słoneczne, zwłaszcza w zakresie promieniowania UV oraz drobnoustroje glebowe [192].

Badanie nad zachowaniem się metrybuzyny przeprowadzono w ramach doświadczenia polowego 8. Pozostałości metrybuzyny w glebie 5. dni po aplikacji wynosiły 0,02 mg/kg, osiągając połowę swej początkowej wartości po 13. dniach. Okres, po którym nastąpiło obniżenie się początkowej pozostałości (P_0) do poziomu 10% wyniósł 43. dni.

Podsumowując, metrybuzyna uważana jest za związek umiarkowanie trwały, a jej okres połowicznego zaniku po aplikacji w zalecanych dawkach wynosi 30–60 dni [12, 70, 85, 111, 230] lub 14–28 dni [4] (Tab. 48). Jest również stosunkowo mobilna w glebach piaszczystych i mineralnych, a jej mobilność jest odwrotnie proporcjonalna do zdolności adsorpcyjnych gleby. Charakteryzuje się słabą sorpcją, która z kolei jest odwrotnie proporcjonalna do pH gleby. Współczynnik sorpcji (K_{oc}) w zależności od rodzaju gleby różni się i wynosi od 0,56 (w piaszczysto–gliniastej) do 31,7 w glebie zawierającej 60% materii organicznej [215].

Tabela 48. Okresy półzaniku metrybuzyny w glebie

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	$t_{1/2}$ [dni]	Poz. literaturowa
metrybuzyna	gleba	13	Badania własne
		30–60	[12, 70, 85, 111, 230]
		14–28	[4]
		3–14, 5–16	[87]
		2,5	[215]
		15–70	[192]
		2, 128, 112, 40, 106	[215]
		5–50	[24]
		17–28	[121, 191]

4.3.4. Zachowanie się oksyfluorofenu w glebach pól uprawnych

Oksyfluorfen ze względu na współczynnik sorpcji (K_{oc}) wynoszący 1040–3520 ml/g [153] cechuje się małą mobilnością w glebie, przez co wykrywany jest w jej powierzchniowych warstwach. W badaniach przeprowadzonych przez Ying i wsp. (2000) jego obecność stwierdzono w górnej warstwie gleby (0–10 cm) po 28 dniach od wykonania zabiegu, natomiast przy aplikacji w dawce 1,2 kg s. a./ha, pozostałości znaleziono w warstwie gleby wynoszącej 0–5 cm [243].

Badania przeprowadzone przez Alister C.A. i wsp. (2009), dotyczące m. in. zanikania oksyfluorofenu zastosowanego w dawce 0,75 kg/ha, wykazały, że okres

połowicznego zaniku w glebie zawierał się w przedziale od 34 do 52 dni. Te zasadniczo niewielkie różnice spowodowane były przede wszystkim, zmienną ilością opadów atmosferycznych. Pozostałości oksyfluorofenu w glebie 90 dni po aplikacji stanowiły jeszcze 17–35% wartości początkowej, a po 340 dniach obniżyły się do poziomu 3,3–17,9%. Zanikanie oksyfluorofenu w początkowych etapach charakteryzowało się szybkim tempem zanikania substancji aktywnej, które wraz z upływem czasu stało się wolniejsze [6].

Istnieją natomiast rozbieżne informacje dotyczące degradacji oksyfluorofenu przez mikroorganizmy glebowe. Według Weed Science Society of America, Herbicide Handbook(1994) oraz Wauchope R. D. i wsp. (1992), okres połowicznego zaniku oksyfluorofenu w warunkach laboratoryjnych wynosił 6 miesięcy, co oznacza bardzo niski wskaźnik degradacji mikrobiologicznej, natomiast jak podaje Chakraborty i wsp. (2002) gleba wraz z oksyfluorofenem pod wpływem bakterii *Azotobacter chroococcum* ulega rozkładowi powyżej 60% już po 7 dniach [28, 229, 231].

Wyniki badań przedstawione przez Adil i wsp. (2012) wykazały, że znaczący wpływ na proces biodegradacji oksyfluorofenu w glebie ma temperatura oraz gatunki drobnoustrojów. Autorzy przeprowadzając badanie biodegradacji oksyfluorofenu w glebie z dodatkiem lub bez dodatku nawozów mineralnych (N, P, K) – przy dwóch różnych temperaturach (28 i 40°C) – wykazali, że w glebie poddanej inkubacji w 40°C, poziom biodegradacji po 45 dniach wynosił 55,2–78,3% i był większy niż w glebie inkubowanej w 28°C (17,5–36,6%). Istotny okazał się również dodatek nawozów mineralnych (N, P, K). Intensywną degradację rzędu 27,8–55,5% stwierdzono w glebach nawożonych N, P, K i inkubowanych w temperaturze 40°C. Badacze przedstawili również wyniki dotyczące biodegradacji oksyfluorofenu przez mikroorganizmy glebowe, które to ukazały, że w ciągu 21 dni *Bacillus* sp. degradowało aż od 80 do 95,6% oksyfluorofenu, natomiast *Pseudomonas* sp. i *Arthrobacter* sp. degradowało 82,2%, *Aspergillus* sp. 77,8%, *Mycobacterium* sp. 75,6%, *Micrococcus* sp. 73,3%, natomiast *Streptomyces* sp. najmniej z analizowanych organizmów – tylko 68,9% [3].

Zanikanie oksyfluorofenu w glebie oceniono na podstawie średnich pozostałości uzyskanych w ramach doświadczeń 9, 12, 13 i 14. Zgodnie z wyznaczonymi wykładniczymi trendami (Tab. 37–40, Rys. 47–50) pozostałości początkowe dla oksyfluorofenu zawierały się w przedziale 0,037 do 0,406 mg/kg, natomiast stałe wykładniczego zanikania (k) w przedziale od 0,005 do 0,042/dzień (Tab. 45). Obliczone

okresy połowicznego zaniku ($t_{1/2}$) wynosiły od 17 do 139 dni (średnio 56 dni), natomiast okresy w których poziomy pozostałości osiągnęły wartość 10% pozostałości początkowej wynosiły od 55 do 460 dni (średnio 185 dni).

Wyniki badań znalazły potwierdzenie w dostępnej literaturze (Tab. 49). Według nich, oksyfluorfen jest umiarkowanie trwały w większości środowisk glebowych a okres połowicznego zaniku wynosi 30–40 dni [82, 95, 216]. Z kolei Baruah i wsp. (1986) oraz Yen i wsp. (2003) podali, że ($t_{1/2}$) dla oksyfluorofenu wynosi od 72–160 dni [18, 242] lub 30–56 dni [239]. Natomiast Das i wsp. (2003) odnotowali, że przy aplikacji oksyfluorofenu wynoszącej 0,12 kg s. a./ha okres zanikania wynosi tylko 12 dni [38].

Tabela 49. Okresy połowicznego zaniku oksyfluorofenu w glebie

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	$t_{1/2}$ [dni]	Poz. literaturowa
oksyfluorofen	gleba	46, 21, 17, 139	Badania własne
		30–40	[95, 172 216]
		72–160	[18, 242]
		30–56	[239]
		12	[38]
		34–52	[6]
		ok.180	[229, 231]

4.3.5. Zachowanie się pendimetaliny w glebach pól uprawnych

Badania polowe wykazują, że 10–20% pendimetaliny zanika podczas pierwszego, ewentualnie drugiego tygodnia po zastosowaniu [81, 202]. Okres półzaniku jest natomiast zróżnicowany i wynosi od kilku dni nawet do kilku miesięcy, w zależności od panujących warunków środowiskowych oraz glebowych. Potwierdzeniem tego faktu, mogą być wyniki badań polowych oraz laboratoryjnych, które wykazały, że spadek temperatury oraz susza wydłużają okres zalegania pendimetaliny w glebie i okres połowicznego zaniku pendimetaliny może wynosić nawet do 2094 dni [203]. Stwierdzono również, że zanikanie pendimetaliny w glebie zachodzi szybciej w warunkach beztlenowych, a okres połowicznego zaniku w tych warunkach wynosi 33 dni [108].

Walker i Bond (1977) badając zachowanie się pendimetaliny wykazali, że tempo jej zanikania jest powolne oraz zależy od temperatury i wilgotności. W temperaturze 30°C i 10°C oraz przy wilgotności rzędu 75% mpw, okres połowicznego zaniku wynosi odpowiednio od 98 do 409 dni, natomiast w temperaturze 25°C (przy różnych

poziomach wilgotności) od 122 dni (75% mpw) do 563 dni (12,5%) [226]. Potwierdzeniem tych wniosków jest praca Kumara i wsp. (1987), w której to badacze wykazali, że tempo zanikania pendimetaliny w glebie zawierającej 18% gliny, 8% mułu i 74% piasku, jest powolne i wynosi 74 dni [110].

Badania polowe nad zanikaniem pendimetaliny w glebie pól uprawnych przeprowadzone przez Kola i wsp. (2002) potwierdziły jej trwałość, a okres jej połowicznego zaniku w temperaturze 30°C wynosił 98 dni [100]. Jednak Tsiropoulis i Miliadis (1998) zauważyli, że okres połowicznego zaniku pendimetaliny w glebie z plantacji cebuli, na której pendimetalinę zastosowano powschodowo w dawce 1,3 i 2,0 kg/ha, wynosiło odpowiednio 37 i 39 dni [211]. Podobne wyniki (24 i 36 dni) otrzymali Kewat i wsp. (2001), którzy w piaszczysto–gliniastej glebie pochodzącej z Newdelhi (Indie) zastosowali pendimetalinę w dawce 1,0 i 1,5 kg/ha [96].

W badaniu przeprowadzonym przez Zimdahla i wsp. (1984), okres połowicznego zaniku pendimetaliny wynosił od 42 do 101 dni w zależności od rodzaju gleby, temperatury oraz wilgotności względnej powietrza [247]. Z kolei w uprawach pszenicy w tropikalnym klimacie Indii, przy aplikacji 1,5 kg s. a./ha wynosił od 58 do 63 dni [108].

Czteroletnie badania polowe (2003–2007 r.), przeprowadzone w celu określenia tempa zanikania pendimetaliny stosowanej corocznie w dawce 1,33 kg/ha wykazały, że DT_{50} pendimetaliny w glebie wynosiły od 10 do 31 dni, a jej zawartości 90 dni po zabiegu kształtowały się na poziomie od 2,5 do 13,8% początkowej dawki, po czym uległy niewielkiemu zmniejszeniu i po 340 dniach wynosiły od 2,4 do 8,6%. Ponadto pendimetalinę wykryto w warstwie gleby wynoszącej 2,5 cm, natomiast w warstwach głębszych (do 10 cm) nie stwierdzono jej obecności [6].

Z kolei Sondhia S. (2012) zastosowała pendimetalinę zimą w uprawie ciecierzycy pospolitej (*Cicer arietinum* L.) przedwschodowo w trzech dawkach wynoszących 750, 350 i 180 g s. a./ha. Okres połowicznego zaniku wynosił 11 dni dla wszystkich zastosowanych dawek a jedynie w ziarnach ciecierzycy stwierdzono niskie pozostałości pendimetaliny rzędu 0,025; 0,015; 0,001 µg/g (odpowiednio dla zastosowanej dawki) [197].

Zachowanie się pendimetaliny w glebie ustalono na podstawie średnich jej zawartości początkowych (P_0) uzyskanych w ramach doświadczeń 3, 9, 13. Zgodnie z wyznaczonymi wykładniczymi trendami (Tab. 41, 42, 44; Rys. 51–54, 56) pozostałości początkowe (P_0) zawierały się w przedziale 0,129–0,263 mg/kg, podczas gdy, stałe wykładniczego zanikania (k) kształtowały się na poziomie od 0,013 do 0,014/dzień, a ich średnia i mediana wynosiły 0,014/dzień. Obliczone okresy

połowicznej przemiany ($t_{1/2}$) mieściły się w przedziale od 41 do 56 dni (średnio 51 dni), natomiast okresy, w których poziomy pozostałości osiągnęły 10% wartości początkowych wynosiły od 135 do 177 dni, średnio 163 dni.

Stwierdzono również, że pozostałości pendimetaliny mogą mieć fitotoksyczny wpływ na rośliny następne, czego potwierdzeniem może być doświadczenie polowe 3. W doświadczeniu tym, średnie pozostałości pendimetaliny zanikały według równania $P_t = 0,2484e^{-0,01312t}$ i w rezultacie obniżyły się o połowę po 56 dniach. W momencie zbioru plonów pozostałości wynosiły 0,103 mg/kg. Analizy próbek dojrzałego koperku wykazały, że mimo wysokiego poziomu pozostałości pendimetaliny w glebie jedynie śladowe jej pozostałości (średnio 0,012 i 0,005 mg/kg) znajdowały się w dojrzałych roślinach. Podkreślić jednak należy, że tempo zanikania pendimetaliny było powolne ($t_{1/2}=56$ dni) i jej pozostałości w glebie lokalnie mogły być fitotoksyczne dla roślin następnych, czego potwierdzeniem mogą być obserwacje poczynione 12. września podczas drugiego zbioru dojrzałego koperku. Lokalnie, bowiem obserwowano przebarwienia i spowolniony wzrost niektórych roślin. W celu potwierdzenia fitotoksycznego działania pendimetaliny z miejsca wyróżniającego się pod względem zmian w wyglądzie roślin (Rys. 7) pobrano próbkę roślin i gleby z ich sąsiedztwa. Pozostałości pendimetaliny w roślinach nie przekroczyły poziomu 0,01 mg/kg podczas gdy w glebie wyniosły 0,221 mg/kg i były 3 razy wyższe niż w pozostałych próbkach gleby pobranych w okresie zbioru plonów.

Otrzymane wyniki badań dotyczące okresów półzaniku pendimetaliny w glebie (od 41 do 56 dni) znalazły potwierdzenie w dostępnej literaturze. Według danych literaturowych zanik pendimetaliny w glebie jest bardzo zróżnicowany i wynosi od 33 nawet do 563 dni (Tab. 50).

Tabela 50. Okresy połowicznej przemiany pendimetaliny w glebie

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	$t_{1/2}$ [dni]	Poz. literaturowa
Pendimetalina	gleba	56, 53, 41	Badania własne
		33	[109]
		44	[236]
		98–409, 122–563	[226]
		74	[110]
		98	[100]
		37 i 39	[211]
		24 i 36	[96]
		42–101	[247]
		58–63	[108]
		10–31	[6]
		11	[197]

4.4. Formalno-prawny i toksykologiczny aspekt stosowania herbicydów

Od 1 września 2008 roku, w państwach należących do Unii Europejskiej, obowiązują ujednolicone przepisy w zakresie Najwyższych Dopuszczalnych Poziomów pozostałości środków ochrony roślin w żywności, czyli tzw. NDP (ang. *Maximum Residue Levels*, MRLs). Przepisy te mają chronić konsumentów i ułatwiać wymianę handlową między krajami, zapewniając jednocześnie najwyższy poziom bezpieczeństwa żywności [77, 176].

W polskim systemie prawnym termin NDP pojawił się po raz pierwszy w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 r. [178]. Zawierało ono listę około 220 substancji wraz z przypisanymi im wartościami NDP w różnych grupach (żywność pochodzenia roślinnego) bądź pojedynczych środkach spożywczych. W 1997 roku rozszerzono listę substancji (do 253) oraz listę środków spożywczych. Poza tym wyodrębniono wartości NDP dla produktów spożywczych przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci [177]. Nowa ustawa z dnia 11 maja 2001 roku o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia, analogicznie do wcześniejszej, pozostawiała ustalanie wartości NDP w kompetencjach ministra właściwego do spraw zdrowia. W wydanym na jej podstawie rozporządzeniu Ministra Zdrowia RP z dnia 19 grudnia 2002 roku w sprawie NDP, które mogą się znajdować w środkach spożywczych lub na ich powierzchni bez szkody dla zdrowia lub życia człowieka wydzielono wartości NDP dla środków spożywczych pochodzenia roślinnego z wyłączeniem ziarna zbóż (255 substancji), zbóż (z uwzględnieniem fumigantów) (160 substancji), środków spożywczych pochodzenia zwierzęcego z podziałem na substancje mające (41 substancji) i niemające (51 substancji) powinowactwa do tłuszczu oraz środków spożywczych dla niemowląt i małych dzieci [181, 188, 204]. Poziom pozostałości ś.o.r. ocenia się na podstawie Najwyższych Dopuszczalnych Poziomów pozostałości zamieszczanych w Dzienniku Ustaw w formie Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (np. Dz. U. Nr 85, poz. 801). Ich aktualne wartości można znaleźć na stronie http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm.

NDP nie są granicznymi wartościami, ustalonymi wyłącznie w oparciu o badania toksykologiczne, których przekroczenie może być przyczyną wystąpienia

niekorzystnych skutków dla zdrowia. Są to wartości ustalane na podstawie nadzorowanych doświadczeń polowych prowadzonych zgodnie z zasadami Dobrej Praktyki Rolniczej (ang. *Good Agricultural Practices*, GAP) i, w rezultacie przy prawidłowym stosowaniu chemicznego środka ochrony roślin, ich przekroczenie nie powinno mieć miejsca [204, 205].

W Polsce pozostałości środków ochrony roślin kontrolowane są przez Instytut Ochrony Roślin-Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu (IOR-PIB) i jego Terenowe Stacje Doświadczalne w Białymstoku, Rzeszowie, Trzebnicy i Toruniu oraz Oddział IOR-PIB w Sośnicowicach, już od początku lat siedemdziesiątych XX. wieku. Obecnie monitorowanie pozostałości prowadzone jest na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Roślin i Nasiennictwa (GIORiN) i realizowane we współpracy z Wojewódzkimi Inspektoratami Ochrony Roślin i Nasiennictwa (WIORiN), które są odpowiedzialne za pobieranie próbek [138].

W ramach corocznej kontroli pobierane są próbki produktów roślinnych z upraw zlokalizowanych w określonych punktach i regionach kraju. Badaniami objęte są podstawowe rodzaje produktów roślinnych, najczęściej spotykane w diecie mieszkańca Polski, z których pewien odsetek stanowią warzywa korzeniowe. W warzywach korzeniowych głównie poszukuje się insektycydów i fungicydów, niewielką zaś grupę stanowią herbicydy, wśród których znalazły się m.in. linuron, metrybuzyna oraz pendimetalina, uwzględnione w prezentowanych badaniach. Oprócz wymienionych substancji w warzywach gruntowych oznacza się pozostałości atrazyny, chlorprofamu, lenacilu, napropamidu, nitrofenu, profamu, prometryny, propachloru, propyzamidu, symazyny oraz trifluraliny [137–141].

W ramach urzędowej kontroli pozostałości środków ochrony roślin, przeprowadzonej w latach 2007–2011 przez IOR – PIB przebadano łącznie 1145 próbek warzyw gruntowych, w tym: marchew (463 próbki), pietruszkę (94 próbki), seler korzeniowy (79 próbek), ziemniaki (352 próbki), koper (8 próbek) oraz cebulę (149 próbek). W tabeli 51 przedstawiono pozostałości linuronu, metrybuzyny i pendimetaliny stwierdzone w ramach monitoringu [137–141].

Tabela 51. Pozostałości linuronu, metrybuzyny i pendimetaliny w warzywach gruntowych w latach 2007—2011 r.

Substancja	Próbki	Rok	N	n		Zakres pozostałości [mg/kg]	Poz. Lit.
				Liczba	%		
Linuron	marchew	2007	71	10	14,1	0,01—0,20	[137]
		2008	96	7	7,3	0,03—0,18	[138]
		2009	68	5	7,4	0,02—0,19	[141]
		2010	76	5	6,6	0,04—0,19	[139]
		2011	76	4	5,3	0,02—0,09	[140]
	pietruszkakorzeń	2007	44	2	4,5	0,07—0,41	[137]
		2008	10	0	0	—	[138]
		2010	8	1	12,5	0,06	[139]
		2011	16	1	6,3	0,08	[140]
	seler korzeniowy	2007	40	4	10	0,13—0,45	[137]
		2008	4	1	25	0,27	[138]
		2009	21	7	33,3	0,03—0,59	[141]
		2010	8	2	25	0,05—0,06	[139]
		2011	6	1	16,7	0,12	[140]
Metrybuzyna	ziemniak	2007	36	0	0	—	[137]
		2008	54	0	0	—	[138]
		2009	46	0	0	—	[141]
		2010	51	0	0	—	[139]
		2011	165	0	0	—	[140]
Pendimetalina	koper	2009	8	1	12,5	0,03	[141]
	pietruszkakorzeń	2011	16	1	6,3	0,04	[140]
	marchew	2011	76	1	1,3	0,03	[140]
	cebula	2007	38	0	0	—	[137]
		2008	22	0	0	—	[138]
		2009	52	0	0	—	[141]
		2010	24	0	0	—	[139]
		2011	13	0	0	—	[140]

Na podstawie przedstawionych wyżej wyników analiz chemicznych można stwierdzić, że mimo powszechnego stosowania herbicydów ich pozostałości w warzywach gruntowych występują raczej sporadycznie. Spośród 387 przebadanych próbek marchwi, tylko w 31 wykrywano pozostałości linuronu, co stanowiło zaledwie 8% wszystkich przebadanych próbek marchwi. Żadna z nich, nie przekroczyła poziomu NDP. Jeszcze rzadziej znajdowano pozostałości linuronu w pietruszce korzeniowej, chronionej w podobny sposób jak marchew, choć w jednej z próbek stwierdzono jego pozostałości na poziomie 0,41 mg/kg, przekraczającym wartość NDP wynoszącą 0,1 mg/kg. W selerze korzeniowym, w którym pozostałości linuronu wykrywane są znacznie częściej niż w marchwi, w ramach urzędowej kontroli w 2009 roku

stwierdzono przekroczenie poziomu NDP wynoszącego 0,5 mg/kg. Nie wykryto natomiast pozostałości metrybuzyny w ziemniakach i pendimetaliny cebuli, a pozostałości pendimetaliny znaleziono tylko w jednej próbce marchwi, pietruszki i koperku.

Podobne wyniki uzyskano w badaniach własnych, w których uwzględniono marchew, cebulę i koper. Próbki tych warzyw pobierano w okresie dojrzałości zbiorczej, a uzyskane wyniki zebrano odpowiednio w tabelach 52, 53, 55. Częstsze wykrywanie pozostałości linuronu (33%) wynikało przede wszystkim z niskiej granicy oznaczalności tego związku w badaniach własnych wynoszącej 0,001 mg/kg.

Porównanie wyników analiz prezentowanych w niniejszej pracy oraz wyników badań monitoringowych (Tab. 54), obejmujących te same rośliny uprawne, jest jednak utrudnione ze względu na brak informacji na temat wykonanych zabiegów agrotechnicznych oraz rzeczywistej dawki zastosowanych herbicydów.

Tabela 52. Pozostałości linuronu, fluorochloridonu, metrybuzyny, oksyfluorofenu oraz pendimetaliny w badanych warzywach gruntowych

Substancja	Rodzaj próbki	NDP [mg/kg]	N	n		Pozostałość [mg/kg]
				Liczba	%	
Linuron	marchew	0,2	18	6	33,3	0,005–0,020
Fluorochloridon	marchew	0,1	10	2	20	0,025–0,048
Metrybuzyna	ziemniak	0,05	1	—	—	<DGO
Oksyfluorofen	cebula	0,1	4	—	—	<DGO
Pendimetalina	koper	0,05	2	2	100	0,005–0,012
	cebula		5	—	—	<DGO

Przedstawione wyżej wyniki badań pozostałości substancji aktywnych herbicydów w podstawowych warzywach gruntowych wskazują, że herbicydy są stosowane zgodnie z zasadami GAP i na ogół spełniają standardy formalno-prawne. Biorąc zaś pod uwagę dopuszczalne poziomy pozostałości wynoszące 0,01 mg dowolnej substancji/kg, ustalone dla żywności przeznaczonej dla niemowląt i małych dzieci, w przypadku linuronu i fluorochloridonu w marchwi oraz pendimetaliny w koperku zostały wielokrotnie przekroczone.

Integralną częścią pracy była również toksykologiczna ocena stwierdzonych pozostałości a jej podstawą było porównanie pobranych pozostałości do ADI. Dzieląc pobrane obliczono dla pozostałości linuronu i fluorochloridonu w marchwi przy spożyciu wynoszącym 0,19 kg na dzień [75], przez dzieci i dorosłych konsumentów.

Uzyskane wyniki (Tab. 53) wskazują, że pobrane pozostałości linuronu przez dzieci i dorosłych konsumentów zawierają się odpowiednio w przedziałach 2,6–8,7% ADI oraz 0,45–1,8% ADI, natomiast pobrane pozostałości fluorochloridonu mieszczą się w przedziale 0,2–1,6% ADI dla dzieci oraz 0,03–0,17% ADI dla dorosłego konsumenta.

Tabela 53. Ocena poziomu pozostałości w dojrzałych warzywach w odniesieniu do ADI

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	ADI [mg/kg]	Pozostałość [mg/kg]	Dzienne pobranie [% ADI]	
				dzieci	dorosły
Linuron	marchew	0,003	0,005–0,020	2,6–8,7	0,45–1,8
Fluorochloridon	marchew	0,04	0,025–0,048	0,2–1,6	0,03–0,17
Metrybuzyna	ziemniak	0,013	<DGO	—	—
Oksyfluorofen	cebula	0,003	<DGO	—	—
Pendimetalina	cebula	0,125	<DGO	—	—

Na podstawie ADI oraz stwierdzonych pozostałości obliczono także ilość marchwi w kg, jaką można codziennie bezpiecznie spożywać. Z obliczeń tych wynika, że aby wystąpiły chroniczne dolegliwości zdrowotne u dzieci oraz dorosłego konsumenta po spożyciu marchwi z pozostałościami stwierdzonymi w przeprowadzonych badaniach, konsumenci ci musieliby zjeść ogromne jej ilości, co jest fizycznie niemożliwe (Tab. 54).

Tabela 54. Spożycie warzyw a przekroczenie wartości ADI dla małego dziecka oraz dorosłego konsumenta

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	ADI [mg/kg]	Pozostałość [mg/kg]	Wielkość spożycia [kg]	
				dzieci	dorosły
Linuron	marchew	0,003	0,005–0,020	2,2–8,7	10,5–42
Fluorochloridon	marchew	0,04	0,025–0,048	12,1–116	112–560,8
Metrybuzyna	ziemniak	0,013	<DGO	—	—
Oksyfluorofen	cebula	0,003	<DGO	—	—
Pendimetalina	cebula	0,125	<DGO	—	—

Wykorzystując wartości ARfD oceniono jednorazowe dzienne pobranie pozostałości herbicydów. Z braku wiedzy na temat struktury spożycia warzyw gruntowych przyjęto spożycie marchwi 1 kg. Uzyskane wyniki (Tab. 55) wskazują, że jednorazowe maksymalne dzienne pobrania pozostałości linuronu przez dzieci

i dorosłych konsumentów zawierają się odpowiednio w przedziałach 0,55–16,5% ARfD oraz 2,2–8,9% ARfD, natomiast jednorazowe maksymalne dzienne pobrania pozostałości fluorochloridonu wynoszą 0,33–3,3% ARfD dla dzieci oraz 1,7–16% ARfD dla dorosłego konsumenta.

Tabela 55. Ocena poziomu pozostałości w dojrzałych warzywach w odniesieniu do ARfD

Substancja aktywna	Rodzaj próbki	ARfD [mg/kg]	Pozostałość [mg/kg]	Jednorazowe maksymalne dzienne pobranie [% ARfD]	
				dzieci	dorosły
Linuron	marchew	0,03	0,005–0,020	0,55–16,5	2,2–8,9
Fluorochloridon	marchew	0,04	0,025–0,048	0,33–3,3	1,7–16,0
Metrybuzyna	ziemniak	0,02	<DGO	—	—
Oksyfluorofen	cebula	0,3	<DGO	—	—
Pendimetalina	koper	brak danych	0,005–0,012	—	—
	cebula	brak danych	<DGO	—	—

Generalnie, zatem można stwierdzić, że pozostałości herbicydów w marchwi kształtowały się poniżej NDP i są pobierane z żywnością w ilościach niestwarzających zagrożenia.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Od lat 50. XX wieku w rolnictwie zaczęto stosować środki chemiczne na szeroką skalę. Pozwoliło to na ograniczenie straty plonów oraz wystąpienia szkodników i sprawców chorób pochodzenia grzybowego i wzrost produkcji żywności bez konieczności powiększania areалу upraw. W chwili obecnej, środki ochrony roślin, w tym również herbicydy, stały się powszechną, a zarazem najskuteczniejszą, metodą ochrony sadów i warzywników przed szkodnikami, chwastami i chorobami. Zapewniają one roślinie ochronę, lecz pozostałości występujące w/lub na jej jadalnej części mogą stwarzać zagrożenie dla zdrowia człowieka [14, 47, 78, 149, 207].

Wyniki analiz marchwi, przeprowadzonych w 2006. roku, wykazały, że największym problemem producenta warzyw gruntowych jest zachwaszczenie plantacji i w rezultacie pozostałości herbicydów. W niniejszej pracy podjęto, zatem, badania nad zachowaniem się linuronu, fluorochloridonu, metrybuzyny, oksyfluorofenu oraz pendimetaliny, substancji aktywnych herbicydów należących do różnych grup chemicznych aktualnie zalecanych do odchwaszczania plantacji warzyw gruntowych. Badania ich pozostałości w warzywach i glebie prowadzono na towarowych plantacjach regionu pld.-wsch. Polski, dostarczających marchwi między innymi do zakładu produkującego żywność dla niemowląt i małych dzieci.

Spośród badanych substancji najszybciej zanikała metrybuzyna. Jej średnie pozostałości w glebie 5 dni po aplikacji preparatu Sencor 70 WG wynosiły $0,020 \pm 0,005$ mg/kg, a następnie obniżały się zgodnie z równaniem wykładniczym $P_t = 0,0259e^{-0,0529t}$ ($R^2 = 0,9941$), osiągając połowę swej początkowej wartości po 13 dniach a 10 i 1% jej wartości odpowiednio po 43 i 86 dniach.

Wyraźnie wolniej zanikał linuron a jego początkowe pozostałości (P_0) i stałe wykładniczego zanikania (k) zawierały się odpowiednio w przedziałach: 0,091–0,536 mg/kg (średnio $0,284 \pm 0,12$ mg/kg) i 0,011–0,060/dzień (średnio $0,028 \pm 0,02$ /dzień). Obliczone na ich podstawie okresy połowicznego zaniku wynosiły średnio $34 \pm 16,4$ dni, natomiast okresy, w których pozostałości osiągały 10% pozostałości początkowej (P_0) wynosiły średnio 133 ± 66 dni.

Pozostałości fluorochloridonu zanikały w podobnym tempie jak pozostałości linuronu. Jego początkowe pozostałości (P_0) oraz stałe wykładniczego zanikania (k) zawierały się odpowiednio w przedziałach: 0,102–0,224 mg/kg i 0,012 do 0,077/dzień a ich średnia i mediana wynosiły odpowiednio 0,040 oraz 0,033/dzień. Obliczone na podstawie wartości k , okresy połowicznego zaniku zawarte były w przedziale od 9 do 58 dni (średnio 30 dni), natomiast okresy, w których pozostałości osiągnęły wartość 10% początkowej pozostałości (P_0) wynosiły średnio 99 dni.

Pozostałości początkowe (P_0) oksyfluorofenu zawierały się w przedziale od 0,037 do 0,406 mg/kg, natomiast stałe wykładniczego zanikania (k) w przedziale od 0,005 do 0,042/dzień a ich średnia i mediana wynosiły 0,024/dzień. Obliczone okresy połowicznego zaniku ($t_{1/2}$) wynosiły od 17 do 139 dni (średnio 56 dni), natomiast okresy, w których poziomy pozostałości osiągnęły wartość 10% pozostałości początkowej wynosiły od 55 do 460 dni (średnio 185 dni). Z uwagi na brak jednoznacznych informacji dotyczących terminów wykonywania zabiegów, znaczenia położenia pól uprawnych oraz niewielką liczbę terminów pobierania próbek i znacznie odległy od daty aplikacji czas ich poboru uzyskane okresy połowicznego zaniku mogą niedokładnie przedstawiać rzeczywiste zanikanie oksyfluorofenu w glebie.

W przypadku pendimetaliny pozostałości początkowe (P_0) średnio wynosiły $0,216 \pm 0,07$ mg/kg zaś, stałe wykładniczego zanikania (k) kształtowały się na poziomie od 0,013 do 0,014/dzień. Obliczone okresy połowicznej przemiany ($t_{1/2}$) mieściły się w przedziale od 41 do 56 dni (średnio 51 dni), natomiast okresy, w których poziomy pozostałości osiągnęły 10% wartości początkowych wynosiły od 135 do 177 dni, średnio 163 dni.

Ponadto, na podstawie pozostałości linuronu i fluorochloridonu stwierdzonych w próbkach gleb pobranych bezpośrednio po zabiegach wyznaczono zależność poziomu pozostałości od dawki substancji aktywnej herbicydu. Równanie to przybrało formę $P_0 = 0,260 \times D$, i posłużyło do wyznaczania pozostałości początkowych (P_0) dla tych doświadczeń, w których pobieranie próbek rozpoczęto niebezpośrednio po zabiegu. Zależność ta wyznaczona została dla powierzchniowej warstwy gleby o grubości 10 cm.

Warzywa, stanowiące niezbędny składnik diety człowieka, także niemowląt i małych dzieci, wymagają intensywnej ochrony, co może powodować wystąpienie pozostałości środków ochrony roślin na/w roślinie. Pozostałości linuronu (0,005–0,02 mg/kg) oraz fluorochloridonu (0,025–0,048 mg/kg) wykryto w próbkach

dojrzałej marchwi pobranej z dwu doświadczalnych plantacjach, a niewielkie pozostałości pendimetaliny stwierdzono również w koprze (0,005–0,012 mg/kg). Próbki bulw ziemniaka pobrane w okresie zbioru nie zawierały pozostałości metrybuzyny powyżej granicy oznaczalności zastosowanej metody; nie wykryto też pozostałości oksyfluorofenu i pendimetaliny w cebuli. Na podstawie badań monitoringowych przeprowadzanych przez IOR-PIB w latach 2007-2011 oraz wyników własnych analiz wykonanych w 2006 r. można wnioskować, że mimo powszechnego stosowania herbicydów ich pozostałości wykrywa się raczej sporadycznie, co niewątpliwie świadczy o przestrzeganiu przez rolników zasad Dobrej Praktyki Rolniczej.

Wystąpienie pozostałości linuronu w dojrzałej marchwi w doświadczeniach polowych 1 i 2 można przypisać zastosowaniu Afalonu 50 WP w dawce zalecanej przez producenta, czyli 2 kg/ha (1 kg s. a./ha). Szansą na uniknięcie problemu w pozyskaniu marchwi praktycznie bez pozostałości, czyli poniżej 0,01 mg/kg, była zmiana strategii zwalczania chwastów, polegająca na zastąpieniu jednej pełnej dawki, np. Afalonu 50 WP mieszaniną Afalon 50 WP i Racer 250 EC w dawkach o połowę mniejszych od zalecanych. Po zastosowaniu preparatu Afalon 50 WP w dawce o połowę mniejszej nie pojawiły się już problemy związane z występowaniem pozostałości linuronu w glebie powyżej poziomu 0,01 mg/kg. Analizy próbek dojrzałego koperku wykazały, że mimo wysokiego poziomu pozostałości pendimetaliny w glebie jedynie śladowe jej pozostałości (średnio 0,012 i 0,005 mg/kg) znajdowały się w dojrzałych roślinach. Podkreślić jednak należy, że tempo zanikania pendimetaliny było powolne i jej pozostałości w glebie lokalnie mogły być fitotoksyczne dla roślin następnych.

W oparciu o stwierdzone pozostałości linuronu, fluorochloridonu i pendimetaliny dokonano oceny formalno-prawnej stosowania herbicydów. Stwierdzono, że stosowanie ww. herbicydów sporadycznie generuje ich pozostałości a tylko w jednostkowych przypadkach z powodów incydentalnych przekraczają one poziom NDP, nie stanowiąc zagrożenia dla dorosłego konsumenta. Biorąc zaś pod uwagę dopuszczalne poziomy pozostałości wynoszące 0,01 mg dowolnej substancji/kg, ustalone dla żywności przeznaczonej dla niemowląt i małych dzieci w przypadku stwierdzonych pozostałości linuronu (0,005–0,02 mg/kg) i fluorochloridonu (0,025–0,048 mg/kg) w marchwi oraz pendimetaliny w koperku (0,005–0,012 mg/kg) zostały one przekroczone.

Na podstawie stwierdzonych pozostałości linuronu i fluorochloridonu w marchwi przeprowadzono również toksykologiczną ocenę ich poziomów, a jej

podstawą było porównanie pobranych pozostałości do ADI oraz ARfD. Uzyskane wyniki wskazywały, że pozostałości linuronu, potencjalnie pobierane przez dzieci i dorosłych konsumentów, zawierały się odpowiednio w przedziałach 2,6–8,7 oraz 0,45–1,8% ADI, natomiast pobierane pozostałości fluorochloridonu mieściły się w przedziale 0,2–1,6% ADI (dzieci) oraz 0,003–0,17% ADI (dorosły konsument). Uwzględniając dopuszczalną dzienne pobranie (ADI) oraz najwyższe stwierdzone pozostałości, obliczono bezpieczną ilość spożywanej codziennie marchwi. Z obliczeń narażenia długoterminowego wynikało, że aby wystąpiły dolegliwości zdrowotne u dzieci oraz dorosłego konsumenta po spożyciu takiej marchwi, konsumenci ci musieliby zjeść ogromne jej ilości. Nie stwierdzono również zagrożenia zdrowia dzieci oraz dorosłego konsumenta wynikającego ze spożycia jednorazowo lub w ciągu jednego większych ilości marchwi. Jednorazowe bowiem dzienne pobrania pozostałości linuronu przez dzieci i dorosłych konsumentów zawierały się odpowiednio w przedziałach 0,55–16,5% ARfD oraz 2,2–8,9% ARfD, a dla w przypadku fluorochloridonu wyniosły 0,33–3,3% ARfD dla dzieci oraz 1,7–16% ARfD dla dorosłego konsumenta.

Z przeprowadzonych badań możemy wyciągnąć następujące wnioski:

1. Środki ochrony roślin, w tym również herbicydy, stały się powszechną, a zarazem najskuteczniejszą, metodą ochrony sadów i warzywników przed szkodnikami, chwastami i chorobami.
2. Pomimo powszechnego stosowania herbicydów, pozostałości ich substancji aktywnych wykrywano raczej sporadycznie i poza nielicznymi wyjątkami, zawierały się one poniżej poziomu NDP, podczas gdy w większości przypadków przekraczały dopuszczalny poziom 0,01 mg/kg, ustalony dla żywności przeznaczonej dla niemowląt i małych dzieci.
3. W próbkach dojrzałych warzyw, pobranych z obiektów doświadczalnych, wykryto pozostałości linuronu i fluorochloridonu w marchwi oraz pendimetaliny w koperku. Pobranie linuronu wraz marchwią przez dzieci i dorosłego konsumenta, obliczone na podstawie najwyższych stwierdzonych pozostałości oraz średniego spożycia tego warzywa wynoszącego 0,19 kg, nie przekraczało 8,7 i 1,8% ADI, podczas gdy fluorochloridonu odpowiednio 1,6 i 0,17% ADI. W świetle aktualnej wiedzy najwyższe stwierdzone pozostałości nie powinny powodować chronicznych dolegliwości zdrowotnych. Jednorazowe pobranie

linuronu wraz z marchwią przez dzieci i dorosłego konsumenta, przy założonym spożyciu marchwi wynoszącym 1 kg, obliczone dla najwyższych stwierdzonych pozostałości nie przekraczało 16,5 i 8,9% ARfD podczas gdy dla fluorochloridonu wynosiło odpowiednio 3,3 i 16% ARfD. W świetle aktualnej wiedzy stwierdzone najwyższe pozostałości także nie powinny powodować ostrych dolegliwości zdrowotnych u dzieci i dorosłego konsumenta. Pozostałości pendimetaliny, mimo jej zawartości w glebie na względnie wysokim poziomie (0,133 mg/kg, 0,103 mg/kg), w roślinach wystąpiły jedynie w śladowych stężeniach (średnio 0,012 i 0,005 mg/kg) i nie powinny mieć żadnego wpływu na zdrowie konsumenta.

4. Mediany okresów połowicznego zaniku fluorochloridonu, linuronu, metrybuzyny, oksyfluorofenu i pendimetaliny wynosiły odpowiednio 26, 27, 13, 34 i 50 dni, a 10% początkowych wartości ich pozostałości osiągnęły odpowiednio po 86, 89, 43, 112, 177 dniach. W świetle powyższego najdłużej utrzymującą się substancją w środowisku glebowym pól uprawnych wydaje się być pendimetalina, co potwierdzają wyniki niektórych doniesień znajdujących się w dostępnej literaturze.
5. Na podstawie średnich pozostałości linuronu i fluorochloridonu znajdujących się w próbkach gleb pobranych bezpośrednio po zabiegu ($t=1$) ustalono zależność dawki substancji aktywnej (D) i jej pozostałości P_0 . Zależność ta przybrała formę równania liniowego $P_0=0,260 \times D$ [mg/kg], w którym wartość liczbowa współczynnika kierunkowego prostej przechodzącej przez punkt (0,0), 0,260, określa pozostałość w mg/kg po aplikacji 1 kg s. a. herbicydu zaś D jego rzeczywistą dawkę w kg.
6. Zależność $P_0=0,260 \times D$ umożliwia porównanie wyników analiz gleby uzyskanych przez innych autorów pod warunkiem, że próbki gleby pobrane zostały łaską Egnera, bezpośrednio po zabiegu i z powierzchniowej warstwy gleby o grubości 10 cm. W przypadku poboru próbek z warstwy gleby o mniejszej lub większej grubości współczynnik 0,260 należy proporcjonalnie skorygować.
7. Wyniki analiz marchwi pobranej po aplikacji Afalonu 250 EC w zalecanej dawce (stwierdzone pozostałości linuronu wynosiły 0,005–0,02 mg/kg) oraz w dawce o połowę niższej w mieszaninie z preparatem Racer 250 EC (pozostałości linuronu <DGO) uzasadniają łączne stosowanie tych preparatów.

8. W próbkach ziemniaków oraz dojrzałej cebuli, pobranych do badań z obiektów doświadczalnych, nie stwierdzono pozostałości metrybuzyny oraz oksyfluorofenu i pendimetaliny.
9. Powolne zanikanie niektórych substancji w glebie, wyrażone okresem połowicznego zaniku, wskazuje na możliwość fitotoksycznego działania, ale tylko pod warunkiem, że roślina następcza zostanie zasiana w niezbyt odległym czasie po zabiegu.

6. STRESZCZENIE

W chwili obecnej, środki ochrony roślin, w tym również herbicydy, są powszechną, a zarazem najskuteczniejszą metodą ochrony sadów i warzywników przed szkodnikami, chorobami oraz chwastami. Z jednej strony zapewniają one roślinie skuteczną ochronę, z drugiej zaś ich pozostałości, występujące w/lub na jej jadalnej części, stwarzają zagrożenie dla zdrowia konsumenta. Analizy marchwi przeprowadzone w 2006. roku wykazały, że największym problemem producenta warzyw gruntowych jest zachwaszczenie plantacji.

Celem niniejszej pracy było ustalenie przebiegu wykładniczego zanikania linuronu, fluorochloridonu, metrybuzyny, oksyfluorofenu oraz pendimetaliny, substancji aktywnych aktualnie do odchwaszczania plantacji warzyw gruntowych.

Badania polowe przeprowadzono na towarowych plantacjach warzyw gruntowych regionu pld.-wsch. Polski, dostarczających marchwi między innymi do zakładu produkującego żywność dla niemowląt i małych dzieci. Wszystkie środki ochrony roślin zastosowano zgodnie z zaleceniami producenta znajdującymi się na etykietach. Próbkę gleby pobierano losowo, za pomocą laski glebowej Egnera. Każda próbka laboratoryjna gleby została utworzona z czterech próbek jednostkowych pobieranych z sąsiedztwa roślin uprawnych (marchwi, ziemniaka, cebuli, koperku), które również pobierano do analizy. Pozostałości herbicydów ekstrahowano w układzie rozpuszczalników aceton-dichlorometan, oczyszczano na kolumnie florisilowej oraz analizowano na chromatografie gazowym Hewlett Packard 5890 wyposażonym w detektor azotowo-fosforowy (NPD), (kolumna HP-5 MS; program temperatur: temperatura początkowa 100°C – 1 min → 10°C/min → 260°C – 4 min; łączny czas analizy 21 minut) oraz Agilent 6890 wyposażonym w detektor wychwytu elektronów (ECD), (kolumna DB-1701; program temperatur: temperatura początkowa 120°C – 2min. → 3°C/min. → 180°C – 2 min. → 4°C/min. → 260°C – 6 min. → 25°C/min. → 290°C – 6 min.; łączny czas analizy 57 min.), w zakresie liniowości ich wskazań. Próbkę podawano za pomocą autosamplera, a rejestracji wyników dokonywano za pomocą analitycznej stacji komputerowej ChemStation, w zakresie liniowości ich wskazań.

Przebieg zmian pozostałości substancji aktywnych testowanych herbicydów opisywano równaniem wykładniczym $P_t = P_0 \times e^{-kt}$, w którym P_0 oznacza średnią

pozostałość danej substancji w momencie $t=0$. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono trendy zmian pozostałości oraz okresy, po których nastąpi ich spadek o połowę ($t_{1/2}$) oraz do poziomu stanowiącego 10% wartości początkowej ($t_{1/10}$). Pobranie poszczególnych substancji wraz z żywnością oceniano przez porównanie z wartościami ADI i ARfD.

Zanikanie testowanych substancji przebiegało w zróżnicowanym tempie. Mediany okresów połowicznego zaniku linuronu, fluorochloridonu, metrybuzyny, oksyfluorofenu i pendimetaliny wynosiły odpowiednio 27, 26, 13, 34, 50 dni, a 10% jej wartości osiągnęły odpowiednio po 89, 99, 43, 112, 177 dniach. W świetle powyższego najdłużej utrzymującą się substancją w środowisku glebowym pól uprawnych wydaje się być pendimetalina.

Na podstawie średnich pozostałości linuronu i fluorochloridonu znajdujących się w próbkach gleb pobranych bezpośrednio po zabiegu ($t=1$) ustalono liniową zależność dawki substancji aktywnej (D) i jej pozostałości P_0 . Zależność ta, wyznaczona została dla powierzchniowej warstwy gleby o grubości 10 cm, przybrała formę równania liniowego $P_0=0,260 \times D$ [mg/kg] i posłużyła do obliczenia początkowych pozostałości w tych doświadczeniach, w których pobieranie próbek rozpoczęto niebezpośrednio po zabiegu.

Pozostałości substancji aktywnych testowanych herbicydów w podstawowych warzywach gruntowych wskazują, że rolnicy stosują je zgodnie z zasadami Dobrej Praktyki Rolniczej i w rezultacie, poza nielicznymi wyjątkami, zawierały się poniżej poziomu NDP, podczas gdy w większości przypadków przekraczały one dopuszczalny poziom 0,01 mg/kg, ustalony dla żywności przeznaczonej dla niemowląt i małych dzieci. Ponadto, pobranie linuronu, obliczone dla spożycia wynoszącego 0,19 kg marchwi, nie przekraczało 8,7% ADI dla dzieci i 1,8% ADI dla dorosłych a dla fluorochloridonu wynosiło odpowiednio 1,6% i 0,17% ADI, podczas gdy jednorazowe pobranie linuronu i fluorochloridonu przy założonym spożyciu marchwi wynoszącym 1 kg obliczone dla najwyższych stwierdzonych pozostałości linuronu nie przekraczało 16,5% ARfD dla dzieci i 8,9% ARfD dla dorosłych, a dla fluorochloridonu wynosiło odpowiednio 3,3% i 16% ARfD. W świetle aktualnej wiedzy, stwierdzone pozostałości, nie powinny powodować dolegliwości zdrowotnych u dzieci i dorosłego konsumenta.

Słowa klucze: warzywa gruntowe, pozostałości, zanikanie, linuron, fluorochloridon, metrybuzyna, oksyfluorofenu, pendimetaliny NDP, ADI, ARfD

7. SUMMARY

At present, pesticides, including herbicides, are a common, yet most effective way to protect orchards and vegetable plantations against pests, diseases and weeds. On the one hand, they provide effective protection of plants, but on the other, residues present in or on the edible parts of the plants pose a risk to the consumer's health. Analysis of carrots conducted in 2006 has shown that the biggest problem of the manufacturer of ground vegetables is plantation weeding. The aim of the thesis is to determine the course of exponential decay of linuron, fluorchloridon, metribuzin, oxyfluorfen and pendimethalin, active substances currently recommended for the weeding of field vegetable plantations.

Field studies were carried out on commodity plantations of ground vegetables in the south-eastern region of Poland, providing, among others, carrots, to a manufacturing plant producing food for infants and young children. All pesticides were used according to the manufacturer's instructions provided on the label. Soil samples were collected randomly with the use of Egner's soil sticks. Each laboratory soil sample is made up of four individual samples collected from the vicinity of crops (carrots, potatoes, onions, dill), which were also collected for analysis. Herbicide residue was extracted into a solvent system of acetone-dichloromethane, purified on a florisil column, and analyzed using a gas chromatograph equipped with a nitrogen-phosphorus detector (NPD), (column HP-5 MS, temperature program: initial temperature 100 ° C - 1 min → 10 ° C/min. → 260 ° C - 4 min; total analysis time - 21 minutes) and the gas chromatograph equipped with an electron capture detector (ECD), (column DB-1701, temperature program: initial temperature 120 ° C - 2 minutes → 3 ° C/min. → 180 ° C - 2 min. → 4 ° C/min. → 260 ° C - 6 min. → 25 ° C/min. → 290 ° C - 6 min.; overall analysis time 57 min.), in the linearity of display.

The changes of residual active ingredients of the tested herbicides are described by the exponential equation $P_t = P_0 \times e^{-kt}$, in which P_0 is the average residue of the substance at the time $t=0$. On the basis of the obtained results there have been indicated the trends in residues and periods, followed by a decrease by half – live time ($t_{1/2}$), and to

a level that is 10% of the initial value ($t_{1/10}$). Collection of individual substances together with food was evaluated by comparing the values of the ADI and ARfD.

The disappearance of tested substances proceeded at different pace. The medians of half-live time loss of linuron, fluoroachloridon, metribuzin, oxyfluorofen and pendimethalin were respectively 27, 26, 13, 34, 50 days and 10% of its value reached respectively after 89, 99, 43, 112, 177 days. In light of the above, the long lasting substance in an arable soil environment seems to be pendimethalin.

On the basis of the average residues of linuron and fluoroachloridon found in soil samples collected immediately after the treatment ($t=1$), a linear relationship of the dose of the active substance (D) and its residue P_0 was established. This relationship was dictated to the surface layer of soil with a thickness of 10 cm, took the form of a linear equation $P_0=0.260 \times D$ [mg/kg] and was used to calculate the initial residues in these experiments, in which sampling began indirectly after intervention.

The remains of active substances of the tested herbicides in the basic ground vegetables indicate that farmers use them in accordance with the principles of Good Agricultural Practice and as a result, with few exceptions, contained below the maximum residue levels (MRLs), while in most cases they exceed the permissible limit of 0.01 mg/kg, established for foods for infants and young children. In addition, collection of linuron, calculated for intake of 0.19 kg of carrots, does not exceed 8.7% of the ADI for children and 1.8% of the ADI for adults and for fluoroachloridon was respectively 1.6% and 0.17% of the ADI, whereas single collection of linuron and fluoroachloridon with the assumed consumption of carrots at a ratio of 1 kg calculated for the highest observed linuron residues did not exceed 16.5% of the ARfD for children and 8.9% of the ARfD for adults, and for fluoroachloridon was 3.3% and 16% of the ARfD. In the light of current knowledge, identified residues should not cause health problems in children and adult consumers.

Key words: field vegetables, residue, disappearance, linuron, fluoroachloridon, metribuzin, oxyfluorofen, pendimethalin, MRLs, ADI, ARfD

8. LITERATURA

1. Abdollahi M., Ranjbar A., Shadnia A., Nikfar S., Rezaie A. 2004. Pesticides and oxidative stress: a review. *Med. Sci. Monit.* 10(6): 141 - 147.
2. Adam S.M., Mohamed T.R., Abdalla A.M. 1996. Influence of some herbicides on the germination and early growth of garlic (*Allium sativum*). *Egypt. J. Hort.* 23(1): 25-33.
3. Adil A., Hussein El., Mohamed A.T., Marmar A., Siddig E., Ashraf S.M., Osman A.G. 2012. Effects of Oxyfluorfen Herbicide on Microorganisms in Loam and Silt Loam Soils. *Research Journal of Environmental Sciences* 6: 134 - 145.
4. Ahrens W.H. 1994. In *Herbicide Handbook* 7th ed. Weed Science Society of America. Champaign IL 61821, USA.
5. Alberts B. 1999. *Podstawy biologii komórki: wprowadzenie do biologii molekularnej*, przekł. pod red. Michejdy J. i Augustyniak J. Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa.
6. Alister C.A., Gomez P.A., Rojas S., Kogan M. 2009. [Abstrakt]. Pendimethalin and oxyfluorfen degradation under two irrigation conditions over four years application. *J Environ Sci Health B.* 44(4): 337 - 343.
7. Alkrota I., Aizpurua I., Riga P., Albizu I., Amezaga I., Garbisu C. 2003. Soil enzyme activities as biological indicators of soil health. *Rev. Environ. Health.* 18(1): 65 - 73.
8. Ambrus A., Lantos J., Visi E., Csallós I., Sarvar L. 1981. General Method for Determination of Pesticide Residues of Plant Origin, Soil, and Water. I. Extraction and cleanup. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64: 733 - 742.
9. Anyszka Z., Sadowski J., Kucharski M., Golian J., 2011. Pozostałości linuronu i flurochloridonu w selerze korzeniowym i glebie, w zależności od sposobu wykorzystania roślin okrywowych, *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 51(3): 1243 - 1247.

10. Arora S., Gopal M., 2004. Residues of pendimethalin after weed control in cabbage crop (*Brasica oleracea* var *L. capitata*). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 73: 106 - 110.
11. Atlas chwastów dostępny na stronie ([http://www.atlas - roslin.pl/atlas - chwastow.htm](http://www.atlas-roslin.pl/atlas-chwastow.htm)).
12. Aylmore L.A.G., Kookana R.S. 1998. Degradation rates of eight pesticides in surface and subsurface soils under laboratory and field conditions. Soil Sci. 163(5): 404 - 411.
13. Babik J. 2004. Praca zbiorowa. Ekologiczne metody uprawy cebuli. Krajowe centrum Rolnictwa Ekologicznego – Regionalne Centrum Doradztwa Rozwoju Rolnictwa i Obszarów Wiejskich, Radom.
14. Badach H., Nazimek T., Kamińska I.A. 2007. Pesticide content in drinking water samples collected from orchard areas in central Poland. Ann. Agric. Environ. Med. 14(1): 109 - 114.
15. Banaszkiewicz T. 2003. Chemiczne środki ochrony roślin - zagadnienia ogólne, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko – Mazurskiego, Olsztyn, str. 75 – 89.
16. Banaszkiewicz, T., Adomas B., Wicha J. 1996. Środki ochrony roślin i ich stosowanie. Olsztyn, Wydaw. ART.
17. Barbash J.E., Resek E.A., 1996. Pesticides in ground water distribution, trends and governing factor. In: Gilliom, R.J. (Ed.), Pesticides in the Hydrologic System, vol. 2.
18. Baruah M., Mishra R.R. 1986. Effect of herbicides, butachlor, 2,4 - Dandoxyfluor - fen on enzyme activities and CO₂ evolution in submerged paddy field soil. Plant Soil 96: 287 - 291.
19. Bender A.E. 1980. Człowiek i żywność. Warszawa, PWN.
20. Bezak - Mazur E. 2001. Elementy toksykologii środowiskowej. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce.
21. Biuletyn PHYTEAU 2005 Jauron nr 10.
22. Biziuk M. 2001. Praca zbiorowa. Pestycydy - występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa.
23. Błaszak M., Nowak A. 2006. Zmiany aktywności enzymatycznej drobnoustrojów glebowych po zastosowaniu pestycydów. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol. 515: 299 - 308.

24. Bowman, B.T. 1991. Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in plain field sand using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 10: 573 - 579.
25. Bradberry S.M., Watt B.E., Proudfoot A.T., Vale J.A. 2000. Mechanisms of toxicity, clinical features, and management of acute chlorophenoxy herbicide poisoning: a review. *Clin Toxicol.* 38(2): 111 - 122.
26. Brzeziński J. Seńczuk W. [red.] 2002. Toksykologia pestycydów PZWL, Warszawa.
27. Burdy S., Górecki K., Łaszczyńska E. 1976. *Pestycydy*. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne.
28. Chakraborty S.K., Bhattacharyya A.A., Chowdhury A.A. 2002. Bull *Environ contam Toxicol.* 69: 203 - 209.
29. Chelsea M.I., Larson S.J., Geilliom R.J., Capel P.D. 1999. Pesticides in streams of the United States. Initial results from the National Water Quality Assessment Program, US Geological Survey Sacramento, CA.
30. Chen H.W., Tseng T.K., Ding L.W. 2009. Intravenous paraquat poisoning. *J Chin Med Assoc.* 72: 547 - 550.
31. Chowdhury A., Pradhan S., Saha M., Sanyal N., 2008. Impact of pesticides on soil microbiological parameters and possible bioremediation strategies. *Indian J. Microbiol.* 48: 114 - 127.
32. Corstanje R., Reddy K.R. 2006. Microbial indicators of nutrient enrichment. *Soil Soc. Am. J.* 70: 1652 - 1661.
33. Cox C. 1994. Publication of the Northwest Coalition for Alternatives to Pesticides 14(4): 15 - 20.
34. Czaja K., Góralczyk K., Struciński P., Hernik A., Korcz W., Snopczyński T., Ludwicki J.K. 2009. Analiza podstaw naukowych ustalania definicji najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów (NDP) *Roczn. PZH.* 60(3): 207 - 212.
35. Czeczko R. 2011. Zastosowanie metod chromatograficznych do oznaczania pozostałości pestycydów w owocach i warzywach. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 48: 462 - 466.
36. Czerniakowski Z., Czerniakowski Z.W. 1993. *Herbicydy*. Akademia Rolnicza Kraków.

37. Dale L. 2012. Shaner Field Dissipation of Sulfentrazone and Pendimethalin in Colorado Weed Technology 26(4): 633 - 637.
38. Das A.C., Debnath A., Mukherjee D. 2003. Effect of the herbicides oxadiazon and oxyfluorfen on phosphates solubilizing microorganisms and their persistence in rice fields. Chemosphere 53(3): 217 - 21.
39. Dobrzańska J., Dobrzański A. 1979. Herbicydy w uprawie warzyw. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
40. Dobrzański A. 1999. W: Ochrona warzyw przed chwastami. Marchew 156 - 160 PWRiL, Warszawa.
41. Dobrzański A. 2010. Ochrona warzyw przed chwastami, wyd. 2 Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
42. Dobrzański A. Ochrona marchwi przed chwastami w świetle aktualnych zaleceń Instytutu warzywnictwa. Rolniczy zakład doświadczalny SGGW w Żelaznej, (<http://rzdzelazna.cem.sggw.pl>).
43. Dobrzański A., Anyszka Z. 1999. Zwalczanie chwastów w różnych technologiach uprawy marchwi. Ochrona Roślin 3:20 - 23.
44. Dobrzański A., Pałczyński J., Anyszka Z. 2000. Programach ochrony warzyw przed chwastami (patrz Owoce, Warzywa, Kwiaty nr 2 - 3/2000), Hasło Ogrodnicze.
45. Domańska H. 1980. Chwasty i ich zwalczanie. Wyd. III. PWRiL, Warszawa.
46. Draber W. 1987. Can quantitative structure activity analyses and molekular graphics assist indesigning new inhibitors of photosystem II ?. Z. Naturforsch. 7: 713 - 717.
47. Drożdżyński D. 2006. Residues and transfer of triazine herbicides in ground waters of intensively exploited arable land in Wielkopolska province of Poland. Journal of Plant Protection Research vol. 46(2): 145 - 155.
48. Drzewiecka A. 2009. Czym odchwaszczać cebulę. Rolniczy Magazyn Elektoniczny - Owoce Warzywa Kwiaty nr 8. (<http://www.cbr.edu.pl/rme - archiwum/2009/>).
49. EFSA 2005. Assessment of the potential chronic and acute risk to consumer's Health arising from proposed MRLs for new crops in Annex I of Regulation. Eur. Food Safety Aut. J. 396.

50. Environmental Risk Assessment Scheme for Plant Protection Products. 2003; Guidance Document on Terrestrial Ecotoxicology Under Council Directive 91/414/EEC, 2002.
51. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Afalon Dyspersyjny 450 SC 2009. Załącznik do decyzji nr R - 181/2010 z dnia 22.06.2010 r. zmieniającej zezwolenie MRiRW Nr15/2003 z dnia 17.07.2003r.
52. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW Afalon 50 WP 2006. Zezw. MRiGŻ. Nr 102/97 z dnia 10.02.1997 r. zmienione decyzją MRiRW Nr R - 332/2003p z dnia 12.08.2003 r. oraz decyzją MRiRW Nr R - 109/2004o z dnia 04.03.2004 r.
53. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Betanal 160 EC. Zezw. MRiGŻ. Nr 346/98 z dnia 18.06.1998 r. zmienione decyzją Nr R - 180 /2003p z dnia 31.07.2003r. oraz decyzją MRiRW Nr R - 109/2004o z dnia 04.03.2004 r.
54. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Command 480 EC. Zezw. MRiGŻ Nr 305/98 z dnia 14.04.1998 r. zmienione decyzją MRiRW Nr R-343/2003p z dnia 12.08.2003r., decyzją MRiRW Nr R - 174/2004o z dnia 08.04.2004 r. oraz decyzją MRiRW Nr R - 348/2004 z dnia 22.10.2004 r.
55. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Devrinol 450 SC. Zezw. MRiRW Nr R-57/2005 z dnia 08.12.2005 r.
56. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Dual 960 EC. Zezw. MRiRW Nr 699/2000 z dnia 15.03.2000 r., zmienione decyzją MRiRW Nr 8/2001 z dnia 10.11.2001 r., decyzją MRiRW Nr 8/2002 z dnia 05.02.2002 r., decyzją MRiRW Nr R-26/2002/p z dnia 12.11.2002 r., decyzją MRiRW Nr 5/2003 z dnia 16.07.2003 r., decyzją MRiRW Nr R-129/2004o z dnia 19.03.2004 r. oraz decyzją MRiRW Nr R-14 /2005 z dnia 09.08.2005 r.
57. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Gesagard 50 WP.
58. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW Galigan 240 EC. Załącznik do decyzji MRiRW nr R - 64/2011 z dnia 22.03.2011 r.zmieniającej zezwolenie MRiRW nr R-90/2008 z dnia 02.12.2008.

59. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Linurex 50 WP. Zezw. MRiGŻ. Nr 258/98 z dnia 23.01.1998 r. zmienione decyzją MRiRW Nr R - 250/2003p z dnia 31.07.2003r. oraz decyzją MRiRW Nr R - 132/2004o z dnia 19.03.2004 r.
60. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Panida 330 EC. Zezw. MRiRW. Nr 738/2000 z dnia 31.05.2000 r. zmienione decyzją MRiRW Nr R - 715/2003p z dnia 12.12.2003r. oraz decyzją MRiRW Nr R - 253/2004o z dnia 18.05.2004 r.
61. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Racer 250 EC. Zezw. MRiRW Nr R - 8/2003 z dnia 14.05.2003 oraz decyzją MRiRW Nr R - 238/2004o z dnia 18.05.2004 r.
62. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Sencor 70 WG. Załącznik do decyzji MRiRW nr R-250/2011d z dnia 13.09.2011 r. zmieniającej zezwolenie MRiRW nr R - 48 /2008 z dnia 30.05.2008 r.
63. Etykieta preparatu - instrukcje stosowania środków ochrony roślin MRiRW: Stomp 330 EC. Zezw. MRiGŻ Nr 426/98 z dnia 25.11.1998 r. zmienione decyzją MRiRW Nr R-495/2003p z dnia 16.09.2003 r. decyzją MRiRW Nr R-131/2004o z dnia 19.03.2004 r. oraz decyzją MRiRW Nr R- 331/2004 z dnia 13.10.2004 r.
64. European Environmental Agency (EEA) 2002. World Health Organisation (WHO), (2002): Main risks to children from exposure to environmental hazards, Fact sheet 02/2002, Copenhagen and Brussels.
65. FAO/WHO. 2006. Global Environmental Monitoring System – Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food) World Health Organization (www.who.int/foodsafety/chem/gems/en/index1.html).
66. Fava L., Orrú M.A, Businelli D., Scardala S., Funari E. 2006. Leaching potential of some phenylureas and their main metabolites through laboratory studies. *Environ Sci Pollut Res Int.* 13(6): 386 - 391.
67. Felczyński K., Adamicki F., Dobrzański A., Robak J. 2004. Ekologiczne metody uprawy cebuli. Radom.
68. Fryer J.D. 1980. *Weed Res* 20: 103 - 110.
69. Fryer J.D., Kirkland K. 1970. *Weed Res* 10: 133 - 158.
70. Gallaher K., Mueller T.C. 1996. Effect of crop presence on persistence of atrazine, metribuzin, and clomazone in surface soil. *Weed Sci.* 44: 698 - 703.

71. Galliet A., De Souza G.S., Garbellini C.F.B., Coutinho L.H., Mazo L.A., Avaca, Machado S.A.S. 2006. Quim. Nova 29: 105 - 112.
72. García-Valcárcel A.I., Tadeo J.L. 2003. Influence of organic fertilizer application on pendimethalin volatilization and persistence in soil. J Agric Food Chem. 51(4): 999 - 1004.
73. Garwacki S., Wiechetek M. 1994. Weterynaryjna Toksykologia Ogólna. Dział Wydawnictw SGGW, Warszawa.
74. Glover D.G., Schapaugh W.T. 2002. Inheritance of resistance to pendimethalin herbicide induced stem damage in soybean. Euphytica vol. 125(3): 433 - 437.
75. Główny Urząd Statystyczny - Rocznik statystyczny 2006.
76. Gnusowski B. 2004. Ocena ryzyka zagrożenia zdrowia ludzi pozostałościami środków ochrony roślin w płodach rolnych. Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin 44(1): 72 - 77.
77. Grosicka-Maciąg E. 2011. Biologiczne skutki stresu oksydacyjnego wywołanego działaniem pestycydów Postepy Hig Med Dosw. (online) 65: 357 - 366.
78. Gryniewicz M., Polkowska Z., Górecki T., Namieśnik J. 2001. Pesticides in precipitation in the Gdańsk region (Poland). Chemosphere 43(3): 303 - 312.
79. Guidance of the Scientific Committee on a request from EFSA related to Uncertainties in Dietary Exposure Assessment. 2006. The EFSA J. 438: 1 - 54.
80. Hance R.J., Holly K. (editors). 1990. Weed Control Handbook: Principles. Blackwell Scientific Publications, eighth edition. pp.582.
81. H-Bodego M.K. 1981. Hartel Res Rev 77: 1 - 352.
82. Henriksen T., Svensmark B., Juhler R.K. 2004. Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil. J Environ Qual. 33(2): 619 - 627.
83. Herbicide Resistance Action Committee (HRAC) www.hracglobal.com.
84. <http://www.bip.minrol.gov.pl>
85. Hyzak D.L., Zimdahl R.L. 1974. Rate of metribuzin degradation and two analogs in soil. Weed Sci. 22: 75 - 79.
86. Jær J., Olsen P., Henriksen T., Ullum M. 2005. Leaching of Metribuzin Metabolites and the Associated Contamination of a Sandy Danish Aquifer. Environ. Sci. Technol. 39: 8374 - 8381.
87. Jensen K.I. 1989. Can J Soil Sci. 69: 711 - 714.

88. Junnila S., Heinonen - Tanski H., Ervio L-R., Laitinen P., Mutanen R. 1994. Phytotoxic persistence and microbiological effects of flurochloridone in Finnish soils. *Weed Research* 34(2): 79 - 88.
89. Kah M., Beulke S., Brown C. D. 2007. Factors influencing defradation of pesticides in soil. *J. Agric. Food Chem.* 55(11): 4487 - 4492.
90. Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji chemicznej - fluorochloridon, sporządzona zgodnie z Rozporządzeniem (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (DU Unii Europejskiej seria L nr 396 z 30 grudnia 2006 roku z późniejszymi zmianami).
91. Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji chemicznej - linuron, sporządzona zgodnie z Rozporządzeniem (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (DU Unii Europejskiej seria L nr 396 z 30 grudnia 2006 roku z późniejszymi zmianami).
92. Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji chemicznej – metrybuzyna, sporządzona zgodnie z Rozporządzeniem (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE

- i 2000/21/WE (DU Unii Europejskiej seria L nr 396 z 30 grudnia 2006 roku z późniejszymi zmianami.
93. Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji chemicznej – oksyfluorofenu, sporządzona zgodnie z Rozporządzeniem (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (DU Unii Europejskiej seria L nr 396 z 30 grudnia 2006 roku z późniejszymi zmianami.
94. Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji chemicznej - pendimetalina sporządzona zgodnie z Rozporządzeniem (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (DU Unii Europejskiej seria L nr 396 z 30 grudnia 2006 roku z późniejszymi zmianami.
95. Kaur M.S., Randhawa S. K., Walia U. S. 2010. Analysis of Herbicide Residues in Onion Bulbs and Soil under Different Planting Patterns and Straw Management Techniques Indian Journal of Weed Science 42(1,2): 77 - 81.
96. Kewat M.L., Pandey J., Kulshrestha G. 2001. Persistence of pendimethalin in soybean (*Glycine max*) wheat (*Triticum aestivum*) sequence following pre-emergence application to soybean. Ind. J. Agron. 46: 23 - 26.
97. Kieloch R. 2004. Wpływ temperatury powietrza na skuteczność działania herbicydów Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin. 44(2): 826–829.
98. Kierzek R., Ratajkiewicz H. 2004. Wpływ adiuwantów i parametrów opryskiwania na retencję cieczy na liściach w wybranych roślinach jednoliściennych. Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin 44(2): 828 - 831.

99. Kol B., Robert L., Lori J.W. 2002. Effect of stream application on cropland weeds. *Weed Tech.* 16: 43–49.
100. Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A. 2005. Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
101. Kopcewicz J., Lewak S. 2002. Fizjologia roślin. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
102. Kot - Wasik A. Dąbrowska D. Namieśnik J. Degradacja związków organicznych w środowisku, publikacja dostępna na stronie http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_033.pdf.
103. Kroes R., Renwick A.G., Cheeseman M., Kleiner J., Mangelsdorf I., Piersma A. 2004. Structure - based thresholds of toxicological concern (TTC): Guidance for application to substances present at low levels in the diet. *Food Chem. Toxicol.* 42: 65 - 83.
104. Król M., Panasiuk L., Szponar E., Szponar J. 2009. Ostre zatrucia. Rozdz. 8 Pestycydy. PZWL. 2. Warszawa.
105. Krzemińska S., Szczecińska K., Makowski K., Pościk A. 2001. Środki ochrony indywidualnej stosowane w rolnictwie „BEZPIECZEŃSTWO PRACY nauka i praktyka” 7 - 8: 34 - 38.
106. Kucharski M., Sadowski J. 2006. Wpływ wilgotności gleby na rozkład herbicydu – badania laboratoryjne. *Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin* 46(2): 750 - 753.
107. Kulshrestha G.S.B. 1992. Singh Influence of soil moisture and microbial activity on pendimethalin degradation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 48(2): 269 - 274.
108. Kulshrestha G., Yaduraju N.T. 1987. Persistence of pendimethalin in soil following pre-emergence application to wheat. *Indian Journal of Agronomy* 32(3): 291 - 296.
109. Kumar K., Kolar J.S., Bhandari S.C. 1987. Effect of terbutryn, methabenzthiazuron and pendimethalin on soil microflora in bengal gram (*Cicer arietinum* L.) and lentil (*Lens culinaris* Medic.). *Ind. J. Ecol.* 14: 52–58.

110. Lechon Y., Garcia-Valcarcel A.I., Matienzo T., Sanchez- Brunete C., Tadeo, J.L. 1997. Laboratory and field studies on metribuzin persistence in soil and its prediction by simulation models. *Toxicol. Environ. Chem.* 63:47 – 61.
111. Luke M.A., Froberg J.E., Doose G.M., Masumoto H.T. 1981. Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen, and organohalogen pesticides in produce, using flame photometric and electrolytic conductivity detectors. *J Assoc off Anal Chem.* 64(5): 1187 - 1195.
112. Luke M.A., Froberg J.E., Masumoto H.T. 1975. Extraction and Cleanup of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen, Hydrocarbon Pesticides in Produce for Determination by Gas-Liquid Chromatography. *J. Assoc. off Anal. Chem.* 58: 1020 - 1026.
113. Łozowicka B. 2006. Oznaczanie pozostałości środków ochrony roślin w żywności dla dzieci. *Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin* 46(2): 735 - 738.
114. Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M. 2011. Narażenie dzieci na pozostałości pestycydów w jabłkach. *Bromat. Chem. Toksykol. – XLIV* 4: 1079–1086.
115. Maciaszek D., Gworek B. 2004. Ocena środków ochrony roślin w zakresie bezpieczeństwa dla środowiska. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, Zeszyt 499.
116. Maier Hartel H., Bode K. 1981. *Res Ap.* 77: 1 - 352.
117. Majczakowa W. 1982. Narażenie pracowników rolnictwa na pestycydy drogą wziewną i przez skórę. *Medycyna Wiejska*, XVII, z. 3 - 4.
118. Maniszewska A. 1999. Toksyczność środowiska. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.
119. Mapplebeck L., Waywell C. 1983. *Weed Science* 31: 8 - 13.
120. Menzie C.M. 1980. Metabolism of Pesticides-Update III. Special Scientific Report- Wildlife No. 232. Washington, DC: U.S.Department of the Interior, Fish and Wildlife Service 536 - 537.
121. Metodyka integrowanej produkcji cebuli. Warszawa 2005 Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin i Nasiennictwa Główny inspektorat (<http://www.piorun.gov.pl>)

122. Metodyka integrowanej produkcji marchwi. Warszawa 2005 Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin i Nasiennictwa Główny Inspektorat (<http://www.piorun.gov.pl>).
123. Metodyka integrowanej produkcji ziemniaka. Warszawa 2005 Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin i Nasiennictwa Główny Inspektorat (<http://www.piorun.gov.pl>).
124. Miesięcznik Warzywa 2005 Polskie Wydawnictwo Rolnicze Poznań, 5/2005.
125. Milanova S., Grigorov P. 1996. Movement and persistence of imazaquin, oxyfluorfen, flurochloridone and terbacil in soil. *Weed Research* 36(1): 31 - 36.
126. Miliadis G.E. 1987. *Annls Inst Phytopath Benaki* 15: 141 - 149.
127. Modern Crop Protection Compounds Volumes 1 - 3, Second Edition Published Online: 24 JAN 2012.
128. Mondy N.E., Munshi C.Y.B. 1988. Chemical composition of the potato as affected by the herbicide, metrobuzin: Enzymatic Discoloration, Phenols and Ascorbic Acid Content. *Journal of Food Science* 53(2):475–476.
129. Moorman T.B.; Harper S.S. 1989. Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi delta soil. *J. Environ. Qual.* 18:302 – 306.
130. Mullison W.R., Bovey R.W., Burhalter A.P., Burkhalter T.D., Hull H.M., Sutton D.L. *Herbicide Handbook*. Weed Science Society of America 4th ed. Champaign IL, USA.
131. Namieśnik J., Jaśkowski J. 1995. *Zarys Ekotoksykologii*. EKO-Pharma, Gdańsk.
132. Nannipieri P., Ascher J., Ceccherini M.T., Landi L., Pietramellara G., Renella G. 2003. Microbial diversity and soil functions. *Eur. J. Soil Sci.* 54: 655 - 670.
133. Nikonorow M. 1979. *Pestycydy w świetle toksykologii środowiska*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
134. Nowacka A., Gnusowski B. 2009. Bezpieczeństwo zdrowotne polskich produktów rolnych w aspekcie pozostałości środków ochrony roślin stosowanych do ich ochrony. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 49(4): 1895 - 1902.
135. Nowacka A., Gnusowski B. 2010. Ocena ryzyka zagrożenia zdrowia ludzi pozostałościami środków ochrony roślin w polskich produktach rolnych roku 2009. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 50(4): 1947 - 1962.
136. Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza

- I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Sadło S., Rupar J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A. 2008. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2007). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 48(4): 1220–1234.
137. Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Rzeszutko U., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Rupar J., Rogozińska K., Machowska A., Szpyrka E., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Frankowska J., Sadło S., 2009. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych w roku 2008. *Progr. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 49(4) : 1903 - 1917.
 138. Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Wójcik A., Świtońska A., Ziółkowski A., Rzeszutko U., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Szpyrka E., Machowska A., Rupar J., Rogozińska K., Słowik-Borowiec M., Kurdziel A., Szala J., Kuźmenko A., Michel M. 2011. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych w 2010 r. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 51(4): 1723 - 1738.
 139. Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski A., Przewoźniak M., Swoboda W., Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hrynko I., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Szala J., Szponik M., Michel M. 2012. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2011) *Progress In Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 52 (4): 1106:1116.
 140. Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Rzeszutko U., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Kurdziel A., Rupar J., Rogozińska K., Machowska A., Szpyrka E., Słowik-B - orowiec M., Kuźmenko A., Szala J., Sadło S., 2010. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2009). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 50(4): 1947-1962.
 141. Kochman J., Węgorek W. red. Praca zbiorowa. Ochrona roślin 1997. Wyd. 5. "Plantpress" Kraków.

142. Oettmeier M., Masson K., Fedtke C., Konze J., Schmidt R.R., Miyamoto I.J., Keamey P.C. 1982. Mode of function and MO of two classes of herbicides interacting with the reducing side photosystem II. *Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment*. Pergamon Press, Oxford, 3:91 - 96.
143. Olson B.L.S., Al.-khatib K., Stahlman P., Parrish S., Moran S. 1999. Absorption and translocation of MON 37500 in wheat and other grass species. *Weed Sci.* 47: 37 - 40.
144. Pal S., Moza P.N., Kepttrup A. 1991. Photochemistry of pendimethalin. *J. Agric. Food Chem.* 39: 797 - 800.
145. Panasiuk L. 1997. Epidemiologia zatrueń pestycydami w Polsce. W: *Zagrożenia chemiczne w rolnictwie*. IMW, Lublin.
146. Paradowski A. 2009. Atlas chwastów. „Plantpress” Kraków.
147. Perrin - Ganier C., Breuzin C., Portal J.M., Schiavon M. 1996. Availability and persistence of isoproturon under field and laboratory conditions. *Ecotoxicol Environ Saf.* 35(3): 226 - 230.
148. Peterson D., Reger D., Thompson C., Al-Khatib K. 2001. Herbicide mode of action. Kansas State University Extension Publication, C-715, 23.
149. Pimente D. 1996. Green revolution agriculture and chemical hazards. *The Science of the Total Environment* 188(1): 86 - 98.
150. Piotrowski J.K. 2008. Podstawy toksykologii: kompendium dla studentów szkół wyższych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa s.319 - 320, 338, 353.
151. Pomorska K. 1997. Zagrożenia związane ze stosowaniem chemicznych środków ochrony roślin różnymi technikami. W: *Zagrożenia chemiczne w rolnictwie*. IMW, Lublin.
152. Pomorska K. 2001. Pestycydy w środowisku i ich oznaczanie metodą chromatografii gazowej, PAN – Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin.
153. Praczyk T., Skrzypczak G. 2004. Herbicydy, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań.
154. Program ochrony warzyw w polu i pod osłonami na rok 2006. Hasło ogrodnicze warzywa. Wydawnictwo „Plantpress” Kraków.
155. Program ochrony warzyw w polu i pod osłonami na rok 2007. Hasło ogrodnicze warzywa Wydawnictwo „Plantpress” Kraków.

156. Program ochrony warzyw w polu i pod osłonami na rok 2008. Hasło ogrodnicze warzywa Wydawnictwo „Plantpress” Kraków.
157. Program ochrony warzyw w polu i pod osłonami na rok 2009. Hasło ogrodnicze warzywa Wydawnictwo „Plantpress” Kraków.
158. Przybulewska K., Nowak A. 2004. Wpływ chemicznych środków ochrony roślin na aktywność enzymatyczna bakterii glebowych. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol. 501: 375 - 382.
159. Raczkowski M. 2009. Ocena krótkoterminowego narażenia konsumentów na pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych wyprodukowanych w zachodniej Polsce w 2007 roku. Żywnienie człowieka i metabolizm/Polish Journal of Human Nutrition and Metabolism, XXXVI, 2/2: 468 - 474.
160. Rao P.S.C., Davidson J.M. 1980. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. In Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution, Overcash, M. R. and Davidson, J. M. Eds. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI 9-35
161. Raschke U., Werner G., Wilde H., Stottmeister U. 1998. Photolysis of metribuzin in oxygenated aqueous solutions Chemosphere Vol. 36(8):1745 - 1758.
162. Reigart J.R., Roberts J.R. 1999. Recognition and Management of Pesticide Poisonings., Washington DC, US Environmental Protection Agency, Fifth edition.
163. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 1991 roku. <http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
164. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 1992 roku. <http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
165. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 1993 roku. <http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
166. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 1994 roku. <http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>

167. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 1995 roku.
<http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
168. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 2007 roku.
<http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
169. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 2008 roku.
<http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
170. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania ze zwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, 2013 roku.
<http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
171. Renwick A.G. 2002. Pesticide residue analysis and its relationship to characterisation (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI). *Pest Management Science* 58:1073-1082.
172. Richard F., Clegg B.S., Ritcey G., 1991. Disappearance of oxyfluorfen (Goal) from onions and organic soils *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 46(4): 485 - 491.
173. Robak J., Rogowska M., Anyszka Z. 2012. Integrowana ochrona warzyw w Polsce aktualny stan badań i wdrożeń *Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin* 52(4): 1210 - 1216.
174. Rolniczy Magazyn Elektroniczny 2009. Chemiczne środki ochrony roślin Listopad Nr 34.
175. Rouchard J. 1997. *Toxicol Environ Chem.* 61(1 - 4): 251 - 257.
176. Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. zmieniającym dyrektywę Rady 91/414/EWG w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni.
177. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 15 kwietnia 1997 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin. (Dz.U. z 1997 r., Nr 43, poz. 273).

178. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin. (Dz.U. z 1993 r., Nr 104, poz.476).
179. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą się znajdować w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (Dz.U. 2007, nr 119, poz. 817) z późniejszymi zmianami.
180. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą się znajdować w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (Dz.U. 2007, nr 119, poz. 817) z późniejszymi zmianami.
181. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 grudnia 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i przewozie roślin, które mogą się znajdować w środkach spożywczych lub na ich powierzchni bez szkody dla zdrowia lub życia człowieka. (Dz.U. z 2003 r., Nr 21, poz. 17.).
182. Róžański L. 1992. Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
183. Sadło S. 1997. Problem pozostałości pestycydów w warzywach i owocach. Degradacja środowiska przyrodniczego a zdrowie człowieka. 21.15 - 12.20: 24 - 27.
184. Sadło S. 2001. Czynniki wpływające na poziom pozostałości środków ochrony roślin w owocach i warzywach. Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu, Biul. Nauk. 12: 119 - 127.
185. Sadło S. Partition coefficient - its determination and significance in estimation of pesticide residue losses in the course of extraction procedure. Journal of Plant Protection Research Poznań, Poland 38(2): 179 - 184.
186. Sadło S., Szpyrka E. 2001. Behaviour of pyrimethanil residues on tomato plants. J. Planta protection Res. 41(3): 290 - 296.
187. Sadło S., Szpyrka E. 2006. Uprawy małoobszarowe a dopuszczalne poziomy pozostałości środków ochrony roślin, Postępy w Ochronie Roślin 46(1): 133 - 134.

188. Sadowska-Rociek A., Cieřlik E. 2009. Podstawy prawne dotyczące pozostałości pestycydów w Polsce – stan obecny. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLII, 1: 104 - 110.
189. Sady W., Robak J., Wiech K. 2000. *Uprawa marchwi*. Wydawnictwo “Plantpress” Kraków.
190. Sannino F., Gianfreda L. 2001. Pesticide influence on soil enzymatic activities. *Chemosphere* 45: 417 - 425.
191. Savage K.E. 1977. Metribuzin persistence in soil. *Weed Sci.* 25(1): 55 - 59.
192. Schmidt R.R. 1974. Sencor in the biosphere. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzdienstes* 26(5): 69 - 71.
193. Seńczuk W. (red.) 2005. *Toksykologia współczesna*. Wydanie I. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
194. Shah J. Jan M.R., Shehzad F.U., Ara B. 2011. Quantification of pendimethalin in soil and garlic samples by microwave-assisted solvent extraction and HPLC method. *Environmental Monitoring and Assessment* 175:103 - 108.
195. Sharom M.S., Stephenson G.R. 1976. Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed Sci.* 24(2): 153 - 160.
196. Smith M.A.K. 2004. Pendimethalin phytotoxicity and seedling weed control in Indian spinach (*Basella alba* L.). *Crop Protection* 23: 201 - 204.
197. Sondhia S. 2012. Dissipation of pendimethalin in soil and its residues in chickpea (*Cicer arietinum* L.) under field conditions. *Bull Environ Contam Toxicol.* 89(5): 1032 - 1036.
198. Sroka Z., Gamian A., Cisowski W. 2005. Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego *Postepy Hig. Med. Dořw.* 59: 34 - 41.
199. Starczewski J. (red.) 2006. *Uprawa roli i roślin. Cz. I Środowisko, Herbologia..* Akademia Podlaska Siedlce.
200. Starczewski J. (red.) 2006. *Uprawa roli i roślin. Cz. II Rośliny uprawy polowej, technologie uprawy roli i roślin.* Akademia Podlaska Siedlce.
201. Stellar W.S., Smyth M. 1988. Pendimethalin (AC 92,553): Residues of AC 92, 553 in soil (postemergence, sandy loam); Kerman, California, Laboratory Report No. C-3280/Protocol No. PR88CA01.
202. Strandberg M. 2004. Effects of pendimethalin at lower trophic levels—a review *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57(2):190–201.

203. Strandberg M., Scott-Fordsmand J.J. 2004. Effects of pendimethalin at lower trophic levels-a review. *Ecotoxicol Environ Saf.* 57(2): 190 - 201.
204. Struciński P., Góralczyk K., Czaja K., Hernik A., Korcz W., Ludwicki J. K. 2007. Ocena ryzyka dla konsumenta przy przekroczeniach najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów (NDP) w żywności. *Roczn. PZH* 58(2): 377 - 388.
205. Struciński P., Góralczyk K., Czaja K., Hernik A., Korcz W., Ludwicki J.K.: 2006. Ocena ryzyka związana z narażeniem na pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego na etapie środka ochrony roślin. *Rocznik PZH*.57: 303 - 315.
206. Sukhoparova V.P., Ryzhaya M.A. 1978. Degradation of linuron in soil and flax plants. *Khim. Sel'sk. Khoz.* 15(5): 68 - 72.
207. Szteke B. 2001. Pestycydy w roślinnych surowcach jadalnych. Uwarunkowanie a prawne. *Monitoring pozostałości. Biul. Nauk.* 12: 84 - 95 Olsztyn.
208. The benefits of strict cut off criteria on human health in relation to the proposal for a regulation concerning plant protection products 2008 (<http://www.europarl.europa.eu/committees/en/studiesdownload.html?language=Document=EN&file=22471>).
209. The influence of Leeds growth stage and climate conditions on optimizing dose of herbicides. *J. Plant Protection Res.* 43(3): 233 - 239.
210. Triantafyllidis V., Hela D., Salachas G., Dimopoulos P., Albanis T. 2009. Soil Dissipation and Runoff Losses of the Herbicide Pendimethalin in Tobacco Field Water, Air, and Soil Pollution July 201(1-4): 253 - 264.
211. Tsiropoulos N.G., Miliadis G.E. 1998. Field Persistence Studies on Pendimethalin Residues in Onions and Soil after Herbicide Postemergence Application in Onion Cultivation. *J Agric Food Chem.* 46(1): 291 - 295.
212. Urbanowicz J. 2005. Zwalczanie chwastów w uprawie ziemniaka. *IHAR, Bonin* 47.
213. Urbanowicz J. 2010. Fitotoksyczna reakcja pięciu odmian ziemniaka na powschodowe stosowanie metrybuzyny. Część I. Wpływ na plon bulw i jego strukturę. *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin nr 257/258* :185 - 196.

214. Urbanowicz J. 2010. Wpływ powschodowego stosowania metrybuzyny na plon wybranych odmian ziemniaka. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 50(2) : 837 - 841.
215. USEPA 2000. Reregistration Eligibility Decision (Reds) Database on Metribuzin (21087-64-9). Washington, DC: US EPA, Off Prev, Pest Toxic Sub USEPA 738 - R-97-006. pp. 66-70.
216. USEPA/OPP, 2002 Registration eligibility decision (Reds) oxyfluorofen. (<http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/oxyfluorofen.red.pdf>.)
217. Ustawa z dnia 12 lipca 1995 o Ochronie Roślin Uprawnych (Dz.U. z 1995 r. Nr 90, poz. 446)
218. Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin - Dz.U. 2008 nr 133 poz. 849
219. Valverde-Garcia A., Gonzalez-Pradas E., Aguilera-des Real A., 1993. Analysis of Buprofezin Residues in Vegetables, Application to the Degradation Study on Eggplant Grown in a Green-house. *J. Agric. Food Chem.* 41(12) :2319 - 2323.
220. Venkata M.S., Rama K.M., Muralikrishna P., Shailaja S., Sarma P.N. 2007. Solid phase bioremediation of pendimethalin in contaminated soil and evaluation of leaching potential. *Bioresour Technol.* Nov. 98(15): 2905 - 2910.
221. Villee C.A. 1990. *Biologia*. Wydanie IX według VII wydania amerykańskiego Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
222. Walesiuk A., Wojewódzka-Żeleznikowicz M., Halim N., Łukasik-Głębocka M., Czaban S.L., Myćko G., Pazio Leszek., Ładny R.J. 2010. Zatrucia środkami ochrony roślin Borgis - *Postępy Nauk Medycznych* 9:729 - 735.
223. Walker A, 1987, *Weed Sci* 3 Wersja: 1 - 17
224. Walker A. 1976. Simulation of herbicide persistence in soil. II. Simazine and linuron in long-term experiments. *Pestic. Sci.* 7(1): 50 - 58.
225. Walker A., Allen R. 1984. Influence of soil and environmental factors on pesticide persistence. *BCPC Monogr.* 27: 36–49.
226. Walker A., Bond W., 1977. Resistance of the herbicide AC 92,553, N-1-(ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine in soils. *Pest. Sci.* 8: 359–365.
227. Walker A., Thompson J.A., 1977. The degradation of simazine, linuron and propyzamide in different soils. *Weed Res.* 17(6): 399-405.
228. Walker R.I., Zimdahl R.L. 1981. *Weed Res.* 21: 255 - 65.

229. Wauchope R.D., Buttler, T.M., Hornsby A.G., Beckers A., P.W.M., Burt J.P. 1992. SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decisionmaking. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1 - 157, 10 - 12.
230. Webster G.R.B., Sarna L.P. Macdonald S.R. 1978. Nonbiological degradation of the herbicide metribuzin in Manitoba soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 20(3): 401 - 408.
231. Weed Science Society of America (<http://wssa.net/>).
232. White- Stevens R. 1977. *Pestycydy w środowisku*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
233. WHO 1977: Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised). Global Environment Monitoring System Food contamination Monitoring and Assessment programme (GEMS/Food) in collaboration with Codex Committee on Pesticide Residues Programme of Food Safety and Food Aid, WHO, Geneva.
234. WHO/FAO 2002: Further guidance of derivation of the acute RFD. Pesticide residues in food - 2002. FAO Plant production and protection paper 172: 4 - 8.
235. Więckowski S.K. 2001. Zależność zdrowia człowieka od sposobów odżywiania. *Biul. Nauk.* 12: 150 - 157 Kielce.
236. William E., Gillespie G.F., Czapar A.G. 2011. Hager Pesticide Fate in the Environment: A Guide for Field Inspectors Contract Report.
237. Włodarczyk M. 2011. Mobilność pendimetaliny i mobilizowanej w hydrożelowej matrycy alginianowej w glebie. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 51(4): 1739:1743.
238. Wolf M.S., Toniolo P.G., Lee E.W., Rivera M., Dubin N. 1993. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. *Journal of the National Cancer Institute* 85(8): 648 - 652.
239. Worthing C.R, Hance R.Y. 1991. *The Pesticide Manual*, 9th ed., British Crop Protection Council, p. 643.
240. Woźnica Z. 2008. *Herbologia. Podstawy biologii ekologii i zwalczania chwastów*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań.
241. Wrzosek J., Gworek B., Maciaszek D. 2009. Środki ochrony roślin w aspekcie ochrony środowiska. *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych* 39: 75 - 88.

242. Yen J.H., Sheu W.S., Wang Y.S. 2003. Dissipation of the herbicide oxyfluorfen in subtropical soils and its potential to contaminate groundwater *Ecotoxicol Environ Saf.* 54(2): 151 - 156.
243. Ying G.G., Williams B. J 2000. *Environ Sci Health Part B* 35: 121 - 41.
244. Younes, M., Galal-Gorchev H., 2000. Pesticides in drinking water – a case study. *Food and Chemical Toxicology* 38(1): 87–90.
245. Zakrzewski S.F. 1995. *Podstawy toksykologii środowiska*. PWN. Warszawa.
246. Zhang C., Hughes J.B., Nishino S.F., Spain J. 2000. Slurry-phase biological treatment of 2,4-Dinitrotoulene and 2,6-Dinitrotoulene: role of bioaugmentation and Vects of high dinitrotoulene concentrations. *Environmental Science and Technology* 34: 2810–2816.
247. Zimdahl R.L., Catizone,P., Butcher, A.C. 1984. Degradation of pendimethalin in soil. *Weed Sci.* 32:408–412.