

Received: 29.11.2022 / Accepted: 19.12.2022

ARTYKUŁ ORYGINALNY

## Występowanie pozostałości środków ochrony roślin w owocach – wyniki badań kontroli urzędowej (2021)

### Occurrence of pesticide residues in fruit – results of official control (2021)

Bożena Łozowicka\*<sup>ORCID</sup>, Piotr Kaczyński<sup>ORCID</sup>, Ewa Rutkowska<sup>ORCID</sup>, Magdalena Jankowska<sup>ORCID</sup>, Izabela Hrynko<sup>ORCID</sup>, Aleksandra Pietraszko<sup>ORCID</sup>, Justyna Śniadach, Marta Czerwińska, Rafał Wiśniewski, Rafał Konecki<sup>ORCID</sup>

#### Streszczenie

Celem pracy była wielowymiarowa analiza występowania pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.) w próbkach owoców (87) w ramach kontroli urzędowej (68, WIORiN) oraz kontroli wzajemnej zgodności (19, ARiMR). Dokonano oceny częstotliwości detekcji grup chemicznych i indywidualnych substancji czynnych (s.cz.), poziomu stężeń i szacowania wielkości przekroczeń dopuszczalnych norm (NDP) oraz diagnozowania próbek wielopozostałościowych. Celem praktycznym była ocena zgodności stosowania ś.o.r. zgodnie z aktualnymi przepisami. W 45% próbek (WIORiN) i 9% (ARiMR) stwierdzono obecność s.cz. ś.o.r. Przekroczenia NDP odnotowano w 1% próbek. Owoce z niezalecaną substancją czynną stanowiły 5% próbek. Spośród 516 oznaczanych związków wykryto 26, głównie fungicydów. Najwyższy poziom odnotowano dla boskalidu (1,6 mg/kg) w borówkach. Pozostałości ś.o.r. najczęściej wykrywano w truskawkach (18%). Najwięcej związków wykryto w czereśni, w której oznaczono dziewięć s.cz. Odnotowano obecność próbek wielopozostałościowych (44%), spośród których najliczniejszą grupę stanowiły próbki z dwoma pozostałościami (11%). Badania dostarczają dowodów, jak ważne jest kontrolowanie ś.o.r. w owocach, które wymagają częstego stosowania chemicznych ś.o.r. ze względu na atak ze strony agrofagów, w celu zagwarantowania jakości i bezpieczeństwa żywności.

**Słowa kluczowe:** pozostałości środków ochrony roślin, owoce, najwyższe dopuszczalne poziomy, przekroczenia NDP, substancje niedozwolone, monitoring

#### Abstract

The aim of the study was a multidimensional analysis of the occurrence of pesticide residues in fruit samples (87) within the framework of official control (68, WIORiN) and cross-compliance control (19, ARiMR). There was an assessment of the frequency of detection of chemical groups and individual active substances (a.s.), the level of concentrations and estimation of the magnitude of exceedances of permissible standards (MRLs), as well as diagnosis of multi-residue samples. The practical purpose of the studies conducted was to assess compliance by producers with the regulations for the application of the pesticide residues. In 45% (WIORiN) and 9% (ARiMR) of the samples, residues of pesticides were found. MRL exceedances were recorded in 1% of the samples tested. Samples with a non-recommended a.s. accounted for 5% of samples. Of the 516 labeled pesticides, 26 a.s. were detected, mainly fungicides. The highest level was recorded for boscalid (1.6 mg/kg) in the blueberry sample. Residues of pesticides were most often detected in strawberries (18%). The highest number of compounds was detected in cherries, where nine a.s. were determined. The presence of multi-residue samples was noted (44%), of which samples with two residues were the most numerous (11%). The results obtained from the study show the importance of controlling residues of pesticides in fruits, which require frequent use of chemical pesticides due to attack from agrophages, in order to guarantee food quality and safety.

**Key words:** pesticide residues, fruit, maximum residue levels, MRL exceedances, non-recommended substances, monitoring

## Wstęp / Introduction

Owoce są spożywane na całym świecie, a ich światowa produkcja według Organizacji Narodów Zjednoczonych (UN) do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) wynosi około 700 milionów ton rocznie. Ze względu na dużą zawartość witamin, minerałów, lipidów, węglowodanów, antyoksydantów i innych ważnych składników odżywczych (Slavin i Lloyd 2012) Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zaleca spożycie pięciu porcji dziennie o wadze całkowitej około 400 g ([www.fao.org/3/cb2395en/online/src/html/fruit-and-vegetables.html](http://www.fao.org/3/cb2395en/online/src/html/fruit-and-vegetables.html)). Wysoka konsumpcja produktów zapobiega niedoborowi witamin i zapadalności na nowotwory, chorobom układu krążenia i otyłości (Wallace i wsp. 2020). Jednakże oprócz prozdrowotnych właściwości owoce mogą stanowić potencjalne źródło substancji szkodliwych. Plantacje owocowe atakowane są przez agrofagi w trakcie produkcji oraz ich przechowywania, co prowadzi do uszkodzeń, a w następstwie do obniżenia jakości i ilości zbiorów. Do najgroźniejszych chorób drzew i krzewów owocowych należy: mączniak prawdziwy (*Uncinula necator*) i rzekomy (*Plasmopara viticola*), brunatna zgnilizna drzew pestkowych (*Monilinia laxa*), parch jabłoni (*Venturia inaequalis*), szara pleśń (*Botrytis cinerea*) czy antraknoza (*Elsinoe ampelina*). Pośród szkodników najgroźniejszymi są przędziorki (*Eriophyes vitis*), zwójki (Tortricidae), kwieciek malinowiec (*Anthonomus rubi*), muszka plamoskrzydła (*Drosophila suzuki*), przyszczarki (Cecidomyiidae) oraz mszyce (Aphidoidea). Stosowanie środków ochrony roślin (ś.o.r.) przeciwko patogenom grzybowym i szkodnikom stanowi ważną metodę ochrony roślin przed chorobami i szkodnikami. Metoda chemiczna jest nadal powszechnie stosowana ze względu na szybki efekt i niższą pracochłonność niż inne metody ochrony. W Polsce do ochrony owoców zarejestrowanych jest ponad 550 ś.o.r., zawierających około 110 substancji czynnych (s.cz.) ([www.gov.pl/web/rolnictwo/wyszukiwarka-srodkow-ochrony-roslin](http://www.gov.pl/web/rolnictwo/wyszukiwarka-srodkow-ochrony-roslin)). Związki te należą do różnych grup chemicznych o zróżnicowanych mechanizmach działania oraz właściwościach fizykochemicznych, m.in. tj. trwałość, mobilność w środowisku, polarność, rozpuszczalność w wodzie/substancjach organicznych, czy toksyczność (PPDB 2022). Ze względu na różne właściwości oraz dużą częstotliwość stosowania mogą mieć znaczący wpływ na zdrowie człowieka, nawet przy bardzo niskich stężeniach. Również, przez możliwość wystąpienia pozostałości ś.o.r. powyżej dopuszczalnych limitów, będących konsekwencją aplikacji chemicznych preparatów, niezbędne jest zapewnienie właściwej ochrony zdrowia ludzi i zwierząt poprzez prowadzenie kontroli urzędowej obecności tych związków. Ze względu na sposób konsumpcji owoców w stanie surowym i znaczny udział w diecie różnych populacji oraz intensywną ochronę, asortymenty te powinny zajmować szczególną pozycję w programach monitoringu. Ponadto

mogą one zawierać wyższy poziom pozostałości ś.o.r. w porównaniu do innych grup żywności pochodzenia roślinnego (Li i wsp. 2018). Szeroko zakrojone badania realizowane są przez dwie inspekcje: Państwową Inspekcję Ochrony Roślin i Nasiennictwa (PIORiN) oraz Agencję Modernizacji i Restrukturyzacji Rolnictwa (ARiMR) w ramach umowy z Ministerstwem Rolnictwa i Rozwoju Wsi (MRiRW). Badania pozwalają na identyfikację zagrożeń związanych ze stosowaniem ś.o.r. na etapie produkcji pierwotnej, takich jak przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) (Rozporządzenie 2005) oraz przypadków nielegalnego stosowania preparatów.

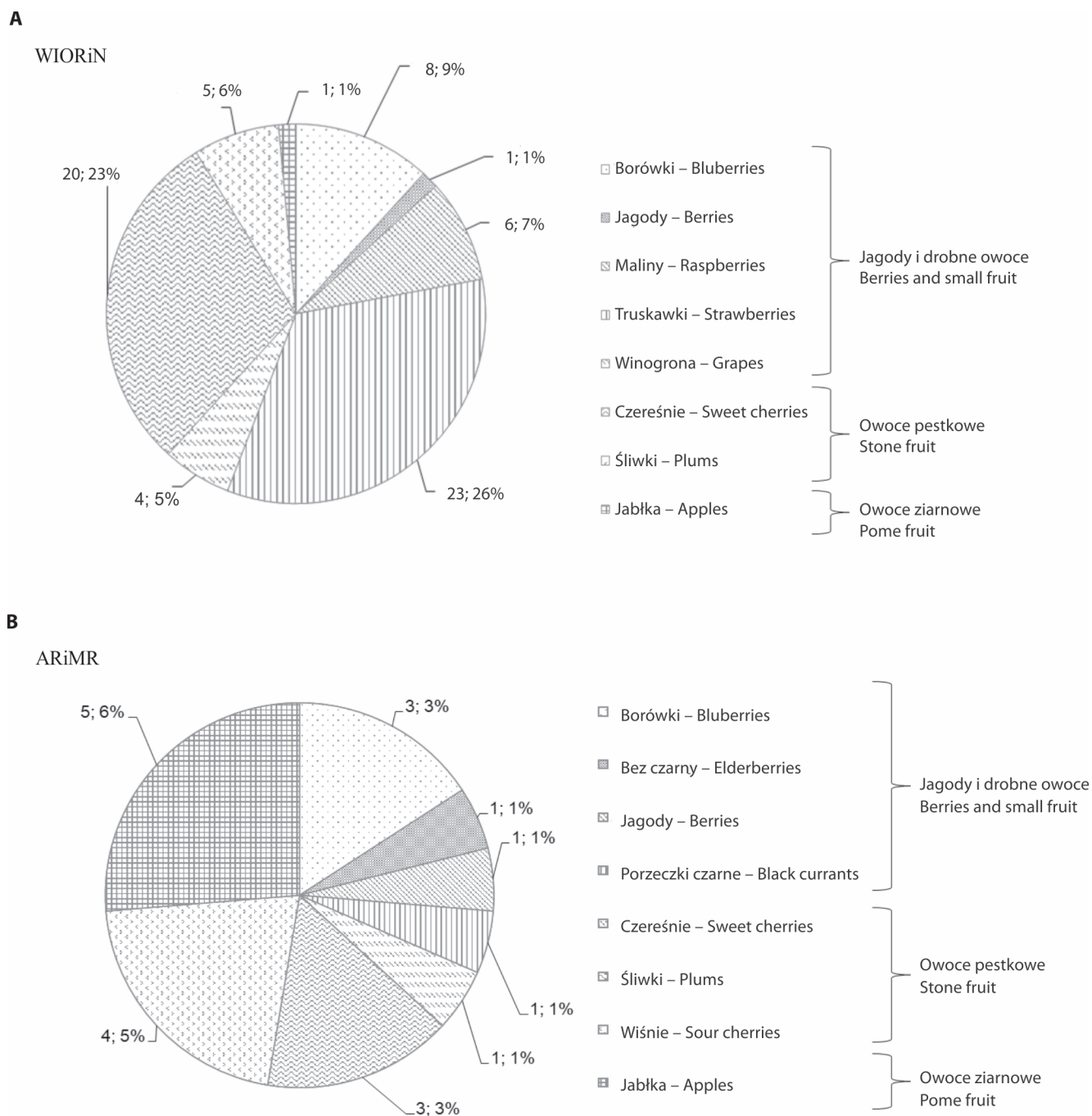
Celem pracy była wielowymiarowa analiza oceny występowania pozostałości ś.o.r. w trzech grupach owoców: jagodowych, pestkowych oraz ziarnkowych pochodzących z kontroli urzędowej. W pracy dokonano oceny częstotliwości detekcji grup chemicznych i indywidualnych s.cz., poziomu stężeń i szacowania wielkości przekroczeń dopuszczalnych norm oraz diagnozowania próbek wielopozostałościowych. Celem praktycznym prowadzonych badań była ocena zgodności stosowania ś.o.r. z obowiązującymi przepisami, w szczególności z etykietą ś.o.r. Wyniki badań analitycznych przekazane WIORiN i ARiMR umożliwiły podjęcie przez inspekcje odpowiednich działań administracyjnych.

## Materiały i metody / Materials and methods

Materiał do badań stanowiły trzy grupy owoców: 1) jagody i drobne owoce – 48 próbek, 2) owoce pestkowe – 33 próbki, 3) owoce ziarnkowe – 6 próbek (rys. 1). Probki dostarczone przez inspektorów Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Roślin i Nasiennictwa oraz Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa pochodziły z 16 województw (68 – WIORiN oraz 19 – ARiMR).

Badaniami analitycznymi objęto 516 s.cz. ś.o.r. i ich metabolitów oraz produktów rozkładu, należące do pięciu grup biologicznych: akarycydy (11 s.cz.), fungicydy (130 s.cz.), herbicydy (148 s.cz.), insektycydy (220 s.cz.), regulatory wzrostu (4) oraz inne (3) (tab. 1).

Do badań analitycznych zawartości pozostałości ś.o.r. zastosowano własne zoptymalizowane, zwalidowane i akredytowane wielopozostałościowe metody analityczne, oparte na metodzie QuEChERS (ang. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) (Łozowicka i wsp. 2021b). Jakościowe i ilościowe oznaczenia wykonano technikami chromatografii gazowej oraz cieczowej z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS, LC-MS/MS) i detektorami selektywnych EC (wychwyty elektronów) i NP (azotowo-fosforowy) (Kaczyński i wsp. 2021; Rutkowska i wsp. 2022). Pozostałości ditiokarbaminianów, wyrażone jako CS<sub>2</sub> oznaczano spektrofotometrycznie (Chmiel 1979; Łozowicka i wsp. 2016) (rys. 2).



**Rys. 1.** Kontrolowane grupy owoców pochodzących z kontroli Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Roślin i Nasiennictwa (WIORiN) oraz Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa (ARiMR)

**Fig. 1.** Controlled fruit groups from Voivodeship Inspectorates of Plant Health and Seed Inspection and Agency for Restructuring and Modernisation of Agriculture inspections

Akredytacja metod badawczych została przeprowadzona zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 przez Polskie Centrum Akredytacji (Norma 2018-02). Procedury analityczne spełniają unijne wymagania walidacji metod oraz kontroli jakości w analizie żywności zgodnie z obowiązującym przewodnikiem SANTE (SANTE 2019).

Poprawność metody jest potwierdzona poprzez systematyczny udział w międzynarodowych badaniach biegłości (PT – Proficiency Test): (i) European Commission's Proficiency Test on Pesticide Residues in Fruit and Vegetables oraz (ii) Residues of Pesticides Requiring Single Residue Methods organizowanych przez Laboratoria Referencyjne Unii Europejskiej.

**Tabela 1.** Oznaczone substancje czynne środków ochrony roślin**Table 1.** Determined active substances of PPPs

Akarycydy (11)	benzoksymat <sup>2</sup> , bromopropylat <sup>1</sup> , chlofentezyna <sup>2</sup> , chlorfenson <sup>1</sup> , dikofol <sup>1</sup> , etoksazol <sup>1,2</sup> , heksytiazoks <sup>1,2</sup> , propargit <sup>1,2</sup> , tebufenpyrad <sup>1,2</sup> , tetradifon <sup>1</sup> , tlenek fenbutacynny <sup>2</sup>
Acaricides (11)	benzoximate <sup>2</sup> , bromopropylate <sup>1</sup> , chlorfenson <sup>1</sup> , clofentezine <sup>2</sup> , dicofol <sup>1</sup> , etoxazole <sup>1,2</sup> , fenbutatin oxide <sup>2</sup> , hexythiazox <sup>1,2</sup> , propargite <sup>1,2</sup> , tebufenpyrad <sup>1,2</sup> , tetradifon <sup>1</sup>
Insektocydy (220)	3-hydroksykarbofuran <sup>1</sup> , acefat <sup>1,2</sup> , acetamipryd <sup>1,2</sup> , akrynatoryna <sup>1</sup> , aldikarb <sup>2</sup> , aldikarbu sulfon <sup>2</sup> , aldikarbu sulfotlenek <sup>2</sup> , aldryna <sup>1</sup> , alfa-cypermetyryna <sup>1</sup> , alletryna <sup>2</sup> , aminokarb <sup>2</sup> , amitraz <sup>1</sup> , awermektyna B1a <sup>2</sup> , awermektyna B1b <sup>2</sup> , azadyrachtyna <sup>2</sup> , azametifos <sup>2</sup> , azynofos etylowy <sup>1</sup> , azynofos metylowy <sup>1</sup> , bendiokarb <sup>2</sup> , benfurakarb <sup>1,2</sup> , beta-cyflutryna <sup>1</sup> , bifenazat <sup>1,2</sup> , bifentryna <sup>1</sup> , bromofos etylowy <sup>1</sup> , bromofos metylowy <sup>1</sup> , buprofezyna <sup>1,2</sup> , butokarboksym <sup>2</sup> , butokarboksymu sulfotlenek <sup>2</sup> , BYI08330-enol <sup>2</sup> , BYI08330-enol-glukozyd <sup>2</sup> , BYI08330-ketohydroksy <sup>2</sup> , BYI08330-monohydroksy <sup>2</sup> , chinalfos <sup>1</sup> , chlorantraniliprol <sup>1,2</sup> , chlordan cis <sup>1</sup> , chlordan trans <sup>1</sup> , chlorfenapyr <sup>1</sup> , chlorfenwinfos <sup>1</sup> , chlorfluazuron <sup>2</sup> , chlorobenzylat <sup>1</sup> , chloropiryfos <sup>1</sup> , chloropiryfos metylowy <sup>1</sup> , chlotianidyna <sup>2</sup> , chromafenozyd <sup>2</sup> , cyfenotryna <sup>1,3</sup> , cyflutryna <sup>1</sup> , cyjanotraniliprol <sup>2</sup> , cypermetyryna <sup>1</sup> , dazomet <sup>2</sup> , DDT (suma op <sup>+</sup> -DDT <sup>1</sup> , pp <sup>-</sup> -DDD <sup>1</sup> , pp <sup>-</sup> -DDE <sup>1</sup> , pp <sup>-</sup> -DDT <sup>1</sup> ), DEET <sup>1</sup> , deltametryna <sup>1</sup> , demeton-S <sup>2</sup> , demeton-S-metylowy <sup>2</sup> , demeton-S-metylosulfonowy <sup>2</sup> , diafentiuron <sup>2</sup> , diazynon <sup>1</sup> , dichlorfos <sup>1</sup> , dieldryna <sup>1</sup> , diflubenzuron <sup>2</sup> , dikrotofos <sup>1,2</sup> , dimetoat <sup>1,2</sup> , dinotefuran <sup>2</sup> , dioksakarb <sup>2</sup> , disulfoton <sup>2</sup> , disulfoton sulfon <sup>2</sup> , doramektyna <sup>2</sup> , emamektyna B1a <sup>2</sup> , emamektyna B1b <sup>2</sup> , endosulfan-alfa <sup>1</sup> , endosulfan-beta <sup>1</sup> , endosulfan-siaraczan <sup>1</sup> , endryna <sup>1</sup> , EPN <sup>1,2</sup> , eprinometyna B1a <sup>2</sup> , esfenwalerat/fenwalerat <sup>1</sup> , etiofenkarb <sup>2</sup> , etiofenkarbu sulfon <sup>2</sup> , etiofenkarbu sulfotlenek <sup>2</sup> , etion <sup>1</sup> , etoprofos <sup>1,2</sup> , etofenproks <sup>1,2</sup> , etyprol <sup>2</sup> , fenamifos <sup>1,2</sup> , fenamifos sulfon <sup>2</sup> , fenamifos sulfotlenek <sup>2</sup> , fenazachina <sup>1,2</sup> , fenchlorfos <sup>1,2</sup> , fenitrotion <sup>1</sup> , fenobukarb <sup>2</sup> , fenoksykarb <sup>1,2</sup> , fenotryna <sup>1,2</sup> , fenpiroksymat <sup>2</sup> , fenpropatryna <sup>1</sup> , fensulfotionu sulfon <sup>2</sup> , fention <sup>1</sup> , fention sulfon <sup>2</sup> , fention sulfotlenek <sup>2</sup> , fentoat <sup>1,2</sup> , fipronil <sup>1,2</sup> , flonikamid <sup>1,2</sup> , fluazuron <sup>2</sup> , flubendiamid <sup>2</sup> , flufenoksuron <sup>2</sup> , flumetryna <sup>2</sup> , flupyradifuron <sup>2</sup> , foksim <sup>2</sup> , fonofos <sup>1</sup> , forat <sup>1</sup> , foratu sulfon <sup>2</sup> , foratu sulfotlenek <sup>2</sup> , formetanat <sup>2</sup> , formotion <sup>1</sup> , fosalon <sup>1</sup> , fosfamidon <sup>2</sup> , fosmet <sup>1,2</sup> , fostiazat <sup>1,2</sup> , furatiokarb <sup>2</sup> , gamma cyhalotryna <sup>1</sup> , halofenozyd <sup>2</sup> , HCH-alfa <sup>1</sup> , HCH-beta <sup>1</sup> , HCH-gamma (lindan) <sup>1</sup> , heksaflumuron <sup>2</sup> , heptachlor <sup>1</sup> , heptachlor endo-epoksyd <sup>1</sup> , heptenofos <sup>1</sup> , hydrametylon <sup>2</sup> , imidachlopryd <sup>2</sup> , indoksakarb <sup>1,2</sup> , iwermektyna <sup>2</sup> , izofenfos <sup>1</sup> , izofenfos metylowy <sup>1</sup> , izokarbofos <sup>1</sup> , izoprokarb <sup>1,2</sup> , kadasafos <sup>1,2</sup> , karbaryl <sup>1,2</sup> , karbofuran <sup>1,2</sup> , karbosulfan <sup>1</sup> , krimidin <sup>2</sup> , kumafos <sup>2</sup> , lambda cyhalotryna <sup>1</sup> , lufenuron <sup>2</sup> , malaokson <sup>1</sup> , malation <sup>1</sup> , mekarbam <sup>1</sup> , meksakarb <sup>2</sup> , metaflumizon <sup>2</sup> , metakryfos <sup>1,2</sup> , metamidofos <sup>1,2</sup> , metiokarb <sup>2</sup> , metiokarbu sulfon <sup>2</sup> , metiokarbu sulfotlenek <sup>2</sup> , metoksychlor (DMDT) <sup>1</sup> , metoksyfenozyd <sup>2</sup> , metolkarb <sup>2</sup> , metomyl <sup>2</sup> , metydaton <sup>1</sup> , mewinfos <sup>1,2</sup> , mireks <sup>1</sup> , monokrotofos <sup>2</sup> , moksydektyna <sup>2</sup> , nale <sup>2</sup> , nitenpyram <sup>2</sup> , nowaluron <sup>2</sup> , oksamyl <sup>1,2</sup> , oksamylu oksym <sup>2</sup> , oksydemeton metylowy <sup>2</sup> , ometoat <sup>2</sup> , paraokson <sup>1</sup> , paraokson metylowy <sup>1</sup> , paration etylowy <sup>1</sup> , paration metylowy <sup>1</sup> , permetyryna <sup>1</sup> , pimetozyna <sup>2</sup> , pirydalil <sup>2</sup> , pirymifos etylowy <sup>1</sup> , pirymifos metylowy <sup>1</sup> , pirymikarb <sup>1,2</sup> , pirymikarb desmetyl <sup>2</sup> , piryproksyfen <sup>1,2</sup> , profenofos <sup>1</sup> , praletryna <sup>1,2</sup> , promekarb <sup>2</sup> , propoksur <sup>1,2</sup> , protiofos <sup>1,2</sup> , pyretryna <sup>3</sup> , pyridaben <sup>1,2</sup> , resmetryna <sup>1</sup> , rotenon <sup>2</sup> , spinosyn A <sup>1</sup> , spinosyn D <sup>1</sup> , spirodiklofen <sup>1,2</sup> , spiromesifen <sup>1,2</sup> , spirotetramat <sup>2</sup> , tau fluwalinat <sup>1</sup> , tebufenozyd <sup>2</sup> , teflubenzuron <sup>2</sup> , teflutryna <sup>1</sup> , tetrachlorwinfos <sup>1</sup> , tetrametryna <sup>1</sup> , TFNA <sup>2</sup> , TFNG <sup>2</sup> , tiachlopryd <sup>2</sup> , tiametoksam <sup>1,2</sup> , tiodikarb <sup>2</sup> , tiofanoksu sulfon <sup>2</sup> , tiofanoksu sulfotlenek <sup>2</sup> , tionazyna <sup>1</sup> , tralometyryna <sup>1,3</sup> , transflutryna <sup>2</sup> , triazofos <sup>1</sup> , trichlorfon <sup>2</sup> , triflumuron <sup>2</sup> , wamidotion <sup>2</sup> , zeta-cypermetyryna <sup>1</sup>
Insecticides (220)	3-hydroxycarbofuran <sup>1</sup> , acephate <sup>1,2</sup> , acetamiprid <sup>1,2</sup> , acrinathrin <sup>1</sup> , aldicarb <sup>2</sup> , aldicarb sulfone <sup>2</sup> , aldicarb sulfoxide <sup>2</sup> , aldrin <sup>1</sup> , allethrin <sup>2</sup> , alpha-cypermethrin <sup>1</sup> , aminokarb <sup>2</sup> , amitraz <sup>1</sup> , avermectin B1a <sup>2</sup> , avermectin B1b <sup>2</sup> , azadirachtin <sup>2</sup> , azamethiphos <sup>2</sup> , azinphos-ethyl <sup>1</sup> , azinphos-methyl <sup>1</sup> , bendiokarb <sup>2</sup> , benfurakarb <sup>1,2</sup> , bifenazate <sup>1,2</sup> , bifenthrin <sup>1</sup> , beta-cyfluthrin <sup>1</sup> , bromophos-ethyl <sup>1</sup> , bromophos-methyl <sup>1</sup> , buprofezin <sup>1,2</sup> , butocarboxim <sup>2</sup> , butocarboxim sulfoxide <sup>2</sup> , BYI08330-enol <sup>2</sup> , BYI08330-enol-glucoside <sup>2</sup> , BYI08330-ketohydroxy <sup>2</sup> , BYI08330-monohydroxy <sup>2</sup> , cadusafos <sup>1,2</sup> , carbaryl <sup>1,2</sup> , carbofuran <sup>1,2</sup> , carbosulfan <sup>1</sup> , chlordan cis <sup>1</sup> , chlordan trans <sup>1</sup> , chlorantraniliprole <sup>1,2</sup> , chlorfenapyr <sup>1</sup> , chlorfenwinfos <sup>1</sup> , chlorfluazuron <sup>2</sup> , chlorobenzilate <sup>1</sup> , chlorpyrifos <sup>1</sup> , chlorpyrifos-methyl <sup>1</sup> , chromafenozyd <sup>2</sup> , clothianidin <sup>2</sup> , coumaphos <sup>2</sup> , crimidine <sup>2</sup> , cyantraniliprole <sup>2</sup> , cyphenothrin <sup>1,3</sup> , cyfluthrin <sup>1</sup> , lambda-cyhalothrin <sup>1</sup> , gamma-cyhalothrin <sup>1</sup> , cypermethrin <sup>1</sup> , dazomet <sup>2</sup> , DDT (sum of op <sup>+</sup> -DDT <sup>1</sup> , pp <sup>-</sup> -DDD <sup>1</sup> , pp <sup>-</sup> -DDE <sup>1</sup> , pp <sup>-</sup> -DDT <sup>1</sup> ), dieldrin <sup>1</sup> , deltamethrin <sup>1</sup> , demeton-S <sup>2</sup> , demeton-S-methyl <sup>2</sup> , demeton-S-methyl sulfone <sup>2</sup> , diafentiuron <sup>2</sup> , diazynon <sup>1</sup> , dichlorvos <sup>1</sup> , dicrotophos <sup>1,2</sup> , diethyltoluamide (DEET) <sup>1</sup> , diflubenzuron <sup>2</sup> , dimetoate <sup>1,2</sup> , dinotefuran <sup>2</sup> , dioxakarb <sup>2</sup> , disulfoton <sup>2</sup> , disulfoton sulfone <sup>2</sup> , doramectin <sup>2</sup> , emamectin B1a <sup>2</sup> , emamectin B1b <sup>2</sup> , alpha-endosulfan <sup>1</sup> , beta-endosulfan <sup>1</sup> , endosulfan-sulphate <sup>1</sup> , endrin <sup>1</sup> , EPN <sup>1,2</sup> , eprinomectin B1a <sup>2</sup> , esfenvalerate/fenvalerate <sup>1</sup> , ethiofenkarb <sup>2</sup> , ethiofenkarb sulfone <sup>2</sup> , ethiofenkarb sulfoxide <sup>2</sup> , ethion <sup>1</sup> , ethiprole <sup>2</sup> , ethoprophos <sup>1,2</sup> , etofenprox <sup>1,2</sup> , fenamifos <sup>1,2</sup> , fenamiphos sulfone <sup>2</sup> , fenamiphos sulfoxide <sup>2</sup> , fenazaquin <sup>1,2</sup> , fenchlorfos <sup>1,2</sup> , fenitrothion <sup>1</sup> , fenobucarb <sup>2</sup> , fenoxycarb <sup>1,2</sup> , fenprothrin <sup>1</sup> , fenpyroximate <sup>2</sup> , fensulfotion sulfone <sup>2</sup> , fention <sup>1</sup> , fention sulfone <sup>2</sup> , fention sulfoxide <sup>2</sup> , fipronil <sup>1,2</sup> , flonicamid <sup>1,2</sup> , fluazuron <sup>2</sup> , flubendiamide <sup>2</sup> , flufenoksuron <sup>2</sup> , flumethrin <sup>2</sup> , flupyradifurone <sup>2</sup> , formetanate <sup>2</sup> , formotion <sup>1</sup> , fonofos <sup>1</sup> , fostiazat <sup>1,2</sup> , furathiokarb <sup>2</sup> , halofenozyd <sup>2</sup> , alpha-HCH <sup>1</sup> , beta-HCH <sup>1</sup> , gamma-HCH (lindane) <sup>1</sup> , heptachlor <sup>1</sup> , heptachlor endo-epoxide <sup>1</sup> , heptenofos <sup>1</sup> , hexaflumuron <sup>2</sup> , hydrametylon <sup>2</sup> , imidacloprid <sup>2</sup> , indoxakarb <sup>1,2</sup> , isocarbophos <sup>1</sup> , isofenfos <sup>1</sup> , isofenfos-methyl <sup>1</sup> , isoprokarb <sup>1,2</sup> , ivermectin <sup>2</sup> , lufenuron <sup>2</sup> , malaokson <sup>1</sup> , malathion <sup>1</sup> , mekarbam <sup>1</sup> , metaflumizone <sup>2</sup> , methacryfos <sup>1,2</sup> , methamidophos <sup>1,2</sup> , methiokarb <sup>2</sup> , methiokarb sulfone <sup>2</sup> , methiokarb sulfoxide <sup>2</sup> , methidathion <sup>1</sup> , methomyl <sup>2</sup> , methoxychlor (DMDT) <sup>1</sup> , methoxyfenozyd <sup>2</sup> , metolkarb <sup>2</sup> , mevinfos <sup>1,2</sup> , mexacarb <sup>2</sup> , mirex <sup>1</sup> , monocrotophos <sup>2</sup> , moxidectin <sup>2</sup> , nale <sup>2</sup> , nitenpyram <sup>2</sup> , novaluron <sup>2</sup> , omethoate <sup>2</sup> , oxamyl <sup>1,2</sup> , oxamyl oxime <sup>2</sup> , oksydemeton-methyl <sup>2</sup> , paraokson <sup>1</sup> , paraokson-methyl <sup>1</sup> , parathion <sup>1</sup> , parathion-methyl <sup>1</sup> , permethrin <sup>1</sup> , phenothrin <sup>1,2</sup> , phenthoate <sup>1,2</sup> , phorate <sup>1</sup> , phorate sulfone <sup>2</sup> , phorate sulfoxide <sup>2</sup> , phosalone <sup>1</sup> , phosmet <sup>1,2</sup> , phosphamidon <sup>2</sup> , phoxim <sup>2</sup> , pirimicarb <sup>1,2</sup> , pirimicarb-desmethyl <sup>2</sup> , pirimiphos-ethyl <sup>1</sup> , pirimiphos-methyl <sup>1</sup> , prallethrin <sup>1,2</sup> , profenofos <sup>1</sup> , promekarb <sup>2</sup> , propoxur <sup>1,2</sup> , prothiofos <sup>1,2</sup> , pymetrozine <sup>2</sup> , pyrethrins <sup>3</sup> , pyridaben <sup>1,2</sup> , pyridalyl <sup>2</sup> , pyriproxifen <sup>1,2</sup> , quinalphos <sup>1</sup> , resmethrin <sup>1</sup> , rotenone <sup>2</sup> , spinosyn A <sup>1</sup> , spinosyn D <sup>1</sup> , spirodiklofen <sup>1,2</sup> , spiromesifen <sup>1,2</sup> , spirotetramat <sup>2</sup> , tau-fluwalinat <sup>1</sup> , tebufenozyd <sup>2</sup> , teflubenzuron <sup>2</sup> , teflutrin <sup>1</sup> , tetrachlorwinfos <sup>1</sup> , tetrametryna <sup>1</sup> , TFNA <sup>2</sup> , TFNG <sup>2</sup> , tiachlopryd <sup>2</sup> , thiametoksam <sup>1,2</sup> , thiodikarb <sup>2</sup> , thiofanox sulfone <sup>2</sup> , thiofanox sulfoxide <sup>2</sup> , thionazin <sup>1</sup> , tralomethrin <sup>1,3</sup> , transfluthrin <sup>2</sup> , triazofos <sup>1</sup> , trichlorfon <sup>2</sup> , triflumuron <sup>2</sup> , wamidotion <sup>2</sup> , zeta-cypermethrin <sup>1</sup>

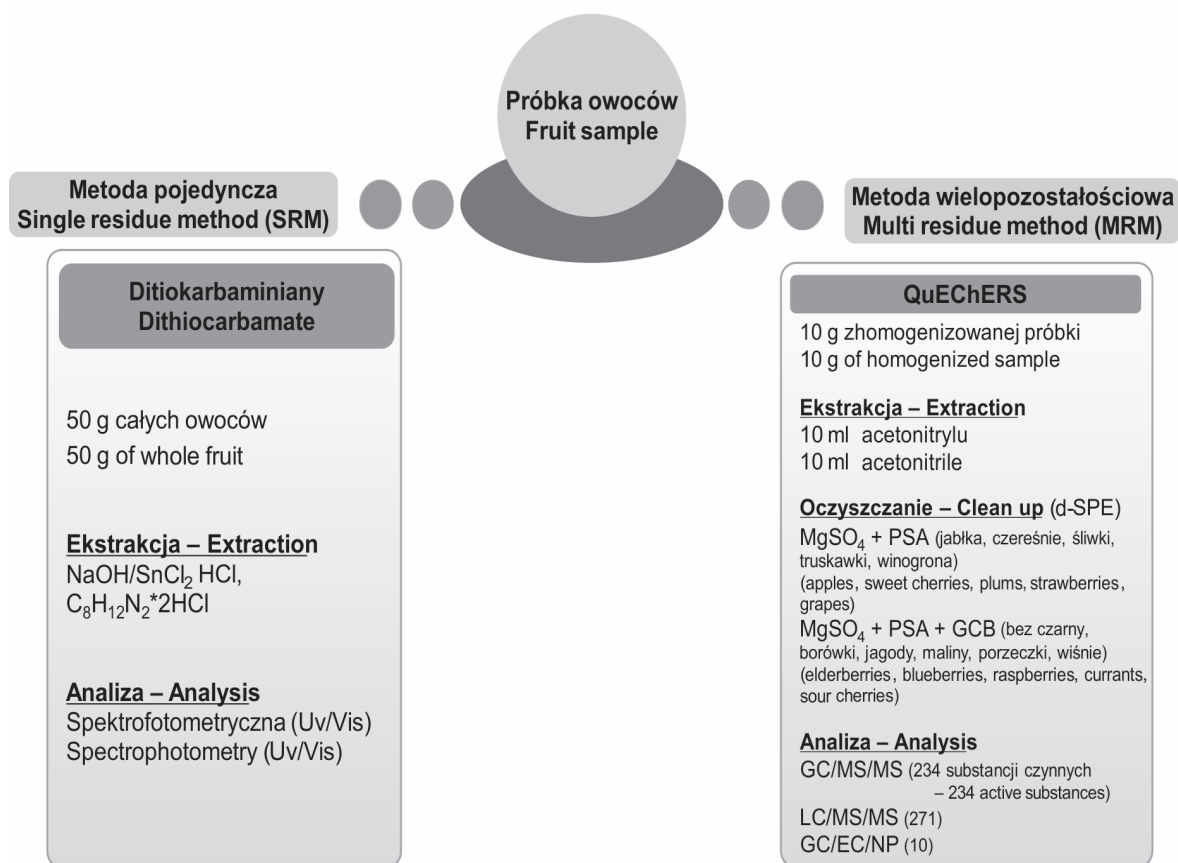
**Tabela 1.** Oznaczone substancje czynne środków ochrony roślin – cd.**Table 1.** Determined active substances of PPPs – continued

Fungicydy (130)	2-fenylfenol <sup>1</sup> , acibenzolar-S-metylowy <sup>2</sup> , ametoctradyna <sup>2</sup> , amisulbrom <sup>2</sup> , azakonazol <sup>1,2</sup> , azoksystrobina <sup>1,2</sup> , benalaksyl <sup>1,2</sup> , benomyl <sup>2</sup> , bentiowalikarb izopropylowy <sup>2</sup> , bifenyl <sup>1</sup> , biksafen <sup>2</sup> , bitertanol <sup>1,2</sup> , boskalid <sup>1,2</sup> , bromukonazol <sup>1,2</sup> , bupirymat <sup>1,2</sup> , chinoksyfen <sup>1,2</sup> , chinometionat <sup>1</sup> , chlorotalonil <sup>1</sup> , chlozolinat <sup>1</sup> , cyflufenamid <sup>1,2</sup> , cyjazofamid <sup>2</sup> , cymoksaniol <sup>2</sup> , cyprodynil <sup>1,2</sup> , cyprokonazol <sup>1,2</sup> , DDAC <sup>2</sup> , dichlofluanid <sup>1,2</sup> , dichloran <sup>1</sup> , dietofenkarb <sup>1,2</sup> , difenokonazol <sup>1,2</sup> , difenylamina <sup>1</sup> , diklobutrazol <sup>2</sup> , dimetomorf <sup>1,2</sup> , dimoksystrobina <sup>1,2</sup> , dinikonazol <sup>1,2</sup> , ditiokarbaminiany <sup>4</sup> , dodyna <sup>2</sup> , epoksykonazol <sup>1,2</sup> , etakonazol <sup>1,2</sup> , etyrym <sup>2</sup> , famoksadon <sup>1,2</sup> , fenamidon <sup>1,2</sup> , fenarimol <sup>1</sup> , fenbukonazol <sup>1,2</sup> , fenfuram <sup>2</sup> , fenheksamid <sup>1,2</sup> , fenpropidyna <sup>1,2</sup> , fenpropimorf <sup>1,2</sup> , fenpyrazamina <sup>1,3</sup> , fluazynam <sup>3</sup> , fluchinkonazol <sup>1,2</sup> , fludioksonil <sup>1,2</sup> , fluksapyroksad <sup>2</sup> , fluksastrobina <sup>2</sup> , fluopikolid <sup>1,2</sup> , fluopyram <sup>2</sup> , flusilazol <sup>1,2</sup> , flutolanil <sup>1,2</sup> , flutriafol <sup>1,2</sup> , folpet <sup>1</sup> , ftalimid <sup>1,3</sup> , fuberidazol <sup>1,2</sup> , furalaksyl <sup>2</sup> , heksachlorobenzen (HCB) <sup>1</sup> , heksakonazol <sup>1,2</sup> , imazalil <sup>1,2</sup> , imibenkonazol <sup>1</sup> , ipkonazol <sup>1,2</sup> , iprodion <sup>1</sup> , iprowalikarb <sup>1,2</sup> , izopirazam <sup>2</sup> , izoprotiolan <sup>1,2</sup> , kaptafol <sup>1</sup> , kaptan <sup>1</sup> , karbendazym <sup>2</sup> , karboksyna <sup>1,2</sup> , krezoksym metylowy <sup>1,2</sup> , kwintocen <sup>1,3</sup> , mandestrobina <sup>2</sup> , mandipropamid <sup>2</sup> , mepanipirymin <sup>1,2</sup> , mepronil <sup>2</sup> , metabentiazuron <sup>2</sup> , metalaksyl <sup>1,2</sup> , metfuroksam <sup>2</sup> , metkonazol <sup>1,2</sup> , metrafenon <sup>1,2</sup> , DMST <sup>2</sup> , mychlobutanil <sup>1,2</sup> , oksadiksyli <sup>1,2</sup> , oksykarboksyna <sup>2</sup> , pencykuron <sup>1,2</sup> , penflufen <sup>2</sup> , penkonazol <sup>1,2</sup> , pentiopyrad <sup>2</sup> , pikoksystrobina <sup>1,2</sup> , pirymetaniol <sup>1,2</sup> , prochinazyd <sup>2</sup> , prochloraz <sup>1,2</sup> , procymidon <sup>1,2</sup> , propamokarb <sup>2</sup> , propikonazol <sup>1,2</sup> , protiokonazol-destio <sup>1,2</sup> , pyrakarbolid <sup>2</sup> , pyraklostrobina <sup>1,2</sup> , pyrazofos <sup>1</sup> , pyriofenon <sup>3</sup> , sedaksan <sup>2</sup> , spiroksamina <sup>1,2</sup> , tebukonazol <sup>1,2</sup> , technazen <sup>1</sup> , tetrahydroftalimid (THPI) <sup>1</sup> , tetraakonazol <sup>1,2</sup> , tiabendazol <sup>2</sup> , tiofanat etylowy <sup>2</sup> , tiofanat metylowy <sup>2</sup> , toliofluanid <sup>1,2</sup> , tolklofos metylowy <sup>1,2</sup> , triadimefon <sup>1,2</sup> , triadimenol <sup>1,2</sup> , triazoksyd <sup>2</sup> , tricyklazol <sup>2</sup> , tridemorf <sup>2</sup> , trifloksystrobina <sup>1,2</sup> , triflumizol <sup>1,2</sup> , triforyna <sup>2</sup> , tritikonazol <sup>1,2</sup> , unikonazol <sup>2</sup> , walifenalat <sup>2</sup> , winklozolina <sup>1</sup> , zoksamid <sup>1,2</sup>
Fungicides (130)	2-phenylophenol <sup>1</sup> , acibenzolar-S-methyl <sup>2</sup> , ametoctradin <sup>2</sup> , amisulbrom <sup>2</sup> , azaconazole <sup>1,2</sup> , azoxystrobine <sup>1,2</sup> , benalaxyl <sup>1,2</sup> , benomyl <sup>2</sup> , benthiavalicarb-isopropyl <sup>2</sup> , biphenyl <sup>1</sup> , bitertanol <sup>1,2</sup> , bixafen <sup>2</sup> , boscalid <sup>1,2</sup> , bromuconazole <sup>1,2</sup> , bupirimate <sup>1,2</sup> , captafol <sup>1</sup> , captan <sup>1</sup> , carbendazim <sup>2</sup> , carboxin <sup>1,2</sup> , chinomethionate <sup>1</sup> , chlorothalonil <sup>1</sup> , chlozolinate <sup>1</sup> , cyazofamid <sup>2</sup> , cyflufenamid <sup>1,2</sup> , cymoxanil <sup>2</sup> , cyproconazole <sup>1,2</sup> , cyprodinil <sup>1,2</sup> , dichlofluanid <sup>1,2</sup> , diclobutrazol <sup>2</sup> , dicloran <sup>1</sup> , didecyldimethylammonium chloride (DDAC) <sup>2</sup> , diethofencarb <sup>1,2</sup> , difenoconazole <sup>1,2</sup> , dimethomorph <sup>1,2</sup> , dimoxystrobin <sup>1,2</sup> , diniconazole <sup>1,2</sup> , diphenylamine <sup>1</sup> , dithiocarbamate <sup>4</sup> , dodine <sup>2</sup> , epoxiconazole <sup>1,2</sup> , etaconazole <sup>1,2</sup> , ethirimol <sup>2</sup> , famoxadone <sup>1,2</sup> , fenamidone <sup>1,2</sup> , fenarimol <sup>1</sup> , fenbuconazole <sup>1,2</sup> , fenfuram <sup>2</sup> , fenhexamid <sup>1,2</sup> , fenpropidin <sup>1,2</sup> , fenpropimorph <sup>1,2</sup> , fenpyrazamine <sup>1,3</sup> , fluazynam <sup>3</sup> , fludioxonil <sup>1,2</sup> , fluopicolide <sup>1,2</sup> , fluopyram <sup>2</sup> , fluoxastrobilin <sup>2</sup> , fluquinconazole <sup>1,2</sup> , flusilazole <sup>1,2</sup> , flutolanil <sup>1,2</sup> , flutriafol <sup>1,2</sup> , fluxapyroxad <sup>2</sup> , folpet <sup>1</sup> , fuberidazole <sup>1,2</sup> , furalaxyl <sup>2</sup> , hexachlorobenzene (HCB) <sup>1</sup> , hexaconazole <sup>1,2</sup> , imazalil <sup>1,2</sup> , imibenconazole <sup>1</sup> , ipconazole <sup>1,2</sup> , iprodione <sup>1</sup> , iprovalicarb <sup>1,2</sup> , isoprothiolane <sup>1,2</sup> , isopyrazam <sup>2</sup> , krezoxim-methyl <sup>1,2</sup> , mandestrobin <sup>2</sup> , mendipropamid <sup>2</sup> , mepanipyrimin <sup>1,2</sup> , mepronil <sup>2</sup> , metalaxyl <sup>1,2</sup> , metconazole <sup>1,2</sup> , methabenthiazuron <sup>2</sup> , methfuroxam <sup>2</sup> , metrafenone <sup>1,2</sup> , myclobutanil <sup>1,2</sup> , N,N-dimethyl-N'-p-tolysulphamide (DMST) <sup>2</sup> , oxadixyl <sup>1,2</sup> , oxycarboxin <sup>2</sup> , penconazole <sup>1,2</sup> , pencycuron <sup>1,2</sup> , penflufen <sup>2</sup> , penthiopyrad <sup>2</sup> , phthalide <sup>1,3</sup> , picoxystrobin <sup>1,2</sup> , prochloraz <sup>1,2</sup> , procymidon <sup>1,2</sup> , propamocarb <sup>2</sup> , propiconazole <sup>1,2</sup> , proquinazid <sup>2</sup> , prothioconazole-desthio <sup>1,2</sup> , pyracarbolid <sup>2</sup> , pyraclostrobin <sup>1,2</sup> , pyrazophos <sup>1</sup> , pyrimethanil <sup>1,2</sup> , pyriofenone <sup>3</sup> , quinoxifen <sup>1,2</sup> , quintozene <sup>1,3</sup> , sedaxane <sup>2</sup> , spiroxamine <sup>1,2</sup> , tebuconazole <sup>1,2</sup> , tecnazene <sup>1</sup> , tetraconazole <sup>1,2</sup> , tetrahydrophthalimide (THPI) <sup>1</sup> , tiabendazole <sup>2</sup> , thiophanate-ethyl <sup>2</sup> , thiophanate-methyl <sup>2</sup> , tolclofos-methyl <sup>1,2</sup> , tolyfluanid <sup>1,2</sup> , triadimefon <sup>1,2</sup> , triadimenol <sup>1,2</sup> , triazoxide <sup>2</sup> , tricyclazole <sup>2</sup> , tridemorf <sup>2</sup> , trifloxystrobin <sup>1,2</sup> , triflumizole <sup>1,2</sup> , triforine <sup>2</sup> , triticonazole <sup>1,2</sup> , uniconazole <sup>2</sup> , valifenalate <sup>2</sup> , vinclozolin <sup>1</sup> , zoxamide <sup>1,2</sup>
Herbicydy (148)	acetochlor <sup>1</sup> , aklonifen <sup>2</sup> ,alachlor <sup>2</sup> , ametryna <sup>2</sup> , amidosulfuron <sup>2</sup> , atrazyna <sup>1,2</sup> , beflubutamid <sup>2</sup> , benfluralina <sup>1</sup> , bensulfuron metylowy <sup>2</sup> , bifenoks <sup>2</sup> , bromacyl <sup>1,2</sup> , butafenacyl <sup>2</sup> , butralina <sup>1</sup> , buturon <sup>2</sup> , chinochlamina <sup>1,2</sup> , chinomerak <sup>2</sup> , chizalofop-P-etylowy <sup>1</sup> , chlomazon <sup>1,2</sup> , chlorbromuron <sup>2</sup> , chlorydazon <sup>1,2</sup> , chloroksuron <sup>2</sup> , chloroprofam <sup>1</sup> , chlorotoluron <sup>2</sup> , chlorsulfuron <sup>2</sup> , chlortal dimetylowy <sup>1</sup> , cykluron <sup>2</sup> , cyjanazylna <sup>1</sup> , cykloksydym <sup>2</sup> , cynosulfuron <sup>2</sup> , cyprazylna <sup>1,2</sup> , desmedifam <sup>1,2</sup> , dichlobenil <sup>1</sup> , dichlofop metylowy <sup>1,3</sup> , difenoksuron <sup>2</sup> , diflufenikan <sup>1,2</sup> , dimefuron <sup>2</sup> , dimetachlor <sup>1,2</sup> , dimetenamid-P <sup>1</sup> , diuron <sup>2</sup> , etametsulfuron metylowy <sup>2</sup> , etofumesat <sup>1,2</sup> , etoksylsulfuron <sup>2</sup> , fenchlorazol etylowy <sup>2</sup> , fenmedifam <sup>2</sup> , fenoksaprop etylowy <sup>1,2</sup> , fenuron <sup>2</sup> , flazasulfuron <sup>2</sup> , florasulam <sup>2</sup> , fluazyfop-P-butylowy <sup>1</sup> , flufenacet <sup>1,2</sup> , flumioksazylna <sup>2</sup> , fluometuron <sup>2</sup> , fluoroglikofen etylowy <sup>2</sup> , fluochloridon <sup>1,2</sup> , fluoksyfop etoksyetylowy <sup>2</sup> , haloksyfop metylowy <sup>1,2</sup> , halosulfuron metylowy <sup>2</sup> , heksazylnon <sup>2</sup> , halauksyfen metylu <sup>2</sup> , haloksyfop etoksyetylowy <sup>2</sup> , haloksyfop metylowy <sup>1,2</sup> , halosulfuron metylowy <sup>2</sup> , heksazylnon <sup>2</sup> , imazamoks <sup>2</sup> , izoksaben <sup>2</sup> , izoksadifen etylowy <sup>2</sup> , izoksafutol <sup>2</sup> , izoproturon <sup>2</sup> , jodosulfuron metylowy <sup>2</sup> , karbetamid <sup>2</sup> , karfentrazon etylowy <sup>2</sup> , kletodym <sup>2</sup> , klodinafop propargilowy <sup>2</sup> , lenacyl <sup>1,2</sup> , linuron <sup>2</sup> , mefenacet <sup>2</sup> , metamitron <sup>1,2</sup> , metazachlor <sup>1,2</sup> , metobromuron <sup>1,2</sup> , metoksuron <sup>2</sup> , metolachlor <sup>1</sup> , metoprotryna <sup>2</sup> , metosulam <sup>2</sup> , metrybuzyna <sup>1,2</sup> , metsulfuron metylowy <sup>2</sup> , mezosulfuron metylowy <sup>2</sup> , meztotriol <sup>2</sup> , monolinuron <sup>2</sup> , monuron <sup>2</sup> , napropamid <sup>1</sup> , neburon <sup>2</sup> , nikosulfuron <sup>2</sup> , nitrofen <sup>1</sup> , norflurazon <sup>2</sup> , oksyfluorfen <sup>1</sup> , pebulat <sup>1</sup> , pendimetalina <sup>1,2</sup> , penoksulam <sup>2</sup> , petoksamid <sup>2</sup> , pikolinafen <sup>2</sup> , pinoksaden <sup>2</sup> , piroksylsulam <sup>2</sup> , primisulfuron metylowy <sup>2</sup> , procyzyna <sup>3</sup> , profam <sup>1,2</sup> , profoksydym <sup>2</sup> , prometon <sup>2</sup> , prometryna <sup>1,2</sup> , propachizafop <sup>1,2</sup> , propachlor <sup>1</sup> , propazylna <sup>1</sup> , propoksykarbazon sodu <sup>2</sup> , propyzamid <sup>1,2</sup> , prosulfokarb <sup>1,2</sup> , prosulfuron <sup>2</sup> , pyraflufen etylowy <sup>1,2</sup> , pyridafol <sup>2</sup> , pyridat <sup>2</sup> , rimsulfuron <sup>2</sup> , sekbumeton <sup>2</sup> , siduron <sup>2</sup> , sulfentrazon <sup>2</sup> , sulfometuron metylowy <sup>2</sup> , sulfosulfuron <sup>2</sup> , sulkotriol <sup>2</sup> , symazylna <sup>1,2</sup> , symetryna <sup>2</sup> , tebutiuron <sup>2</sup> , tembotrion <sup>2</sup> , tepraloksydym <sup>2</sup> , terbacyl <sup>1</sup> , terbufos <sup>1</sup> , terbumeton <sup>2</sup> , terbutryna <sup>1,2</sup> , terbutylazylna <sup>1,2</sup> , tidiazuron <sup>2</sup> , tienkarbazon metylowy <sup>2</sup> , tifensulfuron metylowy <sup>2</sup> , tiobenkarb <sup>2</sup> , topamezon <sup>2</sup> , tralkoksydym E <sup>2</sup> , tralkoksydym Z <sup>2</sup> , triasulfuron <sup>2</sup> , tribenuron metylowy <sup>2</sup> , trifluralina <sup>1</sup> , triflurosulfuron metylowy <sup>2</sup> , tritosulfuron <sup>2</sup>
Herbicides (148)	acetochlor <sup>1</sup> , aclonifen <sup>2</sup> ,alachlor <sup>2</sup> , ametryn <sup>2</sup> , amidosulfuron <sup>2</sup> , atrazine <sup>1,2</sup> , benfluralin <sup>1</sup> , bensulfuron-methyl <sup>2</sup> , beflubutamid <sup>2</sup> , bifenox <sup>2</sup> , bromacil <sup>1,2</sup> , butafenacil <sup>2</sup> , buralin <sup>1</sup> , buturon <sup>2</sup> , carbetamide <sup>2</sup> , carfentrazon-ethyl <sup>2</sup> , chlorbromuron <sup>2</sup> , chloridazon <sup>1,2</sup> , chlorotoluron <sup>2</sup> , chloroxuron <sup>2</sup> , chlorpropham <sup>1</sup> , chlorsulfuron <sup>2</sup> , chlortal-dimethyl <sup>1</sup> , cinosulfuron <sup>2</sup> , clethodim <sup>2</sup> , clodinafop,

**Tabela 1.** Oznaczone substancje czynne środków ochrony roślin – cd.**Table 1.** Determined active substances of PPPs – continued

	propargyl <sup>2</sup> , clomazone <sup>1,2</sup> , cyanazine <sup>1</sup> , cycloxydim <sup>2</sup> , cycluron <sup>2</sup> , cyprazine <sup>1,2</sup> , desmedipham <sup>1,2</sup> , dichlobenil <sup>1</sup> , diclofop-methyl <sup>1,3</sup> , difenoxuron <sup>2</sup> , diflufenican (DFF) <sup>1,2</sup> , dimefuron <sup>2</sup> , dimethachlor <sup>1,2</sup> , dimethenamid-P <sup>1</sup> , diuron <sup>2</sup> , ethametsulfuron-methyl <sup>2</sup> , ethofumesate <sup>1,2</sup> , ethoxysulfuron <sup>2</sup> , fenchlorazole-ethyl <sup>2</sup> , fenoxaprop-ethyl <sup>1,2</sup> , fenuron <sup>2</sup> , flazasulfuron <sup>2</sup> , florasulam <sup>2</sup> , fluazifop-P-butyl <sup>1</sup> , flufenacet <sup>1,2</sup> , flumioxazin <sup>2</sup> , fluometuron <sup>2</sup> , fluoroglycofen-ethyl <sup>2</sup> , fluridone <sup>2</sup> , flurochloridone <sup>1,2</sup> , fluroxypyr-1-meptylheptyl <sup>1</sup> , flurtamone <sup>1,2</sup> , fluthiacet methyl <sup>2</sup> , foramsulfuron <sup>2</sup> , halauxifen-methyl <sup>2</sup> , halosulfuron-methyl <sup>2</sup> , haloxyfop-ethoxyethyl <sup>2</sup> , haloxyfop-methyl <sup>1,2</sup> , hexazinone <sup>2</sup> , imazamox <sup>2</sup> , iodosulfuron-methyl <sup>2</sup> , isoproturon <sup>2</sup> , isoxaben <sup>2</sup> , isoxadifen-ethyl <sup>2</sup> , isoxaflutole <sup>2</sup> , lenacil <sup>1,2</sup> , linuron <sup>2</sup> , mefenacet <sup>2</sup> , mesosulfuron-methyl <sup>2</sup> , mesotrion <sup>2</sup> , metamitron <sup>1,2</sup> , metazachlor <sup>1,2</sup> , methoprotryne <sup>2</sup> , metobromuron <sup>1,2</sup> , metolachlor <sup>1</sup> , metosulam <sup>2</sup> , metoxuron <sup>2</sup> , metribuzin <sup>1,2</sup> , metsulfuron-methyl <sup>2</sup> , monolinuron <sup>2</sup> , monuron <sup>2</sup> , napropamide <sup>1</sup> , neburon <sup>2</sup> , nicosulfuron <sup>2</sup> , nitrofen <sup>1</sup> , norflurazon <sup>2</sup> , oxyfluorfen <sup>1</sup> , pebulate <sup>1</sup> , pendimethalin <sup>1,2</sup> , penoxsulam <sup>2</sup> , pethoxamid <sup>2</sup> , phenmedipham <sup>2</sup> , picolinafen <sup>2</sup> , pinoxaden <sup>2</sup> , primisulfuron-methyl <sup>2</sup> , procyazine <sup>3</sup> , profoxydim <sup>2</sup> , prometon <sup>2</sup> , prometryn <sup>1,2</sup> , propachlor <sup>1</sup> , propaquizafop <sup>1,2</sup> , propazine <sup>1</sup> , propham <sup>1,2</sup> , propoxycarbazone-sodium <sup>2</sup> , propyzamide <sup>1,2</sup> , prosulfocarb <sup>1,2</sup> , prosulfuron <sup>2</sup> , pyraflufen-ethyl <sup>1,2</sup> , pyridafol <sup>2</sup> , pyridate <sup>2</sup> , pyroxsulam <sup>2</sup> , quinmerac <sup>2</sup> , quinochlorimide <sup>1,2</sup> , quizalofop-p-ethyl <sup>1</sup> , rimsulfuron <sup>2</sup> , secbumeton <sup>2</sup> , siduron <sup>2</sup> , simazine <sup>1,2</sup> , simetryn <sup>2</sup> , sulcotrione <sup>2</sup> , sulfentrazone <sup>2</sup> , sulfometuron-methyl <sup>2</sup> , sulfosulfuron <sup>2</sup> , tebuthiuron <sup>2</sup> , tembotrione <sup>2</sup> , tepraloxym <sup>2</sup> , terbacil <sup>1</sup> , terbufos <sup>1</sup> , terbumeton <sup>2</sup> , terbuthylazine <sup>1,2</sup> , terbutryn <sup>1,2</sup> , thidiazuron <sup>2</sup> , thienecarbazone-methyl <sup>2</sup> , thifensulfuron-methyl <sup>2</sup> , thiobencarb <sup>2</sup> , topramezone <sup>2</sup> , traloxym E <sup>2</sup> , traloxym Z <sup>2</sup> , triasulfuron <sup>2</sup> , tribenuron-methyl <sup>2</sup> , trifluralin <sup>1</sup> , triflusulfuron-methyl <sup>2</sup> , tritosulfuron <sup>2</sup>
Regulatory wzrostu (4)	flumetralina <sup>1</sup> , forchlorfenuron <sup>2</sup> , paklobutrazol <sup>1,2</sup> , trineksapak etylowy <sup>2</sup>
Growth regulators (4)	flumetralin <sup>1</sup> , forchlorfenuron <sup>2</sup> , paclobutrazol <sup>1,2</sup> , trinexapac-ethyl <sup>2</sup>
Inne (3)	anthrachinon <sup>2</sup> , butoksyd piperonylu <sup>2</sup> , mefenpyr dietylowy <sup>2</sup>
Others (3)	anthraquinone <sup>2</sup> , mefenpyr-diethyl <sup>2</sup> , piperonyl butoxide <sup>2</sup>

<sup>1</sup>GC/MS/MS, <sup>2</sup>LC/MS/MS, <sup>3</sup>GC/EC/NP, <sup>4</sup>metoda spektrofotometryczna – spectrophotometric method

**Rys. 2.** Schemat przygotowania próbek owoców do badań metodą spektrofotometryczną oraz chromatograficzną**Fig. 2.** Scheme of fruit sample preparation using spectrophotometric and chromatographic methods

## Wyniki i dyskusja / Results and discussion

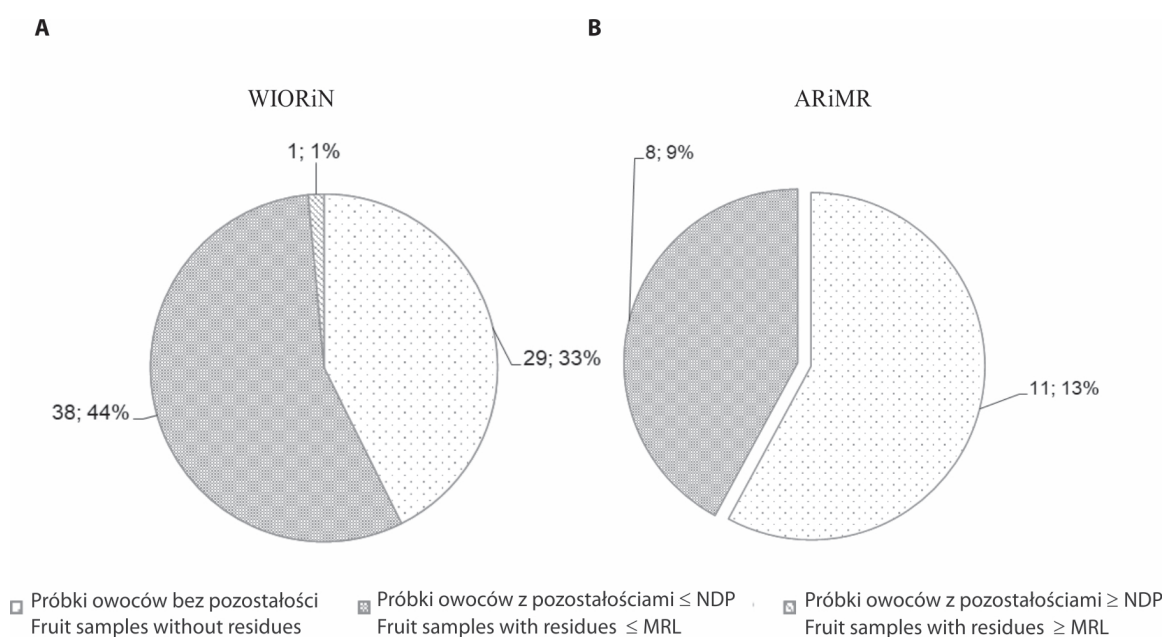
Oszacowanie ogólnego występowania pozostałości ś.o.r. w grupie owoców uzależnione jest od rodzaju badanych produktów, zakresu stosowanej ochrony, terminów i liczby wykonanych zabiegów, okresów karencji oraz szybkości zanikania s.cz. w roślinach uprawnych (Shahid i wsp. 2021).

W ramach badań urzędowej kontroli, pośród owoców (87), wolnych od pozostałości było 46% próbek. Owoce jagód (2%), śliwek (9%) oraz bzu czarnego (1%) nie zawierały zanieczyszczeń chemicznych. Większość ocenianych owoców (53%) zawierała pozostałości w dozwolonych normach granicznych, a przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów odnotowano w jednej próbce (rys. 3). Owoce jagodowe zawierały najwyższy odsetek próbek z pozostałościami – 35% (truskawki – 18%, borówki – 8%, maliny i winogrona po 4%, porzeczka czarna – 1%), kolejną grupą były owoce pestkowe – 18% (czereśnie – 17%, wiśnie – 1%) oraz owoce ziarnkowe, których przedstawicielem były tylko jabłka – 2% (rys. 4). Na taki stan niewątpliwie mógł mieć wpływ fakt, iż owoce jagodowe, podobnie jak sady jabłoniowe należą do upraw intensywnie chronionych chemicznie (Ochmian i wsp. 2020), jednakże udział ich w badaniach był większy (48 próbek) w stosunku do owoców ziarnkowych (6 próbek).

W owocach poszukiwano 516 s.cz. ś.o.r. z różnych grup chemicznych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, z czego wykryto 26 związków (5% ogółu analizowanych), w tym 19 fungicydów, 6 insektycydów oraz 1 akarycyd (rys. 5). Najczęściej występowały pozostałości fungicydów (78%) > insektycydów (20%) >

akarycydów (2%) (rys. 6), co jest zgodne z trendami zaobserwowanymi na przestrzeni ostatnich lat (Łozowicka i wsp. 2021a).

W uprawach sadowniczych, fungicydy do których zaliczamy strobiluryny, triazole, pirymidyny i fenylopirole aplikuje się w celu ochrony przed parchem jabłoni oraz mączniakiem prawdziwym. Wśród strobilurynowych ś.o.r. najczęściej wykrywanymi s.cz. były pyraklostrobina i trifloksystrobina w 7% próbek, w zakresie stężeń 0,005–0,22 mg/kg. Z mniejszą częstotliwością oznaczono związki triazolowe, do których zaliczamy difenokonazol, który wykryto w 6,9% próbek w zakresie stężeń 0,005–0,18 mg/kg. Preparaty te wykorzystywane są w walce z chorobami grzybowymi, tj. brunatna plamistość liści czy parch jabłoni. W ochronie przed jedną z najgroźniejszych chorób owoców, tj. szarą pleśnią powodowaną przez patogen grzybowy *Botrytis cinerea* w uprawie owoców jagodowych czy zgnilizną drzew pestkowych powodującą gnicie owoców pestkowych (brzoskwinie, nektarynki, wiśnie, czereśnie, śliwki, morele) (Łozowicka i wsp. 2016) wykorzystuje się ś.o.r. z grupy pirymidyn oraz fenylopiroli. Cyprodynil (pirymidyna) obecny był w 10,7% próbek w zakresie stężeń 0,007–0,28 mg/kg, a fludioksonil (fenylopirol) w 12% w niższym zakresie 0,005–0,081 mg/kg. Wśród s.cz. ś.o.r. skutecznie ograniczających rozwój wielu chorób grzybowych między innymi gorzką zgniliznę, brunatną zgniliznę drzew pestkowych czy antraktozę jest boskalid, należący do grupy karboksamidowej, którego obecność stwierdzono w 8,8% próbek. Dodatkowo, właśnie dla tego związku w owocach borówki odnotowano najwyższe stężenie – 1,6 mg/kg (tab. 2).



**Rys. 3.** Odsetek próbek owoców bez lub z pozostałości nieprzekraczającymi NDP oraz z przekraczającymi NPD

**Fig. 3.** Percentage of fruit samples without and with residues not exceeding the MRLs, and residues exceeding the MRLs

**Tabela 2.** Pozostałości środków ochrony roślin wykryte w poszczególnych owocach**Table 2.** Pesticide residues detected in individual fruit

Produkt Product	Liczba badanych próbek (% próbek) Number analyzed of samples (% of samples)	Substancja czynna Active substance	Grupa chemiczna Chemical groups	Częstotli- wość wy- krywania związków Frequency detection compounds	Liczba próbek z pozostałościami (% próbek) Number of samples with residues (% of samples)		Zakres wykrytych pozostałości Range of detected residues [mg/kg]	NDP* MRL [mg/kg]	
					< NDP* < MRLs	> NDP* > MRLs			
<b>Jagody i drobne owoce – Berries and small fruit</b>									
Bez czarny Elderber- ries	ARiMR								
	1 (1)	–	–	–	–	–	–	–	
Borówki Blueber- ries	WIORiN								
	8 (9)	–	–	–	3 (4)	–	–	–	
	–	boskalid – boscalid (F)	karboksamidowa – carbox- amide	2	–	–	0,22–1,6	15	
	–	kaptan – captan** (F)	ftalimidy – phthalimide	1	–	–	0,72	30	
	–	cyprodynil – cyprodinil (F)	pirymidyny – pyrimidine	1	–	–	0,27	3	
	–	fludioksonil – fludiox- onil (F)	fenylopirole – phenylpyrrole	2	–	–	0,008–0,037	2	
	–	fluopyram – fluopyram (F)	benzamid – benzamide	1	–	–	0,10	7	
	–	pyraklostrobina – pyra- clostrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	2	–	–	0,018–0,22	4	
	–	tebukonazol – tebucon- azole (F)	triazole – triazole	1	–	–	0,012	1,5	
	–	trifloksystrobina – tri- floxystrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	1	–	–	0,039	3	
	ARiMR								
	3 (4)	–	–	–	3 (4)	–	–	–	
	–	boskalid – boscalid (F)	karboksamidowa – carbox- amide	1	–	–	0,05	10	
–	kaptan – captan** (F)	ftalimidy – phthalimide	2	–	–	0,11–0,38	30		
–	cyprodynil – cyprodinil (F)	pirymidyny – pyrimidine	3	–	–	0,084–0,28	3		
–	fludioksonil – fludiox- onil (F)	fenylopirole – phenylpyrrole	3	–	–	0,008–0,062	2		
–	pyraklostrobina – pyra- clostrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	1	–	–	0,015	4		
–	pirymetalin – py- rimethalin (F)	pirymidyny – pyrimidine	1	–	–	0,014	8		
–	trifloksystrobina – tri- floxystrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	2	–	–	0,007–0,01	3		
Jagody Berries	WIORiN								
	1 (1)	–	–	–	–	–	–	–	
	ARiMR								
1 (1)	–	–	–	–	–	–	–		
Maliny Raspber- ries	WIORiN								
	6 (7)	–	–	–	3 (4)	–	–	–	
	–	acetamipryd – acet- amiprid (I)	neonikotynoidy – neonico- tinoid	1	–	–	0,012	2	
	–	boskalid – boscalid (F)	karboksamidowa – carbox- amide	2	–	–	0,57–0,68	10	
–	karbendazym – car- bendazim (F)	benzamidazole – benzimi- dazole	1	–	–	0,018	0,1		



**Tabela 2.** Pozostałości środków ochrony roślin wykryte w poszczególnych owocach – cd.  
**Table 2.** Pesticide residues detected in individual fruit – continued

Produkt Product	Liczba badanych próbek (% próbek) Number analyzed of samples (% of samples)	Substancja czynna Active substance	Grupa chemiczna Chemical groups	Częstotliwość wykrywania związków Frequency detection compounds	Liczba próbek z pozostałościami (% próbek) Number of samples with residues (% of samples)		Zakres wykrytych pozostałości Range of detected residues [mg/kg]	NDP* MRL [mg/kg]
					< NDP* < MRLs	> NDP* > MRLs		
Maliny Raspberries		cyprodynil – cyprodinil (F)	pirymidyny – pyrimidine	1			0,007	3
		deltametryna – deltamethrin (I)	pyretroidy – pyrethroid	1			0,015	0,1
		fludioksonil – fludioxonil (F)	fenylopirole – phenylpyrrole	1			0,005	5
		pyraklostrobina – pyraclostrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	2			0,078–0,14	3
		pyrimetalin – pyrimethalin (F)	pirymidyny – pyrimidine	1			0,022	15
		tetrakonazol – tetraconazole (F)	triazole – triazole	1			0,017	0,2
		tiofanat metylowy – thiophanate-methyl (F)	karbaminiany – carbamate	1			0,025	0,1
		trifloksystrobina – trifloxystrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	1			0,035	3
Porzeczki czarne Black currants	ARiMR							
	1 (1)	–	–	–	1 (1)	–	–	–
	–	cypermetryna – cypermethrin <sup>1</sup> (I)	pyretroidy – pyrethroid	1			0,058	0,05
		difenoconazol – difenoconazole <sup>1</sup> (F)	triazole – triazole	1			0,028	0,2
		pyraklostrobina – pyraclostrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	1			0,008	3
		tetrakonazol – tetraconazole (F)	triazole – triazole	1			0,039	0,2
		trifloksystrobina – trifloxystrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	1			0,006	3
Truskawki Strawberries	WIORiN							
	23 (26)	–	–	–	16 (18)	–	–	–
	–	azoksystrobina – azoxystrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	3	–	–	0,005–0,009	10
		boskalid – boscalid (F)	karboksamidowa – carboxamide	6			0,005–0,11	6
		kaptan – captan** (F)	ftalimidy – phthalimide	3			0,044–0,16	1,5
		cyprodynil – cyprodinil (F)	pirymidyny – pyrimidine	7			0,014–0,22	5
		difenoconazol – difenoconazole (F)	triazole – triazole	3			0,005–0,011	2
		fenpyrazamina – fenpyrazamine (F)	pyrazole – pyrazolium	1			0,60	3
		fludioksonil – fludioxonil (F)	fenylopirole – phenylpyrrole	8			0,005–0,076	4
		fluopyram – fluopyram (F)	benzamidy – benzamide	2			0,005–0,008	2
		heksytliazoks – hexythiazox (A)	karboksamidowa – carboxamide	1			0,012	0,5
		pyraklostrobina – pyraclostrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	3			0,006–0,018	1,5
		pyrimetalin – pyrimethalin (F)	pirymidyny – pyrimidine	1			0,005	5
		trifloksystrobina – trifloxystrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	5			0,006–0,02	1

**Tabela 2.** Pozostałości środków ochrony roślin wykryte w poszczególnych owocach – cd.**Table 2.** Pesticide residues detected in individual fruit – continued

Produkt Product	Liczba badanych próbek (% próbek) Number analyzed of samples (% of samples)	Substancja czynna Active substance	Grupa chemiczna Chemical groups	Częstotliwość wykrywania związków Frequency detection compounds	Liczba próbek z pozostałościami (% próbek) Number of samples with residues (% of samples)		Zakres wykrytych pozostałości Range of detected residues [mg/kg]	NDP* MRL [mg/kg]
					< NDP* < MRLs	> NDP* > MRLs		
Winogrona Grapes	WIORiN							
	4 (5)	–	–	–	3 (4)	–	–	–
	–	karbendazym – carbendazim (F)	benzamidazole – benzimidazole	2	–	–	0,013–0,024	0,5
	–	cyprodynil – cyprodinil (F)	pirymidyny – pyrimidine	3	–	–	0,019–0,19	3
	–	fludioksonil – fludioxonil (F)	fenylopirole – phenylpyrrole	3	–	–	0,009–0,081	4
	–	metalaksyl – metalaxyl (F)	anilidy – anilide	1	–	–	0,013	1
	–	penkonazol – penconazole (F)	triazole – triazole	1	–	–	0,012	0,5
	–	tertrakonazol – tetraconazole (F)	triazole – triazole	1	–	–	0,008	0,5
Owoce pestkowe – Stone fruit								
Czereśnie Sweet cherries	WIORiN							
	20 (23)	–	–	–	13 (15)	1 (1)	–	–
	–	acetamipryd – acetamiprid (I)	neonikotynoidy – neonicotinoid	10	–	–	0,006–0,038	1,5
	–	boskalid – boscalid (F)	karboksamidowa – carboxamide	2	–	–	0,051–0,12	4
	–	kaptan – captan** (F)	ftalimidy – phthalimide	3	–	–	0,11–0,76	6
	–	karbendazym – carbendazim (F)	benzamidazole – benzimidazole	2	–	–	0,005–0,007	0,5
	–	cyprodynil – cyprodinil (F)	pirymidyny – pyrimidine	2	–	–	0,13–0,14	2
	–	deltametryna – deltamethrin (I)	pyretroidy – pyrethroid	5	–	–	0,006–0,019	0,1
	–	difenokonazol – difenoconazole (F)	triazole – triazole	7	–	–	0,006–0,18	0,3
	–	dodyna – dodine (F)	guanidyny – guanidine	2	–	–	0,016–0,034	3
	–	fludioksonil – fludioxonil (F)	fenylopirole – phenylpyrrole	2	–	–	0,027–0,039	5
	–	fluopyram – fluopyram (F)	benzamid – benzamide	3	–	–	0,008–0,043	2
	–	iprodion – iprodione <sup>1,2</sup> (F)	dikarboksymidy – dicarboximide	1	–	–	0,036	0,01
	–	pyraklostrobina – pyraclostrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	2	–	–	0,014–0,032	3
	–	pirymikarb – pyrimicarb <sup>1</sup> (I)	karbaminiany – carbamate	1	–	–	0,073	5
	–	spinosad – spinosad <sup>***1</sup> (F)	spinozyny – spinozine	1	–	–	0,15	0,2
	–	tebukonazol – tebuconazole (F)	triazole – triazole	8	–	–	0,005–0,076	1
–	tiofanat metylowy – thiophanate-methyl (F)	karbaminiany – carbamate	2	–	–	0,011–0,028	0,3	
ARiMR								
1 (1)	–	–	–	1 (1)	–	–	–	
–	acetamipryd – acetamiprid (I)	neonikotynoidy – neonicotinoid	1	–	–	0,23	1,5	

**Tabela 2.** Pozostałości środków ochrony roślin wykryte w poszczególnych owocach – cd.**Table 2.** Pesticide residues detected in individual fruit – continued

Produkt Product	Liczba badanych próbek (%) Number analyzed of samples (% of samples)	Substancja czynna Active substance	Grupa chemiczna Chemical groups	Częstotliwość wykrywania związków Frequency detection compounds	Liczba próbek z pozostałościami (% próbek) Number of samples with residues (% of samples)		Zakres wykrytych pozostałości Range of detected residues [mg/kg]	NDP* MRL [mg/kg]
					< NDP* < MRLs	> NDP* > MRLs		
Czereśnie Sweet cherries		karbendazym – carbendazim (F)	benzamidazole – benzimidazole	1			0,061	0,5
		lambda-cyhalotryna – lambda-cyhalothrin <sup>1</sup> (I)	pyretroidy – pyrethroid	1			0,014	0,3
		deltametryna – deltamethrin (I)	pyretroidy – pyrethroid	1			0,036	0,1
		dodyna – dodine (F)	guanidyny – guanidine	1			0,070	3
		tiofanat metylowy – thiophanate-methyl (F)	karbaminiany – carbamate	1			0,064	0,3
Śliwki Plums	WIORiN							
	5 (6)	–	–	–	–	–	–	–
	ARiMR							
	3 (3)	–	–	–	–	–	–	–
Wiśnie Sour cherries	ARiMR							
	4 (5)	–	–		1 (1)	–	–	–
		boskalid – boscalid (F)	karboksamidowa – carboxamide	1	–	–	0,018	4
	trifloksystrobina – trifloxystrobin (F)	strobiluryny – strobilurin	1			0,005	3	
Owoce ziarnkowe – Pome fruit								
Jabłka Apples	WIORiN							
	1 (1)	–	–	–	–	–	–	–
	ARiMR							
	5 (6)	–	–	–	2 (2)	–	–	–
		acetamipryd – acetamiprid (I)	neonikotynoidy – neonicotinoid	1	–	–	0,01	0,4
	kaptan – captan** (F)	ftalimidy – phthalimide	1			0,2	10	
Ogółem Overall	WIORiN							
	68 (78)	–	–	–	38 (45)	1 (1)	–	–
	ARiMR							
	19 (22)	–	–	–	8 (9)	–	–	–

\*NDP – najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości – MRLs – Maximum Residue Levels

\*\*kaptan – suma kaptanu i tetrahydroftalimidu (THPI), wyrażona jako kaptan – captan – sum of captan and tetrahydrophthalimide (THPI), expressed as captan

\*\*\*spinosad – suma spinosynu A i spinosynu D – spinosad – sum of spinosyn A and spinosyn D

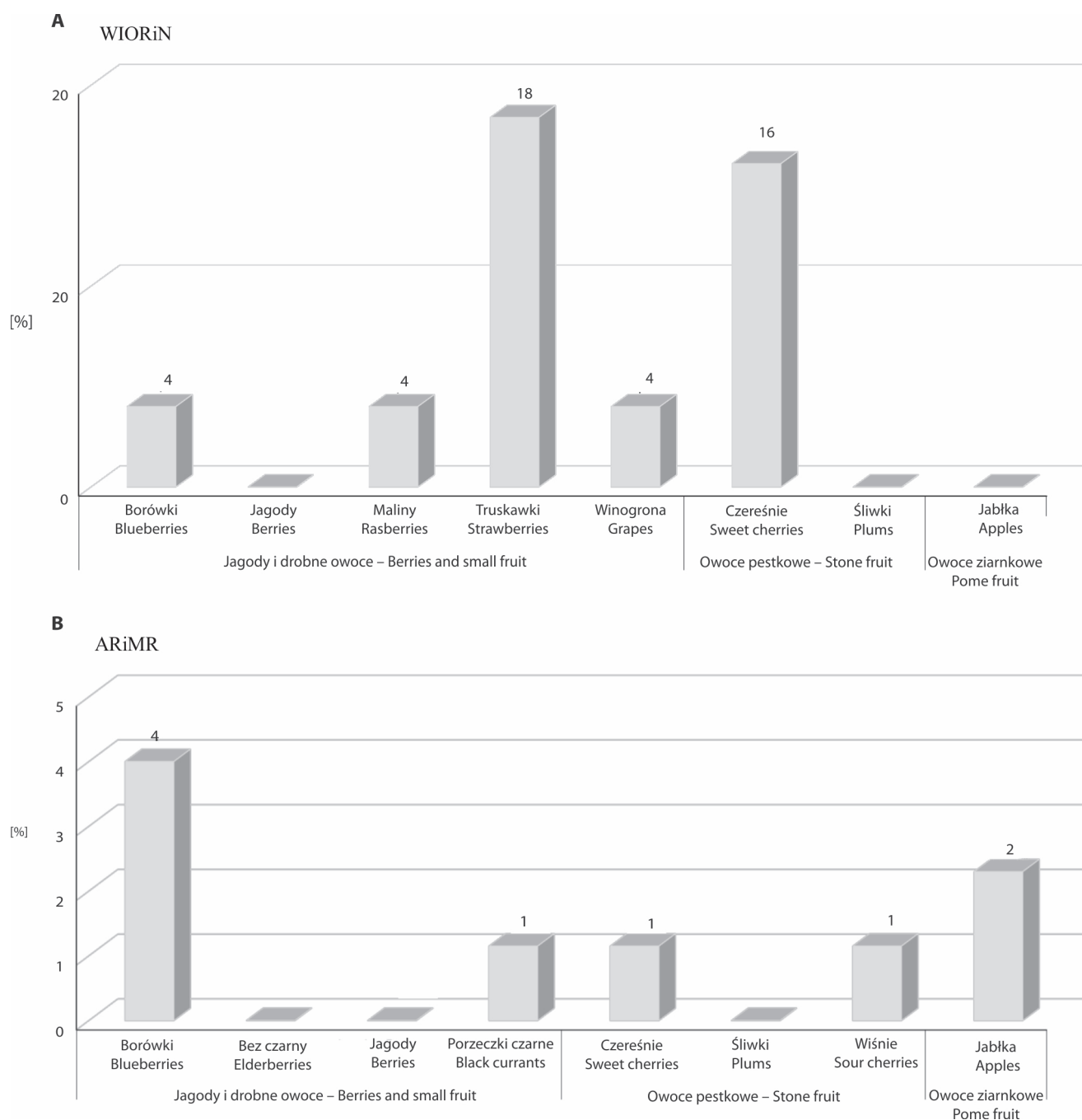
<sup>1</sup>substancja, której stosowanie nie jest zalecane w danej uprawie – application of the substance is not recommended for that crop<sup>2</sup>substancja, której pozostałość przekroczyła najwyższy dopuszczalny poziom – the substance which residue level exceeded the maximum residue level

F – fungicyd – fungicide, I – insektycyd – insecticide, A – akarycyd – acaricide

Insektycydy były rzadziej wykrywaną grupą s.o.r., obecne były w 20% próbek, a wśród nich najczęściej acetamipryd, należący do grupy neonikotynoidów, który odnotowano w 8,2% próbek (0,006–0,23 mg/kg) (rys. 5, 6). Preparaty zawierające acetamipryd stosuje się do zwalczania

między innymi takich szkodników, jak: mszyce, zwójki czy przyszczarki.

Występowanie głównie pozostałości fungicydów w owocach w okresie dojrzałości zbiorczej spowodowane jest tym, iż owoce charakteryzują się niską trwałością, są czę-



**Rys. 4.** Częstotliwość występowania pozostałości środków ochrony roślin w poszczególnych próbkach owoców  
**Fig. 4.** Frequency of occurrence of pesticide residue in individual fruit

ściej narażone na porażenie patogenami grzybowymi, stąd s.o.r. są aplikowane wielokrotnie i na krótko przed zbiorem (Ochmian i wsp. 2020). Jednakże fungicydy (z wyjątkiem triazoli) w przeciwieństwie do insektycydów, czy innych grup s.o.r., są mniej szkodliwe dla środowiska, ludzi i charakteryzują się stosunkowo niską toksycznością, czy szybkim procesem rozkładu (PPDB 2022). Szczegółowe dane przedstawia tabela 2., w tym liczbę próbek z pozostałościami w poszczególnych grupach owoców, rodzaj wykrytych s.cz. oraz zakres wykrytych stężeń.

Kilkukrotne stosowanie w jednym sezonie wegetacyjnym s.o.r. jest skuteczną strategią ochrony owoców, jednakże może generować detekcję wielu związków w jednej próbce. W badaniach stwierdzono obecność próbek z multipozostałościami, od 2 do 9 s.cz. Odsetek próbek z jedną pozostałością wynosił 10%, natomiast z wieloma stanowił 44%, w tym najwięcej z dwoma s.cz. (11%) (rys. 7). Probki z multipozostałościami występowały w różnych kombinacjach s.cz. Najczęściej pojawiającymi się związkami były fungicydy, w tym cyprodynil i fludioksonil, które jedno-

częście wystąpiły w 16 próbkach, przy czym najwięcej w czteropozostałościowych. Nieco mniej, bo w 11 próbkach oznaczono jednocześnie boskalid i pyraklostrobinę.

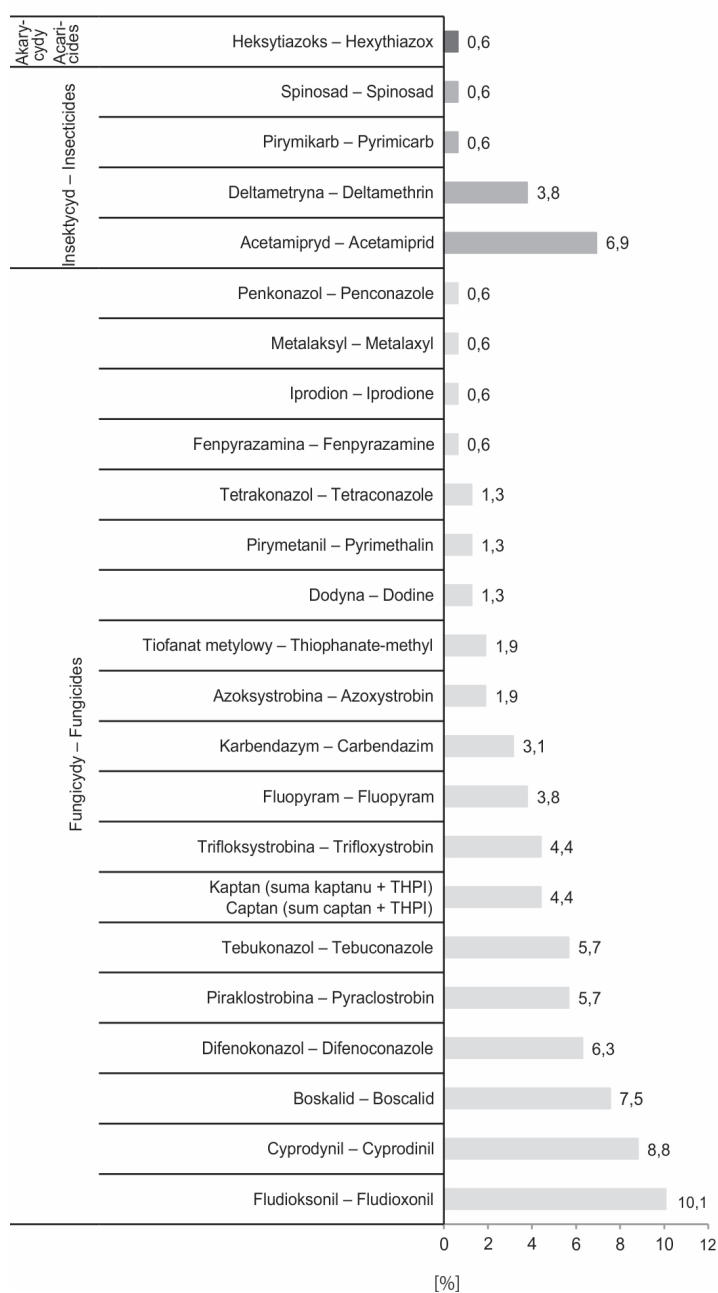
Największą różnorodność pozostałości stwierdzono w próbkach czereśni. Było to odpowiednio dziewięć związków, o łącznej sumie stężeń: 0,464 mg/kg, w tym dwa insektycydy (acetamipryd 0,006 mg/kg, deltametryna 0,009 mg/kg) oraz siedem fungicydów (boskalid 0,12 mg/kg, cyprodynil 0,14 mg/kg, difenokonazol 0,011 mg/kg, fludioksonil 0,027 mg/kg, fluopyram 0,043 mg/kg, pyraklostrobina

0,032 mg/kg i tebukonazol 0,076 mg/kg). Inna próbka zawierała sześć związków, o łącznej sumie stężeń: 0,475 mg/kg, w tym trzy insektycydy: acetamipryd (0,23 mg/kg), deltametryna (0,036 mg/kg),  $\lambda$ -cyhalotryna (0,014 mg/kg) oraz trzy fungicydy: dodyna (0,07 mg/kg), karbendazym (0,061 mg/kg) i tiofanat metylowy (0,064 mg/kg).

W 1% ogółu badanych próbek wykryto pozostałości w stężeniach niezgodnych z wymaganiami limitów granicznych. Naruszenie NDP odnotowano dla iprodionu w próbce czereśni, gdzie stężenie wyniosło 0,036 mg/kg,

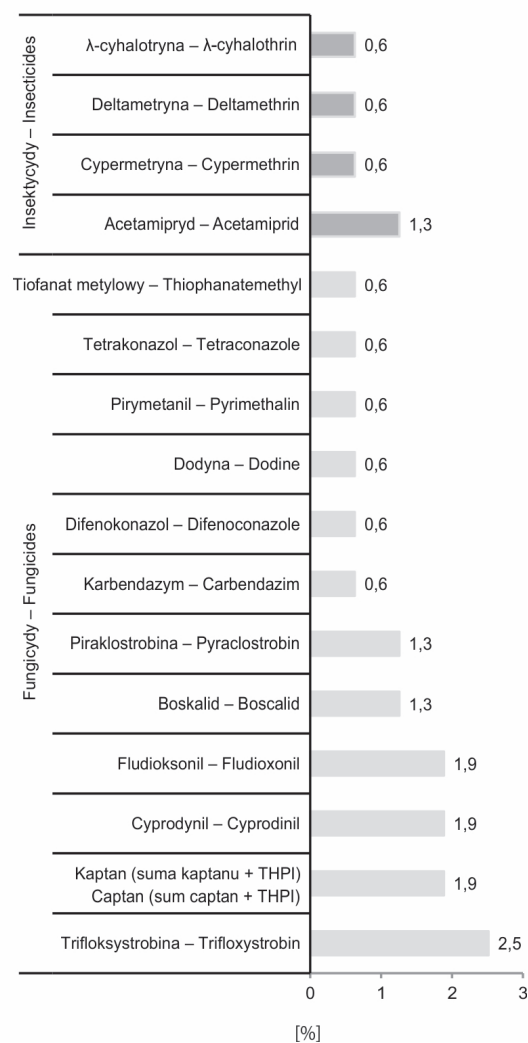
A

WIORiN



B

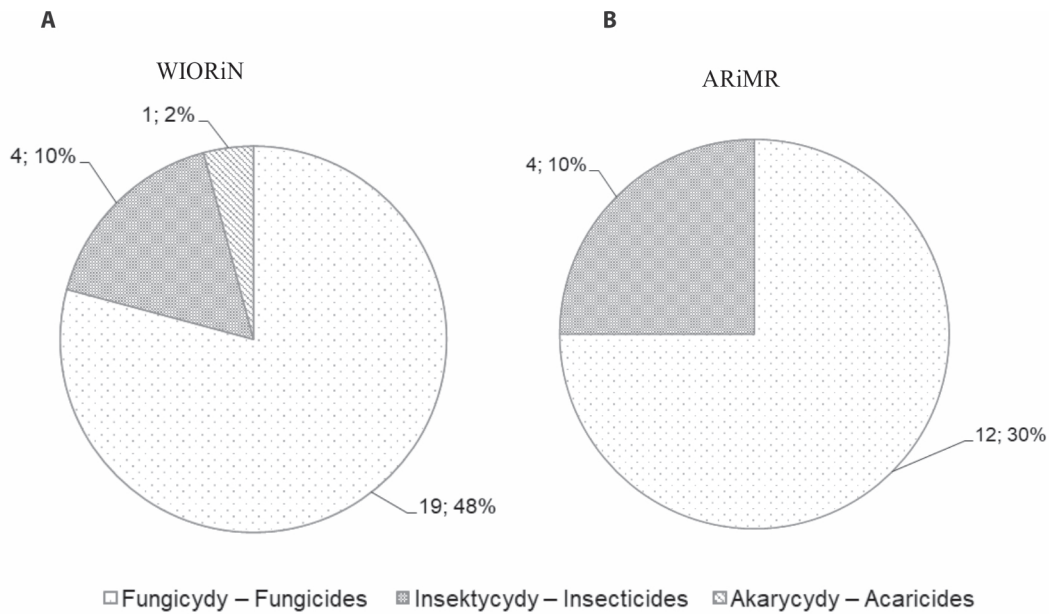
ARiMR



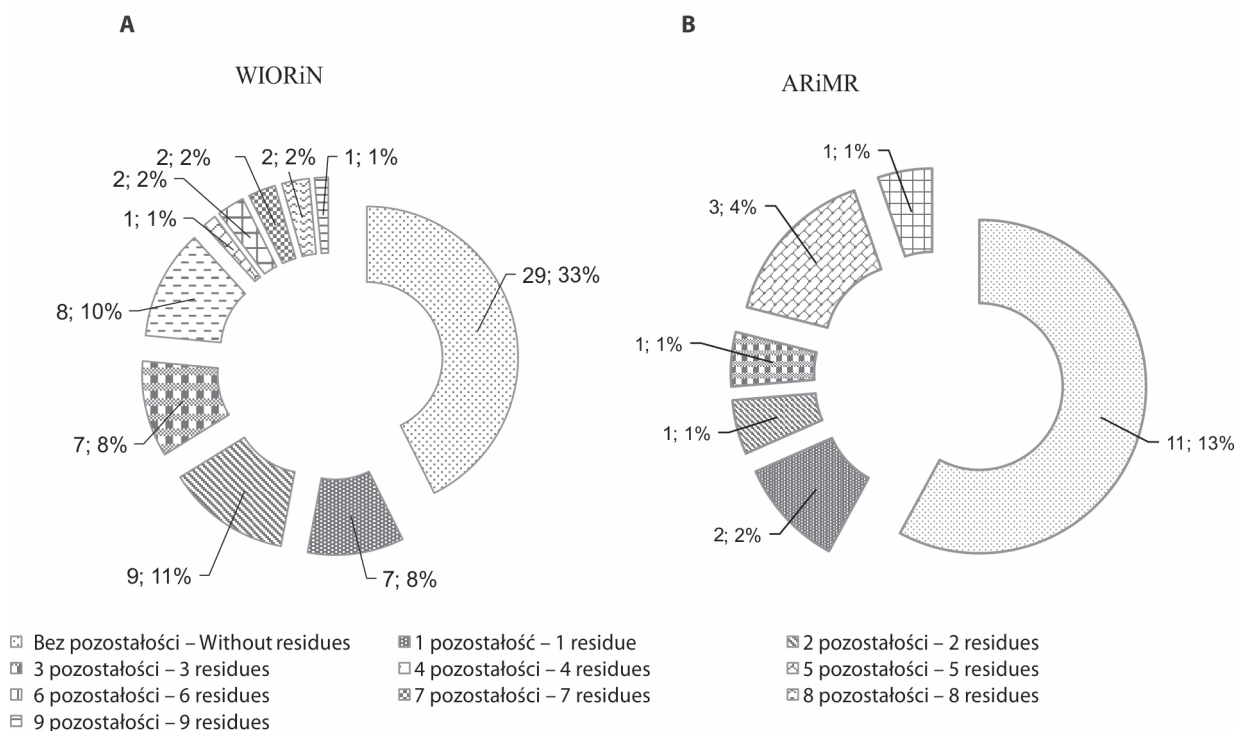
Rys. 5. Częstotliwość wykrywania pozostałości środków ochrony roślin w owocach  
Fig. 5. Frequency detection of residue of pesticides in fruit

a obowiązujący NDP = 0,01 mg/kg, co oznacza prawie 4-krotne przekroczenie normy. Zgodnie z rozporządzeniem (WE) ustanawiającym ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego (Rozporządzenie 2002) oraz ustawą o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Ustawa 2010) przekro-

czeniu NDP powinno zostać zasygnalizowane w formie powiadomień RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed). Jednakże, w tym przypadku niezgodności te nie skutkowały zgłoszeniem do europejskiego systemu RASFF, ponieważ owoce czereśni zostały pobrane przed osiągnię-



**Rys. 6.** Grupy wykrywanych substancji czynnych środków ochrony roślin w badanych próbkach owoców  
**Fig. 6.** Groups of detected active substances PPPs in tested fruit samples



**Rys. 7.** Procent próbek wielopozostałościowych  
**Fig. 7.** Percentage of samples with multiresidues

ciem dojrzałości zbiorczej, czyli nie są kwalifikowane jako żywność (Rozporządzenie 2002).

Przeprowadzone badania ujawniły również niezgodności związane z obecnością niezalecanych substancji czynnych ś.o.r. Wraz z wprowadzeniem rozporządzenia nr 1107/2009 oraz 540/2011 (Rozporządzenie 2009, 2011) wycofano z rynku unijnego wiele s.c.z. ś.o.r. do ochrony upraw sadowniczych, w związku z czym producenci sięgają po środki niedozwolone chroniąc swoje uprawy przed stratami. Oznaczone s.c.z. niezalecane do stosowania w tych uprawach stanowiły 5% ogółu badanych próbek. Nieprawidłowości dotyczyły czterech związków w próbkach czereśni: 2 fungicydów (iprodion – 0,036 mg/kg, pirymikarb – 0,073 mg/kg) i 2 insektycydów ( $\lambda$ -cyhalotryna – 0,014 mg/kg, spinosad – 0,15 mg/kg) oraz dwóch substancji w próbce porzeczek czarnej: insektycydu (cypermetryna – 0,058 mg/kg) i fungicydu (difenokonazol – 0,028 mg/kg) (tab. 2). Związki te zostały zastosowane niezgodnie z etykietą ś.o.r. Ponadto, iprodion zgodnie z rozporządzeniem 2017/2091 (Rozporządzenie 2017) nie uzyskał ponownego zatwierdzenia jako s.c.z. do stosowania w środkach ochrony roślin, w związku z tym wszystkie zapasy środków zawierających ten związek należało wykorzystać do 5 czerwca 2018 r.

W celu porównania stopnia zanieczyszczeń ś.o.r. owoców, najbardziej miarodajnym wydaje się odniesienie wyników badań do monitoringu krajowego wykonanego w ostatnich czterech latach 2018–2021 (Nowacka i wsp. 2018, 2019, 2020, 2021). Analizy wykonano w laboratoriach o podobnych możliwościach analitycznych i jednokrotnych programach badań. W niniejszych badaniach odsetek próbek owoców zanieczyszczonych pozostałościami ś.o.r. był nieco niższy (54%) w porównaniu z polskimi próbkami w skali kraju, który wyniósł w roku 2021 – 64,1%, w 2020 – 68,9%, w 2019 – 68,7%, natomiast w 2018 roku – 56,1%. Ponadto odsetek próbek krajowych z przekroczeniami NDP w roku 2021 (1,5%) jest zbliżony do tego z prezentowanych badań, który wynosi 1%. Natomiast w latach 2018–2020 nie stwierdzono takich niezgodności. Procent notowanych przypadków stosowania preparatów niezalecanych do ochrony poszczególnych owoców krajowych jest wyższy (9%) niż w niniejszych badaniach (5%). Według danych Nowackiej i wsp. (2018, 2019, 2020, 2021) można zaobserwować rosnącą tendencję w stosowaniu substancji niedopuszczonych w próbkach krajowych, w roku 2018 wyniósł on 5%, w 2019 – 7,1%, w 2020 – 8,8%, natomiast w 2021 – 9%. W krajowych badaniach monitoringowych odnotowano podobną zależność, oceniono iż spośród wszystkich prze-

badanych owoców, najwięcej było owoców jagodowych (2021 – 55,2%, 2019 – 43,3%, 2018 – 45%) i wniosły one największy odsetek próbek z pozostałościami (odpowiednio 33,3%, 29,9%, 23,9%). Wyjątkiem był rok 2020, gdzie owoce pestkowe stanowiły największy udział w badaniach (42,5%), jak i z wykrytymi pozostałościami (28,3%).

Porównując wyniki badań przeprowadzonych w Laboratorium w Białymstoku w ciągu ostatnich pięciu lat (2016–2020) zaobserwowano podobny poziom wykrycia próbek z pozostałościami ś.o.r., jak w 2021 (54%), który wahał się od 42% (2018 rok) do 62% (2017 rok). Największy odsetek próbek z przekroczeniami NDP zaobserwowano w 2016 roku (3%), co stanowi niewiele więcej niż w 2021 roku. W latach 2018–2020 nie odnotowano takich niezgodności. W 5-letnich badaniach stwierdzono również stosowanie s.c.z. niedopuszczonych do ochrony upraw sadowniczych na poziomie wyższym niż w roku 2021 – 5% (od 5,3% – 2020 do 12,6% – 2017) (Łozowicka i wsp. 2021a).

## Wnioski / Conclusions

1. Zawartości wykrytych związków były dużo niższe od ustalonych NDP (z wyjątkiem iprodionu w czereśni), co oznacza że owoce nie stanowią zagrożenia dla zdrowia człowieka.
2. Odnotowano kilka przypadków nieprzestrzegania zasad dobrej praktyki, w tym zastosowanie preparatów niezgodnie z etykietą.
3. Najczęściej wykrywaną grupą ś.o.r. były fungicydy, co potwierdza że owoce są bardzo wrażliwe na choroby grzybowe i ta grupa decyduje znacząco o chemicznym zanieczyszczeniu żywności.
4. Obecność próbek wielopozostałościowych potwierdza intensywną chemiczną ochronę owoców i zwiększone ryzyko zdrowia konsumentów, ze względu na nakładanie się różnych efektów działania związków charakteryzujących się odmiennym sposobem działania.
5. Działania kontrolne potwierdzają potrzebę prowadzenia regularnej kontroli pozostałości ś.o.r. w owocach, aby zniwelować odsetek próbek z przekroczeniami NDP oraz eliminować stosowanie substancji niedozwolonych.
6. Na podstawie powyższych wyników zaleca się prowadzenie programów kontroli pozostałości ś.o.r. we wszystkich produktach owocowych, aby chronić konsumentów przed nieuzasadnionym narażeniem na ś.o.r.

## Literatura / References

- Chmiel Z. 1979. Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chemia Analityczna* 24: 505–511.
- Kaczyński P., Łozowicka B., Perkowski M., Zoń W., Hrynko I., Rutkowska E., Skibko Z. 2021. Impact of broad-spectrum pesticides used in the agricultural and forestry sector on the pesticide profile in wild boar, roe deer and deer and risk assessment for venison consumers. *Science of The Total Environment* 784: 147215. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147215

- Li Z., Nie J., Yan Z., Cheng Y., Lan F., Huang Y., Chen Q., Zhao X., Li A. 2018. A monitoring survey and dietary risk assessment for pesticide residues on peaches in China. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 97: 152–162. DOI: 10.1016/j.yrtph.2018.06.007
- Łozowicka B., Hrynyk I., Kaczyński P., Jankowska M., Rutkowska E. 2016. Long-term investigation of multi-class fungicide residues in fruits and health risk assessment. *Polish Journal of Environmental Studies* 25 (2): 681–697. DOI: 10.15244/pjoes/61111
- Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hrynyk I., Iwaniuk P., Werpechowska J., Pietraszko A., Czerwińska M., Konecki R., Wiśniewski R. 2021a. Raport: „Badania pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych występowanie, nieprawidłowości i zagrożenia”. Opracowanie IOR – PIB, Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku. Dotacja celowa zadanie 1.7/2021.
- Łozowicka B., Rutkowska E., Hrynyk I., Rusiłowska J., Pietraszko A., Jankowska M., Czerwińska M., Nowakowska O., Kaczyński P. 2021b. Optymalizacja metody jednoczesnego oznaczania 490 pestycydów w piwie. [Optimization of the method for the simultaneous determination of 490 pesticides in beer]. *Progress in Plant Protection* 61 (1): 53–61. DOI: 10.14199/ppp-2021-006
- Norma 2018-02. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02. 2018. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- Nowacka A., Hołodyńska-Kulas A., Drożdżyński D. 2018. Roczny szczegółowy raport zawierający wyniki przeprowadzonych analiz. Sprawozdanie za rok 2018. Plan Wieloletni zadanie 1.7/2016–2020.
- Nowacka A., Hołodyńska-Kulas A., Drożdżyński D. 2019. Roczny szczegółowy raport zawierający wyniki przeprowadzonych analiz. Sprawozdanie za rok 2019. Plan Wieloletni zadanie 1.7/2016–2020.
- Nowacka A., Hołodyńska-Kulas A., Drożdżyński D., Perczak A. 2020. Roczny szczegółowy raport zawierający wyniki przeprowadzonych analiz. Sprawozdanie za rok 2020. Dotacja celowa zadanie 1.7/2020.
- Nowacka A., Hołodyńska-Kulas A., Drożdżyński D., Perczak A. 2021. Roczny szczegółowy raport zawierający wyniki przeprowadzonych analiz. Sprawozdanie za rok 2021. Dotacja celowa zadanie 1.7/2021.
- Ochmian I., Błaszak M., Lachowicz S., Piwowarczyk R. 2020. The impact of cultivation systems on the nutritional and phytochemical content, and microbiological contamination of highbush blueberry. *Scientific Reports* 10 (1): 16696. DOI: 10.1038/s41598-020-73947-8
- PPDB 2022. PPDB Pesticide Properties Database 2022. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- Rozporządzenie 2002. Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28 stycznia 2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności. 2002. Dz. Urz. UE L 31, str. 1 z dnia 01.02.2002 r. z późn. zm.; polskie wydanie specjalne: rozdz. 15, t. 6, 463 ss.
- Rozporządzenie 2005. Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. z późn. zm. 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. Urz. L 70 z 16.03.2005 r., s. 1.
- Rozporządzenie 2009. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin i uchylające dyrektywy Rady 79/117/EWG i 91/414/EWG. 2009. Dz. Urz. UE L 309 z 24.11.2009 r., 50 ss.
- Rozporządzenie 2011. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 540/2011 z dnia 25 maja 2011 r. w sprawie wykonania rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 w odniesieniu do wykazu zatwierdzonych substancji czynnych. 2011. Dz. Urz. UE L 153 z 11.06.2011 r., 186 ss.
- Rozporządzenie 2017. Rozporządzenie Wykonawcze Komisji (UE) 2017/2091 z dnia 14 listopada 2017 r. w sprawie nieodnawiania zatwierdzenia substancji czynnej iprodion, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 dotyczącym wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin, oraz w sprawie zmiany rozporządzenia wykonawczego Komisji (UE) nr 540/2011. 2017. Dz. U. UE L 297/25 z 15.11.2017 r., s. 25–27.
- Rutkowska E., Łozowicka B., Kaczyński P. 2022. Optymalizacja metody jednoczesnego oznaczania 248 pestycydów w suszonych owocach. [Optimization of the method for the simultaneous determination of 248 pesticides in dry fruit]. *Progress in Plant Protection* 62 (1): 57–65. DOI: 10.14199/ppp-2022-008
- SANTE 2019. SANTE/12682/2019, Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.
- Shahid E., Khan J., Qaisrani M.M., Noman M., Rani A., Ali S. 2021. Effect of pesticide residues on agriculture crops. *Journal of Toxicological & Pharmaceutical Sciences* 5 (1): 18–23.
- Slavin J.L., Lloyd B. 2012. Health benefits of fruits and vegetables. *Advances in Nutrition* 3 (4): 506–516. DOI: 10.3945/an.112.002154
- Ustawa 2010. Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. 2010. Dz.U. 2010 nr 136, poz. 914, z późn. zm.
- Wallace T.C., Bailey R.L., Blumberg J.B., Burton-Freeman B., Chen C-y.O., Crowe-White K.M., Drewnowski A., Hooshmand S., Johnson E., Lewis R., Murray R., Shapses S.A., Wang D.D. 2020. Fruits, vegetables, and health: A comprehensive narrative, umbrella review of the science and recommendations for enhanced public policy to improve intake. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 60 (13): 2174–2211. DOI: 10.1080/10408398.2019.1632258
- [www.fao.org/3/cb2395en/online/src/html/fruit-and-vegetables.html](http://www.fao.org/3/cb2395en/online/src/html/fruit-and-vegetables.html)
- [www.gov.pl/web/rolnictwo/wyszukiwarka-srodkow-ochrony-roslin](http://www.gov.pl/web/rolnictwo/wyszukiwarka-srodkow-ochrony-roslin)