

Kalina Sikorska, Anna Wędzisz

NOWOCZESNE PESTYCYDY – SPINOSAD*)

Zakład Bromatologii Katedry Toksykologii i Bromatologii
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi
Kierownik: prof. dr hab. *A. Wędzisz*

Hasła kluczowe: spinosad, nowoczesne pestycydy, metody biologiczne.
Key words: spinosad, modern pesticides, biological methods.

W dobie szybko wzrastającej liczebności populacji ludzkiej zwłaszcza na obszarach słabo lub w ogóle nie uprzemysłowionych, przy jednoczesnej konieczności ochrony środowiska naturalnego, niezbędne staje się lepsze wykorzystanie obecnych terenów uprawnych. Uzyskiwanie większej wydajności produkcji rolnej z danego obszaru stałoby się możliwe przy zminimalizowaniu czynników wpływających na straty w rolnictwie np. chorób roślin czy owadów żywiących się jadalnymi przez ludzi roślinami. Częściowym rozwiązaniem tych problemów może być wykorzystywanie pestycydów w rolnictwie.

Zastosowanie naparu z tytoniu do zwalczania mszyc w 1763 r. uznaje się za pierwszy odnotowany przypadek użycia pestycydu. Pierwszy syntetyczny pestycyd wprowadzono w 1892 r., był to dinitroortokrezolan potasu. Jednak dopiero odkrycie szkodnikobójczych właściwości DDT i jego zastosowanie podczas II wojny światowej zapoczątkowało współczesny rozwój syntezy i stosowania pestycydów.

Nazwa pestycyd wywodzi się z łaciny i oznacza: *pestis* – szkodnik, zaraza i *ce-deo* – niszczyć (*ceadere* – zabijać) (1). Nazwą tą określa się substancję chemiczną, biologicznie czynną stosowaną w środkach ochrony roślin (2). Pestycydy stanowią grupę związków naturalnych lub syntetycznych.

Według badań WHO/FAO w latach 80–90 roczne straty w rolnictwie sięgały powyżej 30% zbiorów, z czego 15% było przypisywanych owadom, a 11% chorobom roślin. Stąd prężny rozwój grupy insektycydów (np. przy zarejestrowanych 65 środkach ochrony warzyw kapustnych, 44 to insektycydy) (3).

Do grupy insektycydów zaliczamy związki pochodzenia roślinnego, substancje chemiczne nieorganiczne oraz pochodzenia organicznego syntetyczne. Substancje te mają szeroki zakres zastosowań, wiele z tych związków należy do silnych trucizn. Insektycydy można podzielić w zależności od budowy chemicznej, miejsca i sposobu działania, siły bójczej czy sposobu nanoszenia.

Mogą być stosowane poprzez: gazowanie, lepowanie, opryskiwanie, opylanie, rozsiewanie, zakładanie przynęt, zaprawianie. Mogą one zatem znaleźć się na powierzchni rośliny lub w jej wnętrzu. Stąd preparat może działać na owada przez powłoki (zewnątrznie), przez wdychanie lub spożycie.

*) Praca wykonywana w ramach Studium Doktoranckiego Uniwersytetu Medycznego w Łodzi.

Dzieląc insektycydy wg sposobu rozprzodzenia na roślinie możemy wyróżnić związki działające powierzchniowo (kontaktowo) oraz działające układowo (systemicznie). Te pierwsze chronią zewnętrzne części rośliny przed szkodnikami, natomiast substancje działające układowo są rozprzodzane w roślinie dzięki systemowi przewodzącemu i niezależnie od miejsca, w którym substancja wniknęła jest ona rozprzodzana do wszystkich części rośliny, tym samym niszcząc owady na powierzchni oraz we wnętrzu rośliny.

Insektycyd kontaktowy jest wchłaniany przez skórę stawów lub stopkę, a następnie jest rozprzodzany po organizmie owada. Insektycyd układowy dostaje się do rośliny, a tym samym do organizmu owada, który spożyje roślinę potraktowaną danym preparatem.

Ponieważ insektycydy działają toksycznie na owady istnieje ryzyko toksyczności dla ssaków. Zależnie od siły działania substancje te zostały podzielone na 5 klas toksyczności (stan prawny na dzień: maj 2007 r.).

O toksyczności pestycydu decydują również interakcje jakie mogą zachodzić pomiędzy nim a składnikami pożywienia, a także przyjmowanymi lekami. Często większą toksyczność (dla ssaków) wykazują metabolity pestycydów powstające w organizmie ssaków niż sam pestycyd. Inną kwestią jest czas narażenia na działanie substancji toksycznej. Naukowcy stwierdzili większy efekt toksyczny przy ekspozycji przerywanej niż w ekspozycji ciągłej.

Ogólnie pojmowana toksyczność insektycydów (pestycydów) wiąże się ponadto nie tylko z ich budową chemiczną, przemianą biochemiczną ale i zdolnością do kumulacji, tempem rozkładu zarówno w/na powierzchni rośliny, jak i w ustroju. Rozkład taki może następować w reakcjach chemicznych i fotochemicznych, hydroliza, utlenienie, redukcja, nukleofilowe podstawiania jak również wiążą się z oddziaływaniem wolnych rodników. Powszechny jest tu udział katalizatora: metalu, składnika gleby czy związku organicznego. Należy pamiętać, że rozkład pestycydu nie oznacza zaniku jego toksycznych właściwości.

Istotną cechą pestycydów jest ich zdolność do długotrwałego zalegania w środowisku. Właśnie trwałość w środowisku jest kolejnym kryterium podziału pestycydów na trzy grupy: trwałe, które rozkładają się w 75–100% w czasie 2–5 lat, umiarkowanie trwałe – rozkładające się w ciągu 1–18 miesięcy oraz nietrwałe – ulegające rozkładowi w czasie 1 do 12 tygodni. Pojęcie „nawozy sztuczne” ma wydźwięk negatywny, gdyż kojarzy się z „chemią” wprowadzaną do środowiska. Takich negatywnych skojarzeń nie wywołuje zwrot „nawozy naturalne”, utożsamiane z naturalnymi składnikami stosowanymi w uprawie. Jednakże z technologicznego punktu widzenia nawozy naturalne stanowią odpady hodowlane, równie uciążliwe dla środowiska (4). Rzeczywistą obawę może budzić sam fakt wprowadzania nawozów, jako nowej (sztucznej) substancji do ekosystemu.

Minusem stosowania pestycydów w rolnictwie jest ich przedostawanie się do organizmu rośliny i ewentualna modyfikacja jej metabolizmu. To powoduje zmianę składu chemicznego pokarmów roślinnych, a w konsekwencji kumulowanie danego środka w organizmie zwierząt stanowiących kolejne ogniwo łańcucha pokarmowego. Głównie w tkankach zwierzęcych były stwierdzane węglowodory chlorowane. Część zwierząt jak np. krowy może być narażona na bezpośrednie spożycie pestycydu wraz z rośliną.

W czternastoletnich (1987–2000) badaniach prowadzonych w Instytucie Ekspertyz Sądowych w Krakowie wykazano, że na pierwszym miejscu wśród trucizn stwierdzanych w żywności były związki organiczne, a z tych pestycydy.

Skażenie żywności pestycydami może następować w skutek zabiegów ochrony roślin, przez glebę, wodę powietrze, jako następstwo zabiegów sanitarnych (dezynsekcja magazynów i opakowań oraz zwalczanie gryzoni).

Celem uniknięcia zanieczyszczania środowiska naturalnego pestycydami *Stangerberg* sformułował następujące postulaty – poszukiwać pestycydy działające wysoce selektywnie (5):

- wypracować przepisy regulujące właściwe ich stosowanie,
- usprawnić technikę stosowania pestycydów i jej kontrolę,
- zmniejszyć rozmiar chemizacji lasów i wód do minimum, zastępując je metodami agrotechnicznymi i biologicznymi,
- używać pestycydów stanowiących jak najmniejsze zagrożenie dla środowiska.

W Unii Europejskiej przemysł nawozowy jest zobowiązany przestrzegać wielu aktów prawnych dotyczących się zdrowia i bezpieczeństwa pracowników, warunków magazynowania i transportu, dopuszczalnych emisji zanieczyszczeń do środowiska naturalnego.

Laboratorium przeprowadzające badania pozostałości pestycydów w żywności powinno korzystać z ustandaryzowanych kryteriów przeprowadzania pomiaru, oznaczenia. Kryteria te są ustalane i publikowane przez światowe instytucje w dokumentach Światowej Organizacji Zdrowia i Organizacji ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO/WHO) oraz Unii Europejskiej (UE) (6). Badania monitorowe żywności uwzględniają przede wszystkim zanieczyszczenia mykotoksynami, azotanami(III), (V) oraz pestycydami.

W roku 2004, w badaniach kontrolujących zawartość pestycydów w żywności (owoce i warzywa – świeże i mrożone, zboża, produkty przetworzone i produkty dla niemowląt i małych dzieci) stwierdzono w 46% pozostałości pestycydów na poziomie niższym bądź równym NDP (dopuszczalne poziomy pozostałości). W 52% badanej żywności nie stwierdzono pozostałości pestycydów (7).

Pozostałości pestycydów w okresach półrocznych (wiosna i jesień) były badane również w wodzie pitnej na terenach wschodniej Polski. Nie zależnie od ujęcia wody (studnie głębinowe, kopane, wodociągi) we wszystkich stwierdzono pozostałości badanych pestycydów jednak nie przekraczały one NDZ (najwyższej dopuszczalnej zawartości) (8).

Obecnie są prowadzone badania nad stosowaniem jako pestycydów związków naturalnie występujących w środowisku, otrzymanych drogą procesów chemicznych. Przy czym prace koncentrują się na znajdowaniu syntetycznych homologów naturalnych substancji chemicznych o działaniu insektobójczym. Oprócz znanych już rotenonu i nikotyny badania dotyczą pyretryny, substancji naturalnie występującej w koszyczkach kwiatowych złocieni czyli bertramu szarolistnego (*Pyrethrum cinerariaefolium*) (9). Pyretroidy (syntetyczne analogii pyretryny) mają wiele zalet: niska toksyczność dla ssaków i ptaków, stosunkowo duża selektywność działania, ale jednocześnie odznaczają się wysoką toksycznością dla pszczoł (i innych owadów) oraz wywoływaniem oporności krzyżowej. Toksyczność w stosunku do owadów (nie będących szkodnikami) pozwala zakwestionować stosowanie pyretroidów,

bowiem brak działania szkodliwego na inne organizmy (nie będące celem stosowania danego środka ochrony roślin) jest jednym z zasadniczych wymagań stawianych pestycydom (10).

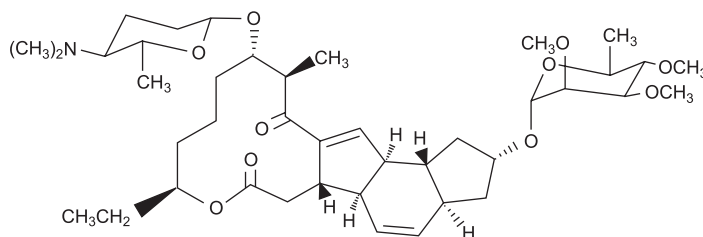
Inną grupą insektycydów, nad którą prowadzone są badania dotyczą związków wpływających na rozwój owada. Czy to przez zahamowanie metamorfozy czy zmiany zachowania owada, bądź poprzez oddziaływanie na ustrój owada (są to związki zaburzające zmiany poziomu ekdyzonu – hormonu odpowiedzialnego za linienie) (11).

Obecnie, badania koncentrują się na opracowaniu środka owadobójczego będącego w zgodzie z zasadami Zielonej Chemii. Termin ten został użyty po raz pierwszy w 1991 r. przez P.T. Anastasa w programie poświęconym wprowadzaniu zasad zrównoważonego rozwoju do chemii i technologii chemicznej (dla Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych U.S. EPA). Podstawową zasadą Zielonej Chemii jest zapobieganie zanieczyszczeniu środowiska. Agencja (U.S.EPA) przyznała nagrody w kategorii „Bezpieczne chemikalia”, w których została wyróżniona firma Dow Agroscience za insektycyd o nazwie spinosad (12).

Związek ten jest przedstawicielem nowej grupy tzw. biopestycydów, które są naturalnym produktem (również i organizmów) służącym do zwalczania szkodników upraw. Związek ten jest pozyskiwany w wyniku fermentacji bakteryjnej *Saccharopolyspora spinosa*, a flora bakteryjna jest pozyskiwana z organizmów zasiedlających glebę (11, 12, 13). *Saccharopolyspora spinosa* odkryto w 1982 r. na Karaibach (13). Próbkę ziemi zbadano w laboratoriach na aktywność biologiczną. Trzy lata później odkryte produkty fermentacji z tej próbki wykazały właściwości owadobójcze (14). *Saccharopolyspora spinosa* należy do grupy bakterii *Actinomycetes*, dużej grupy gram-pozytywnych bakterii – promieniowców (15).

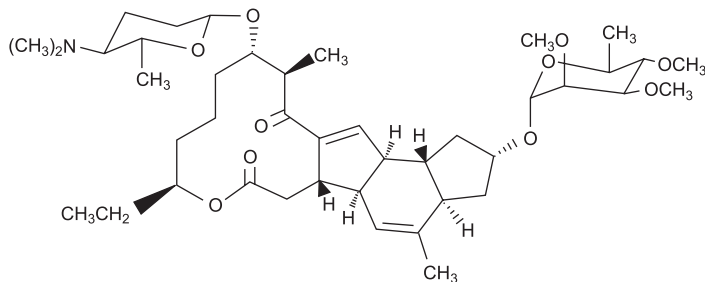
Spinosad jest mieszaniną dwóch makrocyclicznych laktonów o unikalnym tetracyklicznym pierścieniu: spinosynu A i spinosynu D (11). Oba związki stanowią ok. 85% technicznego spinosadu (16). Stąd wywodzi się nazwa związku spinosAD. Każdy ze składników jest nienasyconym tetracyklicznym laktonem (21-węglowym), z przyłączonymi dwoma cukrami forozaminą i *tri-O*-metylowaną ramnozą połączonych z pierścieniem wiązaniem eterowym (11, 12). Spinosyn A i D są najbardziej aktywnymi związkami z rodziny spinozynów, różnią się między sobą podstawnikiem metylovym w pozycji 6 polikidu (12, 17).

Oba spinozyny mają stosunkowo wysoki ciężar molekularny, 731,976 – spinozyn A i 745,988 – spinozyn D, gęstość względną 0,512 w temp. 20°C (14, 16). Spinozyn A zaczyna topnieć w temp. 84–99,5°C, spinozyn D ma wyższy punkt topnienia i wynosi on 161,5–170°C (14).



spinosyn A

Ryc. 1. Spinosyn A.
Fig. 1. Spinosyn A.



spinosyn D

Ryc. 2. Spinosyn D.

Fig. 2. Spinosyn D.

Spinosad jest rozpuszczalny w niektórych rozpuszczalnikach – tab. I (14, 19).

Rozpuszczalność jest wyższa w rozpuszczalnikach polarnych jak np. aceton, niż w nie polarnych jak np. heksan. W przypadku obu związków rozpuszczalność w roztworach wodnych zmniejsza się ze wzrostem pH (15). Spinosad wchodzi w reakcje z kwasami, których rozpuszczalność w roztworach wodnych jest wyższa. Techniczny spinosad jest ciałem stałym, ma barwę szarą, poprzez białą do przezroczystej, zapach lekko ziemisty. Ani spinosyn A ani D nie są związkami lotnymi (20). Ulegają degradacji pod wpływem ultrafioletu (11).

Degradacja spinosadu w środowisku zachodzi głównie przez fotodegradację, oraz rozkład mikrobiologiczny. Produktami są węgiel, wodór, tlen i azot. Istotną wartością jest okres półtrwania tego związku – tab. II (11).

Tabela I. Rozpuszczalność spinosynu A i D w temp. 20°C

Table I. Spinosyns A, D solubility (at 20°C)

Rodzaj rozpuszczalnika	Rozpuszczalność (g/100 cm ³)	
	Spinosyn A	Spinosyn D
Aceton	16,60	1,01
Acetonitryl	13,40	0,26
dichlorometan	52,50	44,80
<i>n</i> -heksan	0,45	0,70
Metanol	19,00	0,25
1-octanol	0,93	0,13
Toluene	45,70	15,20
octan amylu	3,69	2,30
octan etylu	19,40	1,90
<i>n</i> -heptan	1,24	0,03
2-propanol	3,98	0,13
Ksylen	>25,00	6,40

Tabela II. Czas półtrwania dla spinosadu (w dniach) w zależności od warunków fizycznych

Table II. Time of spinosad's half decomposition (days) dependend from physical conditions

Degradacja spinosadu w zależności do warunków fizycznych	Okres półtrwania (dni)
Fotoliza glebowa	9–10
Fotoliza wodna	<1
Fotoliza na powierzchni liścia	1,6–16
Degradacja tlenowa w glebie bez obecności światła	9–17

Z uwagi na to, iż spinosad stosowany jest do ochrony warzyw zachodzi konieczność monitorowania jego pozostałości w roślinach. W oznaczeniach tych wykorzystuje się wysokosprawny chromatograf cieczowy (HPLC) oraz wcześniejsze oczyszczanie analitu na złożu. W preparatyce tej wykorzystywane są związki organiczne jak heksan, metanol, acetonitryl. Z uwagi na możliwość rozkładu spinosadu pod wpływem światła zalecane jest wykonywanie części oznaczeń w ograniczonym dostępie światła z wykorzystaniem sprzętu laboratoryjnego ze szkła ciemnego (15, 20). Metodyka oznaczania spinosadu w Stanach Zjednoczonych jest tworzona w oparciu o CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council) lub AOAC (Association of Official Analytical Chemists; The Official Methods of Analysis) (18).

Spinosad jest szeroko stosowanym środkiem do ochrony upraw owoców, jarzyn, darni, magazynowanego zboża, warzyw liściastych i innych upraw (15). Producent podaje ilość jaką należy nanieść na hektar; w zależności od uprawy 25 do 200 g składnika aktywnego (21). Spinosad jest dostępny w postaci zawiesiny, żelu, pasty, aerozolu, roztworu, płynu, koncentracje wodnym, galaretkie, płatkach (11).

Jest on niezwykle obiecującym środkiem ochrony roślin. Badania laboratoryjne wykazały szczególne bójcze działanie na owady z grupy *Lepidoptera*, *Diptera*, *Thysanoptera*. Jednak co podkreśla wielu autorów spinosad działa głównie toksycznie dla gatunków *Lepidoptera*. Spinosad działa również na niektóre gatunki *Cleoptera*, jednak w tym przypadku spożyta dawka musi być większa. Takie samo zjawisko zachodziło w przypadku *Spodoptera praefica*, *Agrotis ipsilon*. Badania środowiskowe wykazały działanie bójcze spinosadu na *Cydia (Laspeyresia)pomonella* niszczącą jabłonie w Kalifornii, znaczne zmniejszenie liczby larw *Ostrinia nubilalis* (22).

Jeśli chodzi o toksyczność kontaktową spinosadu to występowała ona w całym cyklu życiowym owada: jajach, w jego formie larwalnej i dorosłym osobniku. Jednakże jaja powinny zostać opryskane bezpośrednio. Formy larwalne i osobniki dorosłe umierają już w kontakcie z powierzchnią potraktowaną spinosadem. Producent jednak przestrzega, że najbardziej bójcze działanie spinosadu ma miejsce wtedy, gdy związek ten zostanie przez owada spożyty. Jednocześnie spinosad pozostawia duży margines bezpieczeństwa w stosunku do owadów będących sprzymierzeńcem człowieka takich, jak: *Coccinellidae*, *Neuroptera*, *Geocoris spp.*, *Orius spp.*. *Hymenoptera parasitoids* i *pollinators* są wrażliwe na działanie spinosadu ale tylko w przypadku bezpośredniego naniesienia insektycydu na owada, nie są wrażliwe na kontakt z pozostałościami spinosadu na roślinie. Spinosad nie jest toksyczny dla owadów ssących, drapieżnych i roztoczy (14, 15, 20). Najlepsze efekty działania spinosadu uzyskuje się przy spryskiwaniu małych larw, w wypadku większych owadów niezbędne są większe dawki insektycydu (14). Spinosad działa na owady zarówno kontaktowo, jak i żołądkowo. Producent podaje jednak, że działanie przez spożycie jest 5 do 10 razy bardziej efektywne niż w przypadku działania kontaktowego (21). Działanie skupia się na zaburzeniu funkcjonowania układu nerwowego, wywołuje pobudzenie owada, następują niekontrolowane skurcze co w ostatecznym etapie prowadzi do paraliżu i śmierci owada (23). Spinosad oddziałuje na receptory nikotynowej acetylocholinoi i kwasu gamma masłowego owada, jednak mechanizm działania nie został jeszcze

dobrze poznany (17). Naukowcy precyzują, iż spinosad pobudza funkcjonowanie kanałów nikotynowych i GABA systemu nerwowego owadów, jednak nie działa wg mechanizmów poznanych w przypadku innych insektycydów (15). Próby ustalenia dokładnego mechanizmu działania spinosadu opierają się na badaniach wpływu tego związku z wykorzystaniem karaluchów (23). Ostatnio spinosad zyskał nowe zastosowanie jako środek do kontroli ektoparazytów u owiec i innych zwierząt hodowlanych (24).

Wyjątkowe właściwości spinosadu wynikają nie tylko z jego ukierunkowanego działania na szkodniki ale i z jego zachowania w środowisku. Zasadnicze szlaki rozkładu spinosadu zachodzą przez fotodegradację, rozkład bakteryjny, z uzyskaniem węgla, tlenu i azotu (25). W glebie spinosyny są odmetylowywane z utworzeniem związków o okresie pół trwania 9–17 dni. Thomson i współpr. (25) precyzują ten czas: na degradację w glebie bez dostępu światła 9–17 dni i w obecności światła 9–10 dni. Spinosyn A jest zamieniany w spinosyn B, który ostatecznie ulega hydroksylacji. Spinozyn D jest zamieniany we własny *N*-demetylowany odpowiednik, który podobnie jak spinosyn B ulega hydroksylacji. Niektórzy autorzy podają, że i spinosyn D jest metabolizowany najpierw do spinosynu B, a dopiero w późniejszym etapie do *N*-demetylospinozynu (26). Z nich tylko spinosyn B może pozostawać w glebie przez okres 4 miesięcy. Dziesięciomiesięczne testy badające degradację spinosadu w glebie do głębokości 60, 96 cm wykazały brak śladów obecności metabolitów tego związku w glebie. Degradację spinosadu na powierzchni liści powoduje światło słoneczne, z okresem pół-trwania 1,6–16 dni w zależności od dawki promieni (25). W wodzie spinosad wykazuje bardzo niską hydrolizę, w przypadku braku dostępu światła czas pół-trwania spinosadu wynosi co najmniej 200 dni. Przy nasłonecznieniu zbiornika wodnego zjawisko fotodegradacji jest natychmiast zauważalne. Wodna fotoliza zachodzi już w ciągu 1 dnia (25).

W badaniach na zwierzętach wykazano stosunkowo niską toksyczność dla ssaków. Dawka śmiertelna dla szczurów (doustnie) przy stosowaniu 44,2% roztworu, wynosi >5000 mg/kg, a przy inhalacji 5 mg/dm³, u królików wywołuje niewielkie podrażnienie spojówki oka co pozwala zaklasyfikować spinosad do IV grupy toksyczności. Wyższy stopień toksyczności ma miejsce w przypadku szczurów-naniesienia spinosadu na skórę. W tym wypadku dawka toksyczna wynosi >2000 mg/kg. Spinosad nie wywołuje żadnych podrażnień skórnych u świńek morskich. Badania chronicznej toksyczności i rakotwórczości spinosadu wykazały brak działania rakotwórczego na psy, szczury i myszy, przy zróżnicowanych dawkach – tab. III (10, 19).

Tabela III. Chroniczna toksyczność spinosadu

Table III. Spinosad's chronic toxicity

Gatunek zwierzęcia poddawany badaniu	Dawka mg/kg/dzień przy której nie wystąpiły żadne objawy
pies	4,98
mysz	6,00
kot	8,60

Bazując na tych danych EPA (Environmental Pesticide Agency) określiła dawkę spinosadu bezpieczną dla człowieka na poziomie 0,0268 mg/kg/dzień (taka dzienna dawka nie wywołuje żadnych skutków ubocznych/szkodliwych dla człowieka).

Zbliżoną wartość podaje Codex Alimentarius. Jako dawkę bezpieczną dla człowieka określa 0–0,02 mg/kg masy ciała (27). W organizmach szczerów spinosad jest wydalany (mocz i kał) w 60–80% już po 48 godz. od spożycia. Bazy Medline i Toxline nie wykazały żadnego (znanego) przypadku zatrucia człowieka spinosadem. Inaczej jest w przypadku organizmów wodnych, dla których spinosad jest toksyczny. Powinno się również zwracać uwagę na reakcje pszczół na spinosad. Jednakże badania równoległe na pszczołach ich tolerancji na spinosad wykazały brak toksycznego działania tego insektycydu na pszczoły, gdy był on наносzony na kwitnące rośliny w czasie aktywności pszczół (28).

Spinosad nie jest środkiem szeroko stosowanym na terenie Polski. W latach 1989–1991 najczęściej były stosowane pestycydy z grupy związków fosforoorganicznych, karbaminiany, węglowodorów chlorowcowych oraz pyretroidów (29). Działanie spinosadu okazało się skuteczniejsze niż środków syntetycznych takich jak, pyretroidy (14). Mimo iż dokładny mechanizm działania spinosadu nie został poznany wiadomo, że np. imidakloprid i inne insektycydy opierające swoje funkcjonowanie na oddziaływaniu na receptory nikotynowe działają w inny sposób. Z kolei środki owadobójcze będące tak jak spinosad makrocyklicznym laktonem, np. avermectin, działają w sposób zupełnie odmienny od spinosadu. Żadna klasa insektycydów nie wykazuje podobnego mechanizmu działania do spinosadu (25). Spinosad ma zakres aktywności działania podobny do niektórych pyretroidów, ale nie wywołuje tzw. oporności krzyżowej (26).

Spinosad został zarejestrowany w 58 krajach do stosowania w uprawie ponad 250 odmian roślin (14). Występuje pod różnymi nazwami: GF-120, Biospin 120 SC, Conserve, Trace Naturalyte, Success Naturalyte, SpinTor Naturalyte (30). W Europie Komisja Wspólnot Europejskich zajmowała się rejestracją nowych substancji biobójczych w tym i spinosadu (oraz przedłużenia starszym związkom) w 2003 r., a jesienią 2005 r. przedłużyła tymczasowe zezwolenia na nowe substancje czynne (w tym spinosad) (31). W Polsce zgodnie z przepisami Ustawy z dn. 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych produkt zawierający spinosad jest uznawany za niebezpieczny i wymaga oznakowania opakowań jednostkowych (10). Projekt Rozporządzenia Ministra z dnia 29.08.2005 zmieniający rozporządzenie 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 określa najwyższe dopuszczalne poziomy również i spinosadu. Ostateczne określenie poziomu pozostałości chemicznych środków ochrony roślin które mogą się znajdować w środkach spożywczych lub na ich powierzchni znajduje się w Rozporządzenie Min. Zdrowia z dn. 29 listopada 2005 r.

Z uwagi na swoje unikatowe właściwości (krótka trwałość w środowisku, działanie na określone owady), spinosad jak wcześniej wspomniano otrzymał w 1999 r. nagrodę w kategorii „Bezpieczne chemikalia” przyznawana przez czołową agencję rządową Stanów Zjednoczonych. Warto podkreślić, że obecnie jednym z głównych kryteriów decydujących o uzyskaniu zezwolenia na stosowanie danego związku, jest jego trwałość w środowisku (29).

MODERN PESTICIDES – SPINOSAD

PIŚMIENNICTWO

1. *Gertig H.*: Jakość żywności a zdrowie człowieka. Wyd. AM im. *K. Marcinkiewicza* w Poznaniu, Poznań 1993; 176-187. – 2. Polskie Normy: PN-86 C-04640/01 Pestycydy. Nazwy zwyczajowe. Postanowienia ogólne i zakres normy. – 3. *Szwejdą J.*: Pozostałości środków ochrony roślin w warzywach kapustnych. Hasło ogrodnicze, 06.2005; <http://www.ho.haslo.pl/article.php?id=2302>. – 4. *Górecki H.*: Środowiskowe skutki produkcji i stosowania nawozów. Przemysł Chemiczny, 2003; 82/8-9: 833-835. – 5. *Zieliński J.* praca zbiorowa pod red.: Podstawy inżynierii ochrony środowiska; Politechnika Śląska im. *W. Pstrowskiego*, skrypty uczelniane Nr 649, Gliwice 1972; 130-133. – 6. *Góralczyk K., Hernik A., Strusiński P., Czaja K., Ludwicki J.K.*: Walidacja metod i niepewność wyników w badaniach pozostałości pestycydów w żywności. Roczn. PZH, 2003; 54(1)1: 39-48. – 7. *Góralczyk K., Strusiński P., Hernik A., Czaja K., Korcz W., Ludwicki J.K.*: Monitoring i urzędowa kontrola pozostałości pestycydów w żywności w Polsce w 2004 roku. Roczn. PZH, 2005; 56(4): 307-316. – 8. *Badach H.*: Ocena zanieczyszczenia wód pestycydami w indywidualnych gospodarstwach rolniczych na terenie wschodniej Polski. <http://www.imw.lublin.pl/dzialalnosc/strtem97.html>. – 9. *Rusiecki W., Kulikowski P.*: Toksykologia współczesna. PZWL, Warszawa 1972; 383-424. – 10. *Jaworska M.*: Wymagania stawiane ochronie roślin w aspekcie ochrony środowiska. Zakład Ochrony Środowiska Rolniczego Akademii Rolniczej w Krakowie, www.ietu.katowice.pl/wpr/Aktualnosc/Czestochowa/Referaty/Jaworska.pdf.

11. Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego: Biospin 120 S.C. insect control, Dow AgroSciences. – 12. *Kollman W.S.*: Environmental fate of Spinosad; Department of Pesticide Regulation Environmental Monitoring Branch, www.cdpr.ca.gov/docs/emppm/pubs/fate-memo/spinosad_fate.pdf. – 13. *Madduri K., Waldron C., Merlo D.J.*: Rhamnose biosynthesis pathway supplies precursors for primary and secondary metabolism in *Saccharopolyspora spinosa*; Journal of Bacteriology, October 2001. – 14. Informacja techniczna: Spinosad (technical bulletin); Dow AgroSciences. – 15. World Health Organization: WHO Specifications and evaluations for public health pesticides, January 2006; www.who.int/entity/whopes/quality/Spinosad_eval_only_Jan_2006.pdf. – 16. IUPAC: Spinosad identity page; Infocris, [http://www.infocris.idea.org/EN/w3.exe\\$\\$ShowEnt?ID=1146](http://www.infocris.idea.org/EN/w3.exe$$ShowEnt?ID=1146). – 17. *Mayes M.A., Thompson G.D., Husband B., Miles M.M.*: Spinosad toxicity to pollinators and associated risk. Reviews of environmental contamination and toxicology, 2003; Vol. 179: 37-71. – 18. Australia Pesticides & Veterinary Medicines Authority: Standard for spinosad active constituent; 01.08.2004; http://www.apvma.gov.au/actives/standard_spinosad.shtml. – 19. U. S. Environmental Protection Agency: Pesticide Fact Sheet – Spinosad; Environmental Protection Agency 23.12.2002; www.epa.gov/oppr001/factsheets/spinosad.pdf. – 20. *Tomkins A.R., Holland P.T., Thomson C., Wilson D.J., Malcolm C.P.*: Residual life of Spinosad on kiwifruit – biological and chemical studies; 52nd Conference Proceedings of The New Zealand Plant Protection Society Incorporated 1999; 94-97: www.hortnet.co.nz/publications/nzpps/proceeding/99/99-94.pdf.

21. Informacja techniczna: Spinosad Overview. Dow AgroSciences, <http://www.dowagro.com/webapps/search/BasicSearch.aspx?txtNavigateActive=true&txtBucketsActive=Site%20Specific%20Document&Language&txtBucketsActiveValues=;ENGLISH&txtPageStart=1&txtPageEnd=12&txtCurrentPage=3,2&txtPagingActive=true&txtSearch=Spinosad+Overview>. – 22. *Scott-Dupree C.D., Callow K.A., Harris B.J.*: Efficacy of success 480 SC compared to Furadan 4F and Ripcord 400 EC against European corn borer in sweet corn CV. Chippawa on sandy soil, 2000; Dept. of Environmental Biology, University of Guelph, www.carc-crac.ca/common/pmrr-2000.pdf. – 23. *Salgado V.L.*: Studies on the mode of action of spinosad: The internal effective concentration and the concentration dependence of neural excitation; Pesticide Biochemistry and physiology, 1998; 60: 103-110. – 24. Patent 6, 927, 210; *Thompson W.W., Winkler J.R.*: Ectoparasiticidal aqueous suspension formulations of spinosyns, Pharmaceutical Patents August 9, 2005; http://www.pharmcast.com/Patents100/Yr2005/Aug2005/080905/6927210_Parasiticidal080905.htm. – 25. *Thompson G.D., Hutchins S.H., Sparks T.C.*: Development of spinosad and attributes of a new class of insect control products, University of Minnesota, Radcliffe's IPM World Textbook, <http://ipm-world.umn.edu/chapters/hutchins2.htm>. – 26. *West S.D., Turner L.G.*: Determination of spinosad and its metabolites in meat, milk cream, and eggs by High-Performance Liquid Chromatography with ultraviolet

detection. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1998; 46: 4620-4627. – 27. Codex Alimentarius: Residue definitions. – 28. *Miles M., Mayes M., Dutton R.*: The effects of spinosad, a naturally derived insect control agent, to the honeybee (*Apis mellifera*); Mededelingen (Rijksuniversiteit Te Gent.Fakulteit Van De Landbouwkundige En Toegepaste Biologische Wetenschappen) 2002; Vol. 67: 611-616. – 29. *Bziuk M.*: Praca zbiorowa pod red.: Pestycydy występowanie oznaczanie i unieszkodliwianie. WNT, Warszawa 2001; 28-29: 36-37, 63. – 30. *Young D.L., Mihaliak C.A., West S.D., Hanselman K.A., Collins R.A., Phillips A.M., Robb C.K.*: Determination of spinosad and its metabolites in food and environmental matrices. 3.Immunoassay methods. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2000; 48: 5146-5153.

31. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 2032/2003 z dnia 4 listopada 2003 r. w sprawie drugiej fazy 10-letniego programu pracy określonego w art. 16 ust. 2 dyrektywy 98/8/WE Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczącej wprowadzania do obrotu produktów biobójczych oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1896/2000,

Adres: 90-151 Łódź, ul. Muszyńskiego 1.