

Tomasz Kiljanek

Wieloskładnikowa metoda oznaczania pestycydów w diagnostyce zatruc pszczoł

Promotor:

dr hab. Alicja Niewiadowska, prof. nadzw.

Promotor pomocniczy:

dr hab. Piotr Jedziniak, prof. nadzw.

Streszczenie

Zatrucia pszczoł stanowią podstawowy sygnał alarmujący o negatywnych skutkach stosowania środków ochrony roślin. Monitoring zatruc pszczoł jest narzędziem pozwalającym na praktyczną weryfikację procesu oceny ryzyka stosowania środków ochrony roślin dla tych owadów oraz oceny poprawności zaleceń dotyczących ich stosowania. Celem pracy było opracowanie kompleksowej metody oznaczania w pszczołach pozostałości pestycydów stosowanych aktualnie w Polsce, ocena narażenia rodzin pszczelich na pestycydy oraz analiza wynikających z tego zagrożeń.

W pracy opisano opracowaną i zwalidowaną metodę oznaczania 200 pestycydów oraz metabolitów w próbkach pszczoł technikami chromatografii cieczowej i gazowej sprzężonymi z tandemową spektrometrią mas. Dokładnie 195 związków znajdujących się w zakresie metody jest zatwierdzonych do stosowania w UE jako substancje aktywne środków ochrony roślin lub leków warroabójczych. Opracowana metoda została wdrożona w diagnostyce zatruc pszczoł oraz w badaniach monitoringowych mających na celu określenie narażenia tych owadów na pestycydy.

W pracy zamieszczono wyniki analiz łącznie 417 próbek, w tym 74 próbek zatrutych oraz 343 próbek żywych pszczoł. Próbki martwych owadów zawierały średnio czterokrotnie więcej pozostałości pestycydów niż żywych, co wskazuje na istotny związek między liczbą pestycydów na które narażona jest pszczoła oraz wystąpieniem objawów zatrucia. W próbkach pszczoł oznaczono pozostałości łącznie 81 różnych pestycydów, w tym: 34 insektycydów, akarycydów, leków warroabójczych i ich metabolitów, 32 fungicydów oraz 15 herbicydów. Wykryte

i oznaczone pestycydy wykazują 30 różnych mechanizmów działania. W żadnym z dotychczas opublikowanych badań nie wykazano narażenia pszczół na tak szeroki zakres pestycydów. Uzyskane wyniki wskazują, że trzema głównymi substancjami najczęściej powodującymi zatrucia pszczół w Polsce są chloropiryfos, dimetoat i klotianidyna oraz że możliwy jest wzrost ich toksyczności poprzez synergizm z wykrytymi systemicznymi fungicydami.

Jako kryterium oceny wyników badań diagnostycznych w podejrzeniach zatruciu pszczół zastosowano współczynnik zagrożenia (HQ, ang. Hazard Quotient). Wartość HQ większa lub równa 50, obliczona jako iloraz stężenia pestycydów w pszczołach oraz odpowiadających im wartości LD_{50} , może służyć jako wartość graniczna potwierdzająca zatrucie pestycydami. Jest to dotychczas pierwsze tego typu kryterium.

Multi-residue method for the determination of pesticides in the diagnosis of honeybees poisoning

Summary

Pesticide poisoning of honeybees is a primary alarming signal of negative effects of plant protection products application. Monitoring of honeybee poisonings is an invaluable tool for a verification of the conditions of exposure and the occurrence of risk in the field, as well as the efficiency of risk mitigation measures. The aim of this study was to develop a multi-residue method for the determination of pesticides currently approved to use in Poland, as well as exposure assessment of honeybee colonies to pesticides and evaluation of related risks.

This study describes developed and validated method for the determination of 200 pesticides and pesticide metabolites in honeybee samples by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry. Exactly 195 compounds from the scope of the method are substances approved to use within EU as active substances of plant protection products or varroacides. Developed method was used to investigate honeybee poisoning incidents and to establish exposure of honeybees to multiple pesticides during monitoring program.

Study combines results of analysis of 417 samples of honeybees in total, including 74 samples of poisoned honeybees and 343 samples of live honeybees. Samples of poisoned honeybees contained as average four times more pesticide residues than

samples of live honeybees, which indicate dependence between the number of pesticides on which honeybees are exposed and the occurrence of poisoning. In total 81 different pesticides were detected in honeybees including: 34 insecticides, acaricides, varroacides and metabolites, 32 fungicides and 15 herbicides. Pesticides detected and determined in honeybees indicate 30 various modes of action. None of already published study did not indicate the exposure of honeybees to such a broad spectrum of pesticides. Obtained results indicate that chlorpyrifos, dimethoate and clothianidin are the three main substances most commonly being a cause of honeybees poisoning in Poland, and there is possibility to increase toxicity of these substances due to synergism with detected systemic fungicides.

Hazard quotient (HQ) was used as a parameter for the interpretation of the analytical results during honeybee poisoning diagnosis. HQ equal 50 or above, calculated by dividing directly concentration of pesticides in honeybees by the LD₅₀, could become a limit value that confirms pesticide poisoning. Such a criterion is the first till now.