

Monika Borucka
Kamila Mizera

EMISJA SUBSTANCJI
POWSTAJĄCYCH PODCZAS
SPALANIA ŚRODKÓW
OCHRONY ROŚLIN
Z GRUPY INSEKTYCYDÓW,
HERBICYDÓW I FUNGICYDÓW

Materiały informacyjne CIOP-PIB
Emisja substancji powstających podczas spalania środków ochrony roślin
z grupy insektycydów, herbicydów i fungicydów

Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” sfinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordinator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Projekt II.N.09: Identyfikacja niebezpiecznych substancji powstających w trakcie spalania wybranych środków ochrony roślin z grupy insektycydów, herbicydów i fungicydów oraz drewna poddawanego ich działaniu

Autorzy:

dr inż. Monika Borucka, mgr inż. Kamila Mizera – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Pracownia Bezpieczeństwa Chemicznego

Zdjęcie na okładce: bigstockphoto

© Copyright by
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2019

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (48-22) 623 36 98, www.ciop.pl

Wprowadzenie

Stosowanie środków ochrony roślin w ochronie lasów i produkcji szkółkarskiej podlega tym samym regulacjom prawnym, które obowiązują np. w rolnictwie, sadownictwie, ogrodnictwie czy warzywnictwie. Istotnym aktem prawnym jest rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. Zastąpiło ono obowiązującą uprzednio w krajach UE dyrektywę 91/414/UE dotyczącą procedur związanych z dopuszczaniem środków ochrony roślin do obrotu i stosowania. Za pomocą rozporządzenia wprowadzono bardziej rygorystyczne przepisy regulujące zatwierdzanie substancji czynnych. Ważnym elementem rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009/WE jest art. 51 dotyczący zezwoleń na zastosowanie małoobszarowe. Dzięki niemu powstała możliwość skrócenia procedury rejestracji pestycydów zarejestrowanych do ochrony roślin w innych działach produkcji roślinnej. Na tej podstawie od kilku lat Dyrekcja Generalna Lasów Państwowych we współpracy z Instytutem Badawczym Leśnictwa uzyskuje zgodę na używanie wielu fungicydów, insektycydów i herbicydów dla zastosowań małoobszarowych w leśnictwie. Pozwoliło to na zwiększenie liczby środków ochrony roślin dopuszczonych do stosowania na szkółkach, plantacjach nasiennych drzew leśnych oraz w odnowieniach i zalesieniach.

Podstawowym krajowym aktem prawnym jest przyjęta przez Sejm Ustawa z dnia 8 marca 2013 r. o środkach ochrony roślin, która zaimplementowała do prawodawstwa polskiego Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/128/WE z dnia 21 października 2009 r. ustanawiającą ramy wspólnotowego działania na rzecz zrównoważonego stosowania pestycydów. Ustawa zawiera zasady wprowadzania do obrotu i stosowania środków ochrony roślin, określa także zadania i kompetencje organów administracji publicznej oraz jednostek organizacyjnych w zakresie wydawania zezwoleń i pozwoleń na wprowadzanie tych środków do obrotu. Od dnia 1 stycznia 2014 r. obowiązują (również w leśnictwie) zasady integrowanej ochrony roślin, określone w załączniku III do dyrektywy 2009/128/WE.

Środki ochrony roślin

Środki ochrony roślin są to mieszaniny składające się przynajmniej z jednej substancji biologicznie czynnej, tzw. substancji aktywnej, oraz innych składników zwiększających jej skuteczność.

Insektycydy (łac. *insecta*, owady + *caedo*, zabijam) to jedna z podstawowych grup środków ochrony roślin powszechnie stosowana w leśnictwie. Są to substancje owadobójcze używane do zwalczania szkodników w uprawach rolnych, lasach, magazynach z żywnością, a także w mieszkaniach. Zalicza się do nich związki pochodzenia naturalnego oraz związki o charakterze syntetycznym. Insektycydy pochodzenia roślinnego to najczęściej ekstrakty z korzeni, łodyg, liści lub kwiatów. Stosuje się również insektycydy mikrobiologiczne, które zawierają drobnoustroje działające chorobotwórczo na szkodliwe owady [4].

Herbicydy (łac. *herba*, trawa + *caedo*, zabijam) są to środki chwastobójcze, w tym także regulatory wzrostu. Należy podkreślić, że chwasty przeciętnie wywołują większe szkody niż choroby i szkodniki razem wzięte, a koszty ponoszone na odchwaszczanie roślin uprawnych z reguły przekraczają nakłady na zwalczanie innych agrofagów [7].

Fungicydy (łac. *fungus*, grzyb + *caedo*, zabijam) są to środki chemiczne mające zastosowanie w zwalczaniu grzybów atakujących rośliny. Ich mechanizm działania opiera się na hamowaniu procesów oddychania grzybów, hamowaniu biosyntezy białek i kwasów nukleinowych, a także powodowaniu zaburzeń w wymianie substancji chemicznej pomiędzy komórką grzyba a otoczeniem lub stymulowaniem procesów odpornościowych w roślinach.

Charakterystyka substancji niebezpiecznych powstających podczas spalania środków ochrony roślin

Podczas spalania środków ochrony roślin dochodzi do emisji mieszaniny gazów i dymów, zawierającej toksyczne substancje chemiczne lub substancje potencjalnie toksyczne, które powstały w wyniku bezpośredniego rozkładu substancji aktywnych obecnych w tych środkach, stosowanych dodatkach oraz w wyniku reakcji wtórnych zachodzących między poszczególnymi produktami. Termiczny rozkład środków ochrony roślin zachodzi wieloetapowo, co wiąże

się ze składem badanych mieszanin. Liczba produktów wykrywanych w emitowanych mieszaninach gazów i dymów ściśle zależy od składu badanego środka ochrony roślin oraz warunków, w których zachodzi degradacja. Środki ochrony roślin stosowane do zwalczania chwastów, owadów i grzybów mogą, jak wskazuje literatura naukowa, bezpośrednio przyczynić się do emisji gazów i dymów zawierających toksyczne produkty podczas spalania drewna [2, 3, 5, 6].

Przedstawione wyżej zagadnienia zostały podjęte w projekcie II.N.09, którego celem była identyfikacja niebezpiecznych substancji powstających w trakcie spalania środków ochrony roślin z grupy insektycydów, herbicydów i fungicydów oraz drewna poddawanego ich działaniu. W ramach realizacji projektu określono substancje powstające podczas termicznego rozkładu i spalania wybranych środków ochrony roślin z grupy insektycydów (5 środków), herbicydów (4 środki) oraz fungicydów (3 środki). Dodatkowo zidentyfikowano główne produkty powstające podczas termicznego rozkładu wybranych substancji aktywnych obecnych w środkach ochrony roślin: tebukonazolu, triadimenolu, glifosatu oraz chinochlaminy.

W dużym skrócie największą liczbę produktów termicznego rozkładu triadimenolu i tebukonazolu wykryto i zidentyfikowano, gdy pomiary prowadzono w warunkach symulujących proces rozwijającego się pożarów przebiegającego przy niewystarczającej ilości tlenu (w temperaturze 650°C). Głównym produktem rozkładu triadimenolu, który tworzył się niezależnie od zastosowanych warunków pomiarowych, był szkodliwy 4-chlorofenol. Z kolei w przypadku termicznego rozkładu tebukonazolu głównym zidentyfikowanym produktem toksyczny 1-chloronaftalen. Dodatkowo w mieszaninie gazów i dymów emitowanych podczas rozkładu substancji wykryto znaczne ilości: 4-chlorobenzaldehydu, 1-chloro-4-etoksybenzenu, 4-chlorobenzofuranu, a w przypadku, gdy pomiary prowadzono w temperaturze 650 i 825°C, również szereg związków aromatycznych (w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i chlorowanych związków aromatycznych) [1]. Głównym produktem degradacji termicznej chinochlaminy, emitowanym we wszystkich testowanych warunkach, był bezwodnik ftalowy. Gdy rozkład zachodził w warunkach bezpłomieniowej pirolizy (czyli w 350°C), emitowane mieszaniny zawierały parę zanieczyszczenia technicznego – dichlonu. Podczas spalania chinochlaminy powstawały ponadto znaczne ilości: benzonitrylu, o-chloroaniliny, 1H-inden-1,3(2H)-dionu, 4,9-dihydro-1H-nafto[2,3-d]triazolo-4,9-dionu i 6-chloro-2,3dihydrofuro(2,3-b)-chinonu.

Z kolei podczas termicznego rozkładu i spalania glifosatu tworzyły się znaczne ilości amoniaku. Substancją wykrywaną we wszystkich badanych warunkach była również trimetylopirazyne. Podczas bezpłomieniowej pirolizy glifosatu tworzyły się znaczne ilości kwasu octowego i tetrametylopirazyne. Gdy proces spalania glifosatu zachodził w 650°C powstawały znaczne ilości: 1H-pyrrolo-2,5-dionu, 1H-pyrrolo-2-karbonitrylu i 2-metylopirazyne.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że liczba emitowanych produktów termicznego rozkładu i spalania nie zależała od grupy, do której należał dany środek ochrony roślin. Na liczbę powstających substancji niebezpiecznych bezpośrednio wpływały warunki, w których zachodził rozkład, oraz skład badanego środka. Jedynie w grupie insektycydów wzrost temperatury, w której zachodził rozkład, skutkowało spadkiem liczby emitowanych substancji chemicznych.

Podsumowując, można dojść do wniosku, że wśród dostępnych na rynku środków ochrony roślin zarówno z grupy fungicydów, jak i herbicydów oraz insektycydów istnieje wiele produktów, których szybkość zapłonu, a także szybkość rozwoju procesu spalania są wyjątkowo duże. W odpowiednich warunkach mogą się przyczyniać do powstawania pożarów na terenach zalesionych, jak również w miejscach ich produkcji i magazynowania, powodując znaczne zniszczenia oraz stwarzając zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi.

Bibliografia

1. M. Borucka, M. Celiński, A. Gajek, K. Salasinska, *Identification of volatile and semi-volatile organic compounds emitted during thermal degradation and combustion of triadimenol*, "J. Therm. Anal. and Cal." (online: 06 July 2019), DOI :10.1007/s10973-019-08531-y.
2. K. Chen, J.C. Mackie, E.M. Kennedy, B.Z. Dlugogorski, *Determination of toxic products released in combustion of pesticides*, "Progress in Energy and Combustion Science" 38 (2012), 400–418.
3. C. Goncalves, C. Alves, M. Evtugina, F. Mirante, C. Pio, A. Caseiro, C. Schmidl, H. Bauer, F. Carvalho, *Characterisation of PM10 emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal*, "Atmospheric Environment" 44 (2010), 4474–4480.
4. *Insektycydy*, SumiAgro, <https://www.sumiagro.pl/kategoria/insektycydy/> (data dostępu: 31.08.2019 r.).

5. M.M. Roy, K.W. Corscadden, *An experimental study of combustion and emissions of biomass briquettes in a domestic wood stove*, "Applied Energy" 99 (2012), 206–212.
6. N.W. Tame, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F) in fires of arsenic-free treated wood: Role of organic preservatives*, "Environmental Science and Technology" 41 (2007), 6425–6432.
7. Z. Woźnica, *Herbologia. Podstawy biologii, ekologii i zwalczania chwastów*, Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, wyd. 2, Poznań 2012.