

Pesticide residues in crops produced in north-western Poland

Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych wyprodukowanych w północno-zachodniej Polsce

Anna Nowacka, Bogusław Gnusowski, Stanisław Walorczyk, Dariusz Drożdżyński, Michał Raczkowski, Agnieszka Hołodyńska, Dorota Frąckowiak, Witold Swoboda

Summary

In 2011, 262 crop samples, originating from farms located in five voivodeships of north-western Poland, were tested for the presence of pesticide residues. Studies were conducted in framework of official control and included 23 products and 230 compounds. Several multi-residue methods based on gas chromatography and high performance liquid chromatography (GC-ECD/NPD, GC-MS/MS, HPLC-UV/PDA, LC-MS/MS) and one single-residue method based on spectrophotometric analysis were used for determination of pesticide residues. Totally, 26 compounds were detected in 29.0% of analysed samples. Exceedances of maximum residue levels (MRLs) were found in 0.4% of analysed samples, while the use of unapproved plant protection products in 4.2% of the samples. Pesticide residues were found mostly in samples of apples (84.6%), carrots (56.0%) and potatoes (50.0%). The frequency of their occurrence in the samples taken from individual voivodeships has differed from the average for the entire study area and ranged from 15.9–39.6%, and was the highest in food products from Kujawsko-pomorskie Voivodeship, while the lowest from Wielkopolskie Voivodeship.

Key words: pesticide residues, fruit, vegetables, cereals, north-western Poland

Streszczenie

W 2011 roku zbadano 262 próbki płodów rolnych pod kątem obecności pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.), pochodzące z gospodarstw rolnych zlokalizowanych w pięciu województwach północno-zachodniej Polski. Badania miały charakter urzędowy i obejmowały 23 produkty i 230 związki. W badaniach stosowano kilka wielopozostałościowych metod analitycznych, opartych na analizie instrumentalnej z wykorzystaniem chromatografii gazowej i wysokosprawnej cieczowej (GC-ECD/NPD, GC-MS/MS, HPLC-UV/PDA, LC-MS/MS) oraz metodę pojedynczą bazującą na analizie spektrofotometrycznej. Wykryto pozostałości 26 związków w 29,0% badanych próbek. Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) ś.o.r. stwierdzono w 0,4% próbek, a stosowanie niedozwolonych środków w 4,2% próbek. Pozostałości występowały głównie w próbkach jabłek (84,6%), marchwi (56,0%) i ziemniaków (50,0%). Częstość ich występowania w produktach rolnych w poszczególnych województwach różniła się od średniej dla całego badanego obszaru o kilka, a nawet kilkanaście procent i mieściła się w zakresie 15,9–39,6%. Była ona najwyższa w województwie kujawsko-pomorskim, a najniższa w województwie wielkopolskim.

Słowa kluczowe: pozostałości pestycydów, płody rolne, północno-zachodnia Polska

Institut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin
Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań
a.nowacka@iorpi.b.poznan.pl

Wstęp / Introduction

Celem badań była ocena stopnia skażenia płodów rolnych pozostałościami środków ochrony roślin (ś.o.r.), na etapie produkcji pierwotnej, pochodzących z pięciu województw Polski północno-zachodniej oraz sprawdzenie czy spełniają one wymagania prawa żywnościowego w zakresie pozostałości ś.o.r. Badania wykonano w 2011 roku, w ramach urzędowej kontroli prowadzonej przez Państwową Inspekcję Ochrony Roślin i Nasiennictwa (PIORiN). Obejmowały one 23 rodzaje płodów rolnych i 230 związków. Zdecydowaną przewagę analizowanych próbek (84,0%) stanowiły próbki warzyw korzeniowych, bulwiastych, kapustnych oraz zbóż.

Ocenę wyników badań przeprowadzono w oparciu o zapisy ustawy o ochronie roślin (Ustawa 2008), rozporządzenia w sprawie wykazu substancji aktywnych, których stosowanie w ś.o.r. jest zabronione (Rozporządzenie 2010) oraz rozporządzenia dotyczącego najwyższych dopuszczalnych pozostałości pestycydów w żywności i paszach (Rozporządzenie 2005). Informacje o przekroczeniu dopuszczalnych poziomów pozostałości i/lub zastosowaniu niedopuszczonych ś.o.r. przekazywano PIORiN, sporządzającej na tej podstawie, zgodnie z wymaganiami Ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Ustawa 2010), powiadomienia w ramach systemu wczesnego ostrzegania o niebezpiecznej żywności i paszach (RASFF – Rapid Alert System for Food and Feed), pozwalających na zastosowanie sankcji wobec producentów naruszających prawo.

Materiały i metody / Materials and methods

Do badań pobrano 262 próbki 23 produktów rolnych, w tym próbki: 2 gatunków owoców, 11 gatunków warzyw, 6 gatunków zbóż oraz mieszanek zbożowych, nasion rzepaku i kminku, a także buraka cukrowego. Próbki pochodziły z gospodarstw rolnych zlokalizowanych na obszarze pięciu województw: kujawsko-pomorskiego, lubuskiego, pomorskiego, wielkopolskiego i zachodnio-pomorskiego. Ponad połowę z nich, 56,1%, stanowiły warzywa, 35,5% zboża, tylko 5,3% owoce i zaledwie 3,1%

trzy wyżej wymienione produkty. Zarówno asortyment, jak i liczba pobranych próbek w poszczególnych województwach były zróżnicowane (tab. 1). Najwięcej próbek pochodziło z województwa wielkopolskiego (33,6%), najmniej z pomorskiego (12,6%), zaś z województwa zachodnio-pomorskiego – 20,2%, kujawsko-pomorskiego – 18,7%, lubuskiego – 14,9%. Warzywa stanowiły znaczący odsetek badanych próbek w województwie lubuskim (82,1%), niższy w pozostałych województwach (40,9–60,6%). Połowa próbek ziarna zbóż (50,5%) pochodziła z upraw w województwie wielkopolskim. Sposób pobierania próbek był zgodny z ustalonym dla produktów badanych na zawartość pestycydów (Rozporządzenie 2007), a za ich pobieranie byli odpowiedzialni pracownicy PIORiN. Badania zostały wykonane w Zakładzie Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego (IOR – PIB).

Program badań obejmował oznaczanie pozostałości 230 związków, stanowiących substancje aktywne ś.o.r. i produkty ich rozpadu. W badaniach zastosowano kilka metod wielopozostałościowych, bazujących na wyizolowaniu pozostałości rozpuszczalnikiem organicznym i usunięciu niepożądanych, koekstrahujących się substancji przy wykorzystaniu podziału ciecz/ciecz, ekstrakcji do fazy stałej (SPE – Solid Phase Extraction) i dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (dSPE – dispersive Solid Phase Extraction). Oznaczenia ilościowe wykonano za pomocą chromatografów gazowych i wysokosprawnych cieczowych wyposażonych w detektory selektywne (GC-ECD/NPD, HPLC-UV/PDA) oraz chromatografu gazowego i cieczowego z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS, LC-MS/MS). Pozostałości ditiokarbaminianów oznaczono, w postaci CS₂, metodą pojedynczą opartą na analizie spektrofotometrycznej (Chmiel 1979). Wyniki badań potwierdzono zgodnie z unijnymi wytycznymi dla urzędowych badań pozostałości pestycydów w żywności i paszach, a zinterpretowano stosując domyślną (50%) niepewność rozszerzoną, obowiązującą w urzędowych badaniach pozostałości pestycydów w krajach Unii Europejskiej (Method 2009). Umiejętności analityczne laboratorium badawczego zostały potwierdzone w kilku

Tabela 1. Badane grupy produktów w poszczególnych województwach
Table 1. Analysed product groups in individual voivodeships

Grupa produktów Products groups	Województwo – Voivodeship				
	kujawsko-pomorskie	lubuskie	pomorskie	wielkopolskie	zachodnio-pomorskie
	liczba badanych próbek – number of analysed samples				
Owoce – Fruit	5	4	1	3	1
Warzywa – Vegetables	27	32	20	36	32
Nasiona oleiste – Oilseeds	0	1	1	1	1
Zboża – Cereals	15	1	11	47	19
Przyprawy – Spices	1	0	0	0	0
Rośliny cukrodajne – Sugar plants	1	1	0	1	0
Ogółem – Total	49	39	33	88	53

Tabela 2. Najczęstsze kombinacje związków/produkt (częstość występowania > 10%; liczba zbadanych próbek \geq 10)
Table 2. Most frequent compound/product combinations (frequency occurrence > 10%; number of samples tested \geq 10)

Związek Compound	Produkt Product	Liczba badanych próbek	Procent próbek z pozostałościami ś.o.r. Percentage of samples with pesticide residues	Zakres stężeń Concentration range [mg/kg]	NDP* MRL [mg/kg]
Dithiocarbamates	ziemniaki – potatoes	54	46,3	0,03–0,06	0,3
Pirimicarb	jabłka – apples	13	38,5	0,01–0,15	2
Chlorpyrifos	marchew – carrots	25	32,0	0,01–0,14	0,1
Carbendazim	jabłka – apples	13	23,1	0,03–0,06	0,2
Pyrimethanil	jabłka – apples	13	23,1	0,005–0,07	5
Azoxystrobin	marchew – carrots	25	16,0	0,02–0,11	1
Captan	jabłka – apples	13	15,4	0,12–0,26	3
Cyprodinil	jabłka – apples	13	15,4	0,02–0,125	1
DDT	marchew – carrots	25	12,0	0,01–0,03	0,05
Linuron	marchew – carrots	25	12,0	0,04–0,09	0,2
Tebuconazole	pszenica – wheat	26	11,5	0,01–0,04	0,2

*Najwyższy Dopuszczalny Poziom pozostałości – Maximum Residue Level

międzynarodowych badaniach biegłości (EUPts¹ i FAPAS²), a ponadto wykonawstwo badań było regularnie sprawdzane zgodnie z procedurami wewnętrznej kontroli jakości (Norma 2005; Method 2009).

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Ogółem wykryto 106 pozostałości ś.o.r. w 14 produktach (rys. 1), a wśród nich dominowały pozostałości związków grzybobójczych (64,2%). W 76 badanych próbkach (29,0%) wykryto 26 związków, przy czym przeważający ich odsetek zawierał pozostałości jednego związku (22,5%). Pozostałości ś.o.r. były obecne przede wszystkim w próbkach owoców (78,6%), rzadziej zaś warzyw (36,1%), roślin cukrodajnych (33,3%), nasion oleistych (25,0%) i zbóż (9,7%). W jabłkach, marchwi i ziemniakach występowały one najczęściej (\geq 50% próbek). Pośród wykrytych związków znalazło się najwięcej – 16 fungicydów: azoksystrobina, boskalid, chlorotalonil, cyprodinil, ditiokarbaminiany, epoksykonazol, flusilazol, kaptan, karbendazym, pikoksystrobina, prochloraz, propikonazol, pirymetanal, tebukonazol, tetrakonazol i trifloksystrobina. Stwierdzono także pozostałości 7 insektycydów – acetamiprydu, chloropiryfosu, DDT, diflubenzuronu, pirymikarbu, pirymifosu metylowego i propargitu oraz 3 herbicydów – linuronu, pendimetaliny i trifluraliny. Pozostałości ditiokarbaminianów w ziemniakach, pirymikarbu w jabłkach i chloropiryfosu w marchwi były najpowszechniejsze. Częstotliwość wykrywania pozostałości we wszystkich badanych

produktach przedstawia rysunek 1., często występujące kombinacje związków/produkt zawiera tabela 2.

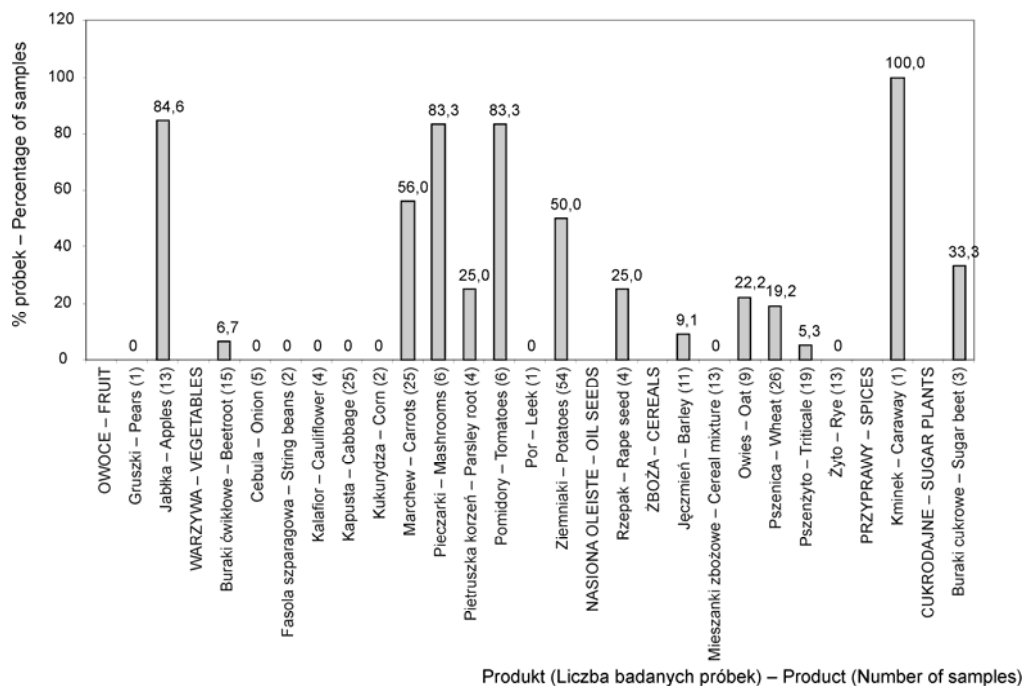
Badania wykazały dwójakiego rodzaju naruszenia związane ze stosowaniem ś.o.r. (rys. 2). Przeważały przewinienia producentów polegające na zastosowaniu środka na innej roślinie uprawnej niż zastrzeżona w jego etykiecie (9 przypadków) lub wycofanego z obrotu (2 przypadki). Ogółem w 11 próbkach z 6 upraw, czyli w 4,2%, wykryto pozostałości substancji aktywnych niedozwolonych do ich ochrony, w tym: w 4 próbkach marchwi trzech – pikoksystrobiny, propikonazolu, trifluraliny, w próbce buraków éwikłowych – tetrakonazolu, w próbce korzenia pietruszki – azoksystrobiny, w próbce pieczarek i kminku – chloropiryfosu, w trzech próbkach jabłek – karbendazymu. Procent przekroczeń najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) był znikomy (0,4%), albowiem tylko jedna próbka, ziarna rzepaku, zawierała za wysokie stężenie pirymifosu metylowego.

Odsetek badanych próbek z pozostałościami ś.o.r. w poszczególnych województwach różnił się od średniego dla całego badanego obszaru o kilka, a nawet kilkanaście procent i mieścił się w zakresie 15,9–39,6% (rys. 2). Był on wyższy w województwach: kujawsko-pomorskim, lubuskim, pomorskim i zachodnio-pomorskim, a dużo niższy w wielkopolskim, co wynikało m.in. z faktu, iż przeważający procent próbek z tego województwa stanowiły zboża (53,4%), nieznacznie skażone pozostałościami. Większość przypadków, 7 na 11, stosowania środków niedopuszczonych do ochrony upraw zaobserwowano w województwie kujawsko-pomorskim, co złożyło się na wysoki odsetek w ramach województwa (14,3%), znacznie odbiegający od średniego w całym rejonie, jak i w kraju (Nowacka i wsp. 2010, 2011). W trzech innych województwach stwierdzono ich mniej (maksymalnie 5,4%), żadnego zaś w wielkopolskim. Jedyne, wspomniane wyżej,

¹ EURL-Proficiency Test-FV-13, 2011. Pesticide Residues in Mandarin Homogenate.

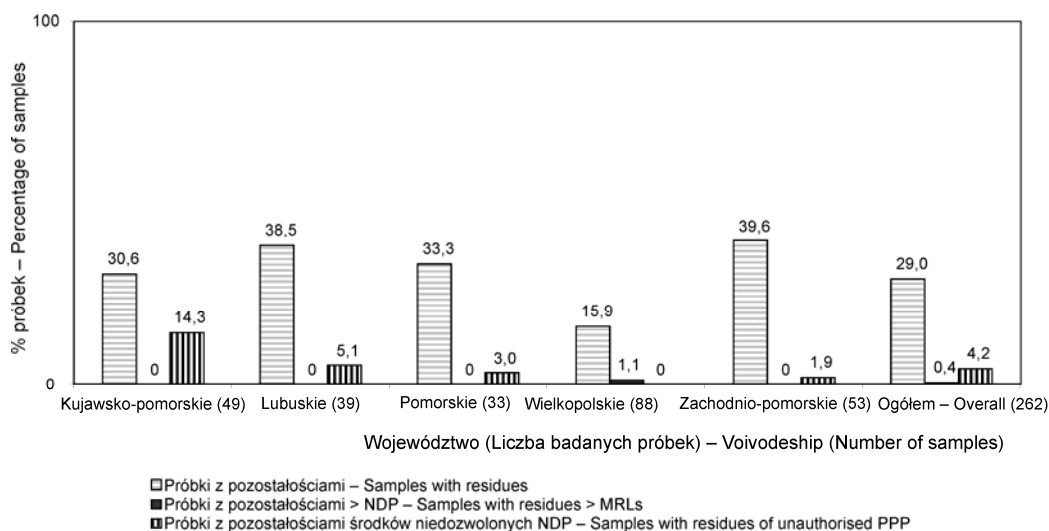
EU Proficiency Tests. EUPT-C5/SRM6, 2011. Pesticide Residues in Rice Flour using Multi- and Single Residue Methods.

² FAPAS – The Food Analysis Performance Assessment Scheme, FERA, York, UK. Proficiency Test 19126. Pesticide Residues in Cherry Purée.



Rys. 1. Częstość występowania pozostałości ś.o.r. w poszczególnych produktach

Fig. 1. Frequency of pesticide residues occurrence in individual products



Rys. 2. Pozostałości ś.o.r. w poszczególnych województwach

Fig. 2. Pesticide residues in individual voivodeships

naruszenie przepisów w zakresie NDP, zanotowano w województwie wielkopolskim, ale miało ono niewielki wymiar w skali województwa (rys. 2).

Zanieczyszczenie płodów rolnych pozostałościami ś.o.r. z północno-zachodniej Polski w 2011 roku kształtowało się na nieco wyższym poziomie niż ogólnokrajowe w latach 2009–2010 (Nowacka i wsp. 2010, 2011). Z drugiej strony produkty rolne pochodzące z tego rejonu w porównaniu z wyprodukowanymi na wschodzie kraju, w latach 2009–2010, rzadziej zawierały pozostałości ś.o.r., przy czym, co najbardziej istotne, mniejszy odsetek próbek zawierał pozostałości wyższe od dopuszczalnych (Słowik-Borowiec i wsp. 2010, 2011; Łozowicka i wsp. 2011). Udział naruszeń polegających na stosowaniu środków

niedopuszczonych do stosowania był wyższy niż stwierdzony w ostatnich pięciu latach w Polsce (Nowacka i wsp. 2007, 2008, 2009, 2010, 2011). Większość z nich wiązała się z uprawami warzyw korzeniowych, głównie marchwi i skupiała się w jednym województwie. Płody rolne z województwa wielkopolskiego były najmniej skażone na tle ogólnopolskim (Nowacka i wsp. 2010, 2011), Polski wschodniej (Słowik-Borowiec i wsp. 2010, 2011; Łozowicka i wsp. 2011) czy też województwa dolnośląskiego (Szala i Kuźmenko 2011).

Wyniki badań świadczą o tym, że generalnie producenci rolni z tego rejonu kraju stosowali ś.o.r. właściwie, ale równocześnie wskazują na konieczność ciągłego monitorowania prawidłowości ich stosowania. Naruszenia

prawa z reguły wynikały z aplikowania środków niedozwolonych, lecz stanowiły zjawisko marginalne, aczkolwiek w województwie kujawsko-pomorskim miały one poważniejszy wymiar. Od oceny substancji aktywnych ś.o.r. w Unii Europejskiej (UE), mającego na celu wyeliminowanie tych, które mogły mieć ujemny wpływ na zdrowie ludzi lub środowisko, minęło zaledwie kilka lat, a zatem należy spodziewać się, że z czasem producenci będą jeszcze bardziej świadomi zachodzących zmian w ochronie roślin i konsekwencji niestosowania się do obowiązujących przepisów.

Wnioski / Conclusions

1. Pozostałości ś.o.r. znajdowano w większym odsetku próbek pochodzących z Polski północno-zachodniej

w porównaniu do próbek z terenu całej Polski. Może to świadczyć, że rolnictwo w Polsce północno-zachodniej jest bardziej intensywne.

2. Częstość występowania pozostałości ś.o.r. w płodach rolnych oraz nieprawidłowości w stosowaniu środków były różnicowane w poszczególnych województwach Polski północno-zachodniej.
3. Producenci rolni z województwa wielkopolskiego należeli do najbardziej przestrzegających prawa, natomiast z województwa kujawsko-pomorskiego do najczęściej je łamiących.
4. Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości stanowiły marginalne zjawisko, natomiast naruszenia związane ze stosowaniem niedozwolonych ś.o.r. były częstsze i skoncentrowane w jednym województwie.

Literatura / References

- Chmiel Z. 1979. Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chemia Anal.* 24: 505–511.
- Łozowicka B., Hrynko I., Jankowska M., Rutkowska E., Kaczyński P., Janowicz T. 2011. System wczesnego ostrzegania o niebezpiecznej żywności i paszach (RASFF) w odniesieniu do pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych północno-wschodniej Polski. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 51 (2): 990–995.
- Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2009. Document No. SANCO/10684/2009. Supersedes Document No. SANCO/3131/2007, 55 pp.
- Norma PN-EN ISO/IEC 17025. 2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Morzycka B., Łozowicka B., Kaczyński P., Sadło S., Rupa J., Rogozińska K., Szpyrka E., Kuźmenko A. 2007. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2006). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 47 (4): 79–90.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Sadło S., Rupa J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A. 2008. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2007). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 48 (4): 1220–1234.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska B., Ziółkowski B., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Łozowicka B., Kaczyński K., Rutkowska E., Szpyrka E., Rupa J., Rogozińska K., Machowska A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J., Sadło S. 2009. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2008). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 49 (4): 1903–1917.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska B., Ziółkowski B., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński K., Rutkowska E., Jankowska M., Szpyrka E., Rupa J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J. 2010. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2009). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 50 (4): 1947–1962.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński K., Rutkowska E., Jankowska M., Hrynko I., Szpyrka E., Rupa J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J. 2011. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2010). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 51 (4): 1723–1738.
- Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG. 2005. *Dz. U. L* 70 z 16.03.2005, str. 1.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. w sprawie pobierania próbek żywności w celu oznaczania poziomów pozostałości pestycydów. 2007. *Dz. U.* nr 207, poz. 1502, 2007.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie wykazu substancji aktywnych, których stosowanie w środkach ochrony roślin jest zabronione. 2010. *Dz. U.* 235, poz. 1547, 2010 z późn. zm.
- Słowik-Borowiec M., Kurdziel A., Rupa J., Rogozińska K., Szpyrka E. 2010. Kontrola poziomów pozostałości środków ochrony roślin w owocach i warzywach z terenu południowo-wschodniej Polski w roku 2009. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 50 (4): 1980–1986.
- Słowik-Borowiec M., Szpyrka E., Kurdziel A., Grzegorzak M., Rupa J., Rogozińska K. 2011. Kontrola poziomów pozostałości środków ochrony roślin w owocach i warzywach z terenu południowo-wschodniej Polski. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 51 (2): 740–746.
- Szala J., Kuźmenko A. 2011. Kontrola poziomów pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych na terenie województwa dolnośląskiego w roku 2010. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 51 (2): 747–751.
- Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin. 2008. *Dz. U.* nr 133, poz. 849, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. 2010. *Dz. U.* nr 136, poz. 914, z późn. zm.