

## Pesticide residues in agricultural crops (2012)

### Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2012)

Anna Nowacka<sup>1</sup>, Bogusław Gnusowski<sup>1</sup>, Stanisław Walorczyk<sup>1</sup>, Dariusz Drożdżyński<sup>1</sup>, Michał Raczkowski<sup>1</sup>, Agnieszka Hołodyńska-Kulas<sup>1</sup>, Dorota Frąckowiak<sup>1</sup>, Anna Wójcik<sup>1</sup>, Andrzej Ziółkowski<sup>1</sup>, Monika Przewoźniak<sup>1</sup>, Witold Swoboda<sup>1</sup>, Urszula Rzeszutko<sup>2</sup>, Izabela Domańska<sup>2</sup>, Klaudia Pszczolińska<sup>3</sup>, Bożena Łozowicka<sup>3</sup>, Piotr Kaczyński<sup>3</sup>, Ewa Rutkowska<sup>3</sup>, Magdalena Jankowska<sup>3</sup>, Izabela Hrynko<sup>3</sup>, Ewa Szpyrka<sup>4</sup>, Julian Rupa<sup>4</sup>, Krystyna Rogozińska<sup>4</sup>, Anna Kurdziel<sup>4</sup>, Magdalena Słowik-Borowiec<sup>4</sup>, Joanna Szala<sup>5</sup>, Marta Szponik<sup>5</sup>

#### Summary

In 2012, the Institute of Plant Protection – National Research Institute within the official control of pesticide residues tested samples of agricultural products originating from a primary production. The samples were taken randomly from domestic farms by inspectors of the Plant Health and Seed Inspection. The study comprised 236 compounds and 52 products. 1,302 samples were analysed, including 622 vegetable samples, 302 fruit samples, 356 cereal samples and 22 other product samples. Pesticide residues of 43 compounds were detected in 221 samples of 29 products. Residues of two or more pesticides were found in 4.6% of analysed samples. Pesticide residues were found in 30.1% of fruit samples, 17.5% of vegetable samples and 5.9% of cereal samples. Their presence was often observed in celeriac (57.1%), carrots (54.5%), gooseberries (50.0%), tomatoes (46.8%), sweet peppers (38.5%), apples (38.5%), strawberries (37.8%) and parsley roots (35.1%). Chlorpyrifos residues in carrots and Chinese cabbage, dithiocarbamates in pears, potatoes, currants, apples, strawberries, lettuce and tomatoes, captan in pears, boscalid in strawberries, linuron in parsley roots, azoxystrobin in tomatoes, cyprodinil and fludioxonil in strawberries were detected most frequently. The exceedances of the Maximum Residue Levels (MRLs) were found in 0.4% of the samples, while unauthorized substances in 2.2% of analysed samples.

**Key words:** pesticide residue monitoring; fruits; vegetables; cereals

#### Streszczenie

W roku 2012, Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w ramach urzędowej kontroli pozostałości środków ochrony roślin zbadał 1302 próbki płodów rolnych pochodzących z krajowej produkcji pierwotnej. Próbki zostały pobrane losowo z gospodarstw produkcyjnych przez inspektorów Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin i Nasiennictwa. Badania obejmowały 236 związków i 52 produkty. Zbadano 1302 próbki, w tym 622 próbki warzyw, 302 próbki owoców, 356 próbek zbóż i 22 próbki produktów należących do innych grup. Pozostałości 43 związków zostały wykryte w 221 próbkach 29 produktów. W 4,6% próbek wykryto więcej niż jedną pozostałość, przy czym maksymalnie 6. Obecność pozostałości została stwierdzona w 30,1% próbek owoców, 17,5% próbek warzyw i 5,9% próbek zbóż. Najczęściej występowały one w selerze korzeniowym (57,1%), marchwi (54,5%), agrestie (50,0%), pomidorach (46,8%), papryce (38,5%), jabłkach (38,5%), truskawkach (37,8%) i pietruszce (35,1%). Pozostałości chloropiryfosu w marchwi i kapuście pekińskiej, ditiokarbaminianów w gruszkach, ziemniakach, porzeczkach, jabłkach, truskawkach, sałacie i pomidorach, chlorotalonilu w pomidorach, kaptanu w gruszkach, boskalidu w truskawkach, linuronu w korzeniu pietruszki, azoksystrobinu w pomidorach, cyprodynilu i fludioksonilu w truskawkach były wykrywane najczęściej. Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) stwierdzono w 0,4% próbek, natomiast pozostałości niedozwolonych substancji w 2,2% próbek.

**Słowa kluczowe:** monitoring pozostałości pestycydów; owoce; warzywa; zboża

<sup>1</sup> Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy (IOR – PIB)  
Zakład Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin  
Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań

A.Nowacka@iorpib.poznan.pl

<sup>2</sup> Oddział IOR – PIB, Gliwicka 29, 44-153 Sośnicowice

<sup>3</sup> Terenowa Stacja Doświadczalna IOR – PIB, Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok

<sup>4</sup> Terenowa Stacja Doświadczalna IOR – PIB, Langiewicza 28, 35-101 Rzeszów

<sup>5</sup> Terenowa Stacja Doświadczalna IOR – PIB, Milicka 21, 55-100 Trzebnica

## Wstęp / Introduction

Badanie pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r) w żywności ma na celu ochronę zdrowia ludzi przed niepożądanymi skutkami ich stosowania w rolnictwie. W krajach Unii Europejskiej jest ono obligatoryjne. Za wykonywanie tego rodzaju badań odpowiedzialny jest każdy kraj członkowski. Są one prowadzone w poszczególnych krajach, w ramach monitoringu na poziomie krajowym oraz unijnym, na podstawie Rozporządzenia (WE) w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni (Rozporządzenie 2005).

W Polsce badania roślinnej produkcji pierwotnej, mające na celu ocenę prawidłowości stosowania ś.o.r., są realizowane na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Roślin i Nasiennictwa (GIORiN). Pozwalają one stwierdzić czy nasi producenci przestrzegają prawa związanego ze stosowaniem środków, w tym zapisów o ochronie roślin (Ustawa 2013), rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (MRiRW) w sprawie wykazu substancji aktywnych, których stosowanie w środkach ochrony roślin jest zabronione (Rozporządzenie 2010) oraz przytoczonego wyżej rozporządzenia dotyczącego najwyższych dopuszczalnych pozostałości pestycydów (NDP). Dzięki tym badaniom MRiRW dysponuje wiedzą o poziomach skażeń krajowych płodów rolnych pozostałościami ś.o.r., jak również o skuteczności obowiązujących przepisów regulujących warunki i sposoby ich stosowania. Na co dzień, badania te umożliwiają Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin i Nasiennictwa (PIORiN) prowadzenie nadzoru nad stosowaniem środków i identyfikowanie problemów występujących w tym obszarze. We wspomnianych badaniach uczestniczą od roku 1996 laboratoria Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego (IOR – PIB), przy czym od roku 2006 na mocy programów wieloletnich, czyli na podstawie umów zawieranych pomiędzy Ministrem Rolnictwa i Rozwoju

Wsi a Instytutem. Wyniki badań przekazywane są sukcesywnie do Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Roślin i Nasiennictwa (WIORiN). Informacje o nieprawidłowościach docierają do zainteresowanych stron w formie powiadomień RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed), zgodnie z wymaganiami Ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Ustawa 2010). Na ich podstawie nakładane są sankcje wobec naruszających prawo. Ponadto badania pozwalają na oszacowanie narażenia i ocenę ryzyka zdrowotnego konsumentów związanego z pobieraniem pozostałości ś.o.r. z dietą.

W roku 2012 roku, w ramach urzędowej kontroli prowadzonej przez PIORiN laboratoria IOR – PIB oceniły stan płodów rolnych pochodzących z 52 upraw, głównie warzyw, owoców i zbóż. Zakres oznaczeń ustalono w oparciu o wyniki wcześniejszych badań oraz dane o ś.o.r. używanych przez krajowych producentów, uzyskanych za pośrednictwem PIORiN.

## Materiały i metody / Materials and methods

Próbki były pobierane z produkcji pierwotnej, na obszarze całego kraju, w ramach urzędowej kontroli prowadzonej przez PIORiN. Losowy pobór próbek był zgodny z wymogami określonymi dla badań, mających na celu ocenę poziomów pozostałości pestycydów w żywności (Rozporządzenie 2007a). Harmonogram pobierania próbek został opracowany przez GIORiN, a za jego realizację były odpowiedzialne poszczególne WIORiN. Badania zostały wykonane w laboratoriach IOR – PIB, działających w Poznaniu, Białymstoku, Rzeszowie, Sońnicowicach i Trzebnicy. Sprawozdania z badań były przekazywane na bieżąco inspektoratom, przy czym wszelkie przypadki naruszenia prawa zostały także odnotowane w postaci raportów RASFF, obowiązujących w systemie wczesnego ostrzegania o niebezpiecznej żywności i paszach (Ustawa 2010).

Tabela 1. Badane produkty  
Table 1. Analysed products

Badane produkty <sup>1</sup> Analysed products	Liczba próbek Number of samples	% próbek – Percentage of samples	
		A <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>
1	2	3	4
Owoce – Fruits	302	23,2	
Owoce ziarnkowe – Pome fruits			
Gruszki – Pears	16	1,2	5,3
Jabłka – Apples	91	7,0	30,1
Owoce pestkowe – Stone fruits			
Czereśnie – Sweet cherries	4	0,3	1,3
Śliwki – Plums	5	0,4	1,7
Wiśnie – Sour cherries	28	2,2	9,3
Jagody i drobne owoce – Berries and small fruits			
Agrest – Gooseberry	4	0,3	1,3
Aronia – Chokeberry	2	0,2	0,7

1	2	3	4
Borówki – Blueberries	3	0,2	1,0
Czarny bez – Elderberry	1	0,1	0,3
Maliny – Raspberries	26	2,0	8,6
Porzeczki – Currants	27	2,1	8,9
Rokitnik – Seaberry	1	0,1	0,3
Truskawki – Strawberries	90	6,9	29,8
Winogrona – Grapes	4	0,3	1,3
Warzywa – Vegetables	622	47,8	
Warzywa korzeniowe i bulwiaste – Root and tuber vegetables			
Brukiew – Rutabaga	1	0,1	0,2
Buraki ćwikłowe – Beetroots	22	1,7	3,5
Marchew – Carrot	22	1,7	3,5
Pasternak – Parsnip	1	0,1	0,2
Pietruszka (korzeń) – Parsley root	37	2,8	5,9
Seler korzeniowy – Celeriac	7	0,5	1,1
Ziemniaki – Potatoes	74	5,7	11,9
Warzywa cebulowe – Bulb vegetables			
Cebula – Onion	33	2,5	5,3
Warzywa owocowe – Fruiting vegetables			
Cukinia – Zucchini	3	0,2	0,5
Ogórki – Cucumbers	68	5,2	10,9
Papryka – Sweet pepper	13	1,0	2,1
Pomidory – Tomatoes	62	4,8	10,0
Warzywa kapustne – Brassica vegetables			
Brokuł – Broccoli	22	1,7	3,5
Kalafior – Cauliflower	32	2,5	5,1
Kalarepa – Kohlrabi	1	0,1	0,2
Kapusta głowiasta – Head cabbage	82	6,3	13,2
Kapusta pekińska – Chinese cabbage	24	1,8	3,9
Warzywa liściowe – Leaf vegetables			
Sałata – Lettuce	16	1,2	2,6
Szczaw – Sorrel	1	0,1	0,2
Szpinak – Spinach	4	0,3	0,6
Warzywa strączkowe – Legume vegetables			
Fasola szparagowa – String bean	39	3,0	6,3
Bób – Broad bean	7	0,5	1,1
Warzywa łodygowe – Stem vegetables			
Por – Leek	30	2,3	4,8
Grzyby – Fungi			
Pieczarki – Button mushrooms	21	1,6	3,4
Nasiona roślin strączkowych, suche – Pulses, dry	6	0,5	
Groch – Pea	6	0,5	100,0
Nasiona oleiste – Oilseeds	2	0,2	
Nasiona rzepaku – Rapeseed	2	0,2	100,0
Zboża – Cereals	356	27,3	
Gryka – Buckwheat	3	0,2	0,8
Jęczmień – Barley	55	4,2	15,4
Kukurydza – Corn	14	1,1	3,9

1	2	3	4
Owies – Oat	29	2,2	8,1
Proso – Millet	1	0,1	0,3
Pszenica – Wheat	109	8,4	30,6
Pszenżyto – Triticale	40	3,1	11,2
Żyto – Rye	45	3,5	12,6
Mieszanki zbożowe – Cereal mixture	60	4,6	16,9
Napary ziołowe – Herbal infusions	1	0,1	
Babka lancetowata – Ribwort plantain	1	0,1	100,0
Rośliny cukrodajne – Sugar plants	10	0,8	
Burak cukrowy – Sugar beet	10	0,8	100,0
Rośliny paszowe – Forage plants <sup>4</sup>	3	0,2	
Bobik – Field bean	3	0,2	100,0

<sup>1</sup>klasyfikacja produktów według Rozporządzenia (WE) 396/2005 – classification of products according to Regulation (EC) 396/2005

<sup>2</sup>odsetek badanych próbek – percentage of analysed samples

<sup>3</sup>odsetek w grupie produktów – percentage within group of products

<sup>4</sup>produkty nieobjęte Rozporządzeniem (WE) 396/2005 – products not covered by Regulation (EC) 396/2005

Tabela 2. Poszukiwane związki

Table 2. Analysed compounds

Insektycydy i akaricydy Insecticides and acaricides	acephate, acetamidprid*, acrinathrin, aldrin, alpha-cypermethrin*, azinophos-ethyl, azinophos-methyl, beta-cyfluthrin, bifenthrin, bromopropylate, bromophos-ethyl, bromophos-methyl, buprofezin, cadusafos, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, chlorfenvinfos, chlorpyrifos*, chlorpyrifos-methyl, clothianidin, cyfluthrin, cypermethrin*, DDT (sum of p,p'- DDD, p,p'- DDE, o,p'- DDT, p,p'- DDT), deltamethrin, desmethyl pirimicarb, diazinon, dichlorvos, dicofol, dieldrin, diflubenzuron, dimethoate, endosulfan alpha, endosulfan beta, endosulfan sulphate, endrin, esfenvalerate*, ethion, etofenprox, ethoprosfos, fenazaquin*, fenchlorphos, fenoxycarb, fenthion, fenitrothion, fenpropathrin, fenvalerate, fipronil, flonicamid, formothion, $\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH, $\gamma$ -HCH (lindane), heptachlor, heptachlor endo-epoxide, heptachlor exo-epoxide, heptenophos, hexythiazox, 3-hydroxy-carbofuran, imidacloprid, indoxacarb*, isofenphos, isofenphos methyl, lambda-cyhalothrin*, malathion, mecarbam, methacriphos, methamidophos, methidathion, methiocarb, methiocarb sulfoxide, methomyl, methoxychlor, methoxyfenozide*, mevinphos, monocrotophos, oxamyl, omethoate, parathion-ethyl, parathion methyl, permethrin, phenthoate, phosalone, phosmet, piridaben*, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl*, pirimicarb*, piriproxyfen, propargite, prophenophos, propoxur, pyrazophos, quinalphos, spinosad, tau-fluvalinate, teflubenzuron, tebufenozide, tebufenpyrad, tetrachlorvinphos, tetradifon, thiachloprid*, thiamethoxam, triazophos, zeta-cypermethrin*
Fungicydy Fungicides	azaconazole, azoxystrobin*, benalaxyl, bitertanol, bromuconazole, boscalid*, bupirimate*, captan*, carbendazim*, carboxin, chlorothalonil*, cyazofamid, cymoxanil, cyprodinil*, cyproconazole*, dichlofluanid, dicloran, difenoconazole, diethofencarb, dimethomorph*, dimoxystrobin, diniconazole, diphenylamine, dithiocarbamates* (mancozeb, maneb, methiram, propineb, thiram, ziram) <sup>1</sup> , epoxiconazole*, etaconazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenhexamid*, fenpropimorph, fluchinonazole, fludioxonil*, fluoxastrobin, flusilazole, flutriafol, folpet*, fuberidazole, HCB, hexaconazole, imazalil, imibenconazole, iprodione*, iprovalicarb, kreozim-methyl, mepanipyrim, metalaxyl*, metconazole, metrafenone, myclobutanil*, oxadiksyl, paclobutrazol, penconazole, pencycuron, phenmedipham, picoxystrobin, pyrimethanil*, prochloraz*, procymidone, propiconazole*, proquinazid, pyraclostrobin*, quinoxifen, quintozone, spiroxamine, tebuconazole*, tecnazene, tetraconazole*, thiabendazole, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazoxide, trifloxystrobin*, triticonazole, vinclozolin*, zoxamide
Herbicydy i regulatory wzrostu Herbicides and growth regulators	acetochlor, atrazine, bromacil, chloridazon, chlorotoluron, chloroxuron, chlorpropham, clomazone, cyanazine, cyprazine, desmedipham, diflufenican, dimethachlor, dimethenamid, diuron, ethofumesate, flufenacet, fluorochloridone*, flurtamone, isoproturon*, lenacil, linuron*, mesosulfuron-methyl, metamatron, metazachlor, metholachlor, metosulam, metribuzin, napropamide, nitrofen, oxyfluorfen, pendimethalin*, pethoxamid, propaquizafop, propazine, propham, promethrin, propachlor, propyzamide, quinmerac, simazine, sulcotrione, sulfometuron-methyl, tembotrione, terbutylazine, terbutryn, triasulfuron, trifluralin, trinexapac-ethyl

<sup>1</sup>oznaczane jako pozostałości CS<sub>2</sub> – determined as CS<sub>2</sub> residues

\*związki wykryte – compounds detected

Badania obejmowały 52 produkty (tab. 1), z czego większość, tj. 98,3% stanowiły owoce, warzywa i zboża, natomiast zaledwie 1,7% produkty należące do grupy: nasion strączkowych, naparów ziołowych, roślin oleistych,

cukrodajnych i paszowych. Spośród 1302 próbek, 47,8% badanych stanowiły warzywa, 23,2% – owoce, 27,3% – zboża i ich mieszanki. Najwyższy odsetek badanych próbek stanowiły próbki pszenicy (8,4%), jabłek (7,0%)

i truskawek (6,9%). Ogółem poszukiwano pozostałości 236 związków, w tym 108 z grupy insektycydów i akarycydów, 79 fungicydów oraz 49 z grupy herbicydów i regulatorów wzrostu (tab. 2).

W badaniach zastosowano sprawdzone, głównie wielopozostałościowe, metody badawcze. Analizy polegały na wyekstrahowaniu pozostałości ś.o.r. przy użyciu rozpuszczalników organicznych oraz oczyszczaniu ekstraktu m.in. metodą podziału ciecz/ciecz, ekstrakcji do fazy stałej (SPE – solid-phase extraction) i dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (dSPE – dispersive solid-phase extraction). Część badań wykonano szeroko stosowaną obecnie w analizie pozostałości ś.o.r. metodą QuEChERS (Walorczyk 2008; Walorczyk i Drożdżyński 2011). Oznaczenia ilościowe wykonano wykorzystując techniki chromatograficzne: chromatografię gazową i cieczową z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS, LC-MS/MS), chromatografię gazową z detektorami selektywnymi – wychwyty elektronów i termojonowym (GC-ECD/NPD) oraz chromatografię cieczową z detektorem fotodiodowym (HPLC-PDA). Wyniki badań potwierdzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w unijnym dokumencie dotyczącym walidacji metod i procedur jakości w analizie żywności i paszach (Method 2011). Pozostałości ditiokarbaminianów, oznaczane i wyrażane jako CS<sub>2</sub>, oznaczono metodą spektrofotometryczną (Chmiel 1979). Laboratoria potwierdziły ponadto wiarygodność stosowanych metod analitycznych, uzyskując wyniki zadowalające, w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez Laboratoria Referencyjne Unii Europejskiej<sup>1</sup> oraz FAPAS<sup>2</sup>.

Wyniki badań zostały ocenione z uwzględnieniem domyślnej (50%) niepewności rozszerzonej, zalecanej w urzędowych badaniach pozostałości pestycydów w żywności i paszach w krajach Unii Europejskiej (Method 2011).

## Wyniki i dyskusja / Results and discussion

W 221 badanych próbkach (17,0%) stwierdzono pozostałości ś.o.r. (rys. 1). W 161 próbkach (12,4%) wykryto pozostałość jednego związku. W 4,6% próbek znaleziono kilka pozostałości: w 2,5% – 2 związków, w 1,3% – 3 związków, w 0,7% – 4 związków i w 0,1% – 5 związków. Ogółem stwierdzono pozostałości 43 z 236 poszukiwanych substancji, w tym 25 fungicydów, 14 insektycydów i 4 herbicydów (tab. 2). Wśród 319 wykrytych pozostałości największy odsetek stanowiły pozostałości fungicydów (73,0%), mniejszy insektycydów i akarycydów (22,9%) i nieznaczny herbicydów (4,1%). W jabłkach, truskawkach i pomidorach stwierdzono najwięcej badanych substancji, odpowiednio – 18, 13, 12, natomiast w pozostałych produktach maksymalnie – 6, co wynikało ze zróżnicowanego asortymentu substancji

czynnych dopuszczonych do ochrony poszczególnych upraw, jak i sposobu ich stosowania.

Obecność pozostałości stwierdzono w 30,1% próbek owoców, 17,5% warzyw i 5,9% zbóż (rys. 1), ogółem w 29 z 52 badanych produktów (rys. 2). Na zaobserwowaną w 2012 roku dość niską częstość wykrywania pozostałości ś.o.r. w krajowej produkcji pierwotnej wpłynął zarówno dobór, jak i liczba badanych produktów, zwłaszcza wysoki odsetek próbek zbóż, w których pozostałości wykrywano sporadycznie. Częstość wykrywania pozostałości w poszczególnych produktach była wyraźnie zróżnicowana. W 23 produktach pozostałości w ogóle nie stwierdzono, a w 14 innych – w mniej niż 25 procentach próbek. Tylko w 15 produktach pozostałości występowały częściej. W czterech z nich: selerze, marchwi, agrestie i pomidorze ich obecność stwierdzano dość często, w mniej więcej co drugiej badanej próbce. Dane o rodzaju i stężeniach wykrytych związków zamieszczono w tabeli 3.

Pozostałości stwierdzono najczęściej w marchwi, pomidorach, papryce, jabłkach, truskawkach i pietruszce (produkty, gdzie badanych było nie mniej niż 10 próbek). Najpowszechniej występowały pozostałości: chloropiryfosu w marchwi i kapuście pekińskiej, ditiokarbaminianów w gruszkach, ziemniakach, porzeczkach, jabłkach, truskawkach, sałacie i pomidorach, chlorotalonilu w pomidorach, kaptanu w gruszkach, boskalidu w truskawkach, linuronu w pietruszce, azoksystrobiny w pomidorach, cyprodynilu i fludioksonilu w truskawkach.

Bardzo niewiele, bo 0,4% próbek zawierało pozostałości przekraczające najwyższe dopuszczalne poziomy (NDP). Dużo częściej łamanie prawa wiązało się z zastosowaniem preparatów niedopuszczonych (2,2%) i było w głównej mierze notowane w przypadku upraw warzywniczych. Typowe naruszenie przepisów polegało na przykład na zastosowaniu preparatów przeznaczonych do ochrony marchwi w uprawie innych roślin korzeniowych – pietruszki i selera lub zalecanych do ochrony pomidora w uprawie ogórka. Stwierdzono jednostkowy przypadek zaaplikowania w uprawie pomidora substancji czynnej – winklozolin, wycofanej z obrotu w Unii Europejskiej z dniem 1.01.2007 r. (Rozporządzenie 2007b). Szczegółowy opis zanotowanych naruszeń przedstawiono w tabeli 4. i 5. Należy podkreślić, że niewłaściwe stosowanie środków w krajowej produkcji jest problemem marginalnym. Na podstawie corocznych badań, prowadzonych od lat, można wnioskować, że przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości w produkcji pierwotnej zdarzają się coraz rzadziej (Nowacka i wsp. 2008, 2009, 2010, 2011, 2012), co jest zjawiskiem nadzwyczaj pozytywnym. Z kolei, nieprawidłowości wynikające ze stosowania niedopuszczonych środków, utrzymujące się na poziomie 2–3%, są głównie związane z produkcją małoobszarową, gdzie wachlarz dostępnych środków nie jest tak duży, jak dla upraw wielkoobszarowych. Problem ten można byłoby ograniczyć, rozszerzając w miarę możliwości rejestrację dostępnych środków na uprawy małoobszarowe. Tego rodzaju działania powinny zostać poczynione przez zainteresowanych producentów w ramach przysługujących im możliwości. Obowiązujące przepisy, art. 6 ustawy z 8 marca 2013 r. o środkach ochrony roślin

<sup>1</sup> EURL-Proficiency Test-FV-14, 2012. Pesticide Residues in Pear Homogenate. Final report.

EUPT-C6, 2012. Report on Proficiency Test on incurred and spiked pesticides in barley. Final report.

EUPT-SRM7, 2012. EU Proficiency Test on the Analysis of Spiked and Incurred Pesticides in Milled Dry Lentils. Final report.

<sup>2</sup> FAPAS – The Food Analysis Performance Assessment Scheme, FERA, York, UK. Proficiency Test 19139. Pesticide Residues in Apricot Purée.

Tabela 3. Pozostałości ś.o.r. wykryte w badanych produktach  
 Table 3. Pesticide residues detected in analysed products

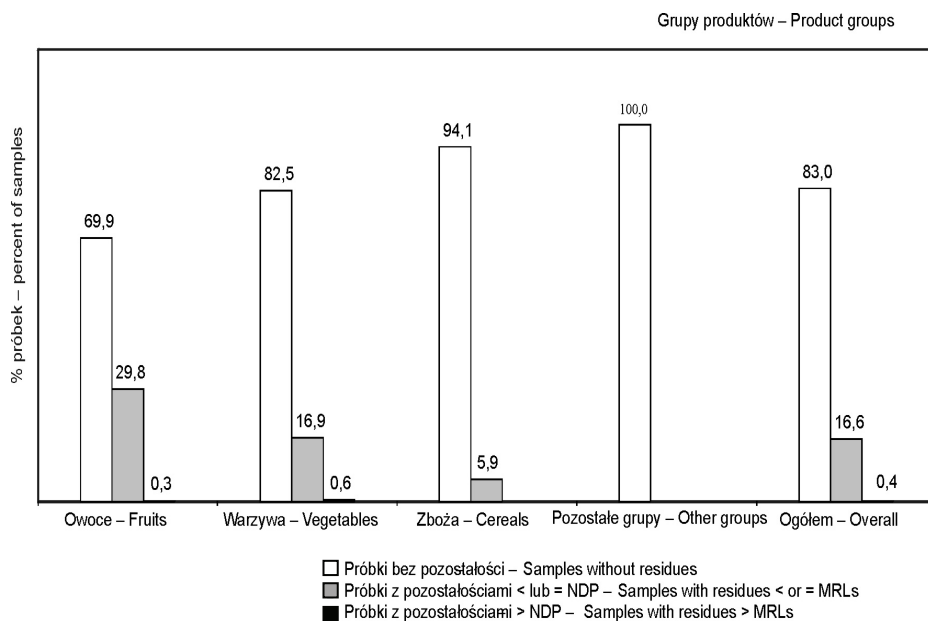
Produkt Product	Związek Compound	Liczba badanych próbek Number of analysed samples	Próbki z pozostałościami Samples with residues		Zakres wykrywanych pozostałości Range of detected residues	
			liczba number	procent percentage	min	max
					[mg/kg]	
1	2	3	4	5	6	7
Owoce – Fruits						
Owoce ziarnkowe – Pome fruits						
Gruszki – Pears	dithiocarbamates	16	4	25,0	0,05	0,58
	captan	16	3	18,8	0,07	0,16
	pyrimethanil	16	1	6,3	0,18	0,18
Jabłka – Apples	acetamiprid	91	4	4,4	0,01	0,21
	boscalid	91	6	6,6	0,01	0,153
	chlorpyrifos	91	2	2,2	0,01	0,02
	cyprodinil	91	3	3,3	0,01	0,07
	dithiocarbamates	91	15	16,5	0,02	0,2
	fenazaquin	91	4	4,4	0,01	0,02
	fludioxonil	91	1	1,1	0,04	0,04
	indoxacarb	91	3	3,3	0,02	0,03
	captan	91	3	3,3	0,03	0,07
	carbendazim	91	6	6,6	0,02	0,11
	methoxyfenozide	91	2	2,2	0,02	0,03
	myclobutanil	91	1	1,1	0,015	0,015
	pyrimethanil	91	5	5,5	0,01	0,12
	pirimicarb	91	1	1,1	0,09	0,09
	propikonazol	91	1	1,1	0,011	0,011
	propiconazole	91	1	1,1	0,08	0,08
	thiacloprid	91	1	1,1	0,01	0,01
	trifloxystrobin	91	3	3,3	0,01	0,04
Owoce pestkowe – Stone fruits						
Czereśnie – Sweet cherries	tebuconazole	4	1	25,0	0,01	0,01
Wiśnie – Sour cherries	cypermethrin	28	1	3,6	0,03	0,03
	dithiocarbamates	28	1	3,6	0,10	0,10
	captan	28	1	3,6	0,19	0,19
Jagody i drobne owoce – Berries and small fruits						
Agrest – Gooseberry	bupirimate	4	2	50,0	0,07	0,1
Borówki – Blueberries	dithiocarbamates	3	1	33,3	0,23	0,23
Maliny – Raspberries	cyprodinil	26	2	7,7	0,18	0,4
	fenhexamid	26	1	3,8	0,61	0,61
	fludioxonil	26	2	7,7	0,15	0,26
	pyrimethanil	26	2	7,7	0,07	0,14

1	2	3	4	5	6	7
Porzeczki – Currants	alfa-cypermethrin	27	2	7,4	0,01	0,04
	dithiocarbamates	27	5	18,5	0,14	2,2
	esfenvalerate	27	1	3,7	0,02	0,02
	fenazaquin	27	2	7,4	0,02	0,16
	lambda-cyhalothrin	27	2	7,4	0,02	0,02
Truskawki – Strawberries	alfa-cypermethrin	90	1	1,1	0,02	0,02
	boscalid	90	15	16,7	0,04	1,1
	cyprodinil	90	9	10,0	0,01	0,21
	dithiocarbamates	90	14	15,6	0,09	2,9
	fenazaquin	90	1	1,1	0,13	0,13
	fenhexamid	90	6	6,7	0,02	1,11
	fludioxonil	90	9	10,0	0,01	0,11
	folpet	90	2	2,2	0,03	0,08
	iprodione	90	1	1,1	0,29	0,29
	piridaben	90	2	2,2	0,09	0,14
	pyrimethanil	90	4	4,4	0,02	0,09
	tebuconazole	90	2	2,2	0,01	0,04
	trifloxystrobin	90	1	1,1	0,01	0,01
	Warzywa – Vegetables					
Warzywa korzeniowe i bulwiaste – Root and tuber vegetables						
Marchew – Carrot	azoxystrobin	22	1	4,5	0,01	0,01
	boscalid	22	1	4,5	0,03	0,03
	chlorpyrifos	22	10	45,5	0,01	0,41
	linuron	22	2	9,1	0,02	0,07
Pietruszka (korzeń) Parsley root	azoxystrobin	37	3	8,1	0,01	0,05
	boscalid	37	2	5,4	0,01	0,03
	chlorpyrifos	37	3	8,1	0,015	0,1
	fluorochloridone	37	1	2,7	0,03	0,03
	linuron	37	5	13,5	0,02	0,52
	pendimethalin	37	3	8,1	0,01	0,02
Seler korzeniowy – Celeriac	azoxystrobin	7	1	14,3	0,08	0,08
	chlorpyrifos	7	3	42,9	0,02	0,08
	linuron	7	1	14,3	0,10	0,10
Ziemniaki – Potatoes	chlorpyrifos	74	2	2,7	0,01	0,01
	dithiocarbamates	74	17	23,0	0,03	0,07
	zeta-cypermethrin	74	1	1,4	0,03	0,03
Warzywa owocowe – Fruiting vegetables						
Ogórki – Cucumbers	azoxystrobin	68	2	2,9	0,02	0,04
	boscalid	68	1	1,5	0,01	0,01
	chlorpyrifos	68	1	1,5	0,03	0,03
	chlorothalonil	68	3	4,4	0,01	0,03
	metalaxyl	68	1	1,5	0,03	0,03

1	2	3	4	5	6	7
Papryka – Sweet pepper	azoxystrobin	13	2	15,4	0,02	0,04
	dithiocarbamates	13	1	7,7	0,08	0,08
	iprodione	13	1	7,7	0,13	0,13
	pirimicarb	13	1	7,7	0,01	0,01
Pomidory – Tomatoes	azoxystrobin	62	8	12,9	0,02	0,2
	boscalid	62	1	1,6	0,19	0,19
	bupirimate	62	1	1,6	0,29	0,29
	chlorothalonil	62	14	22,6	0,02	0,81
	cyprodinil	62	2	3,2	0,01	0,22
	dimethomorph	62	3	4,8	0,39	0,99
	dithiocarbamates	62	7	11,3	0,08	0,46
	fludioxonil	62	2	3,2	0,01	0,02
	iprodione	62	1	1,6	0,33	0,33
	carbendazim	62	1	1,6	0,01	0,01
	lambda-cyhalothrin	62	2	3,2	0,04	0,057
	vinclozolin	62	1	1,6	1,24	1,24
Warzywa kapustne – Brassica vegetables						
Brokuł – Broccoli	cypermethrin	22	1	4,5	0,04	0,04
Kapusta pekińska Chinese cabbage	boscalid	24	2	8,3	0,02	0,03
	chlorpyrifos	24	4	16,7	0,01	0,11
	chlorothalonil	24	1	4,2	0,07	0,07
	iprodione	24	2	8,3	0,28	0,56
Warzywa liściowe – Leaf vegetables						
Sałata – Lettuce	azoxystrobin	16	1	6,3	0,07	0,07
	dithiocarbamates	16	2	12,5	0,59	0,67
Szpinak – Spinach	dithiocarbamates	4	1	25,0	0,12	0,12
Warzywa strączkowe – Legume vegetables						
Fasola szparagowa String bean	chlorpyrifos	39	1	2,6	0,02	0,02
	chlorothalonil	39	1	2,6	0,02	0,02
	cyprodinil	39	2	5,1	0,17	0,31
	fludioxonil	39	1	2,6	0,08	0,08
	iprodione	39	2	5,1	0,05	0,07
Warzywa łodygowe – Stem vegetables						
Por – Leek	chlorpyrifos	30	1	3,3	0,02	0,02
Grzyby – Fungi						
Pieczarki – Button mushrooms	prochloraz	21	2	9,5	0,03	0,86
Zboża – Cereals						
Jęczmień – Barley	cyprokonazol	55	1	1,8	0,01	0,01
	pirimiphos-methyl	55	4	7,3	0,01	0,18
Owies – Oat	epoxiconazole	29	1	3,4	0,02	0,02
Pszenica – Wheat	isoproturon	109	1	0,9	0,03	0,03
	pirimiphos-methyl	109	6	5,5	0,02	1,36



1	2	3	4	5	6	7
Pszenżyto – Triticale	carbendazim	40	1	2,5	0,02	0,02
	pirimiphos-methyl	40	2	5,0	0,02	0,04
	tebuconazole	40	1	2,5	0,01	0,01
Żyto – Rye	pirimiphos-methyl	45	2	4,4	0,07	0,319
	tebuconazole	45	1	2,2	0,07	0,07
Mieszanki zbożowe – Cereal mixtures	pirimiphos-methyl	60	1	1,7	0,05	0,05



Rys. 1. Pozostałości ś.o.r. w poszczególnych grupach produktów (2012)  
 Fig. 1. Pesticide residues in product groups (2012)

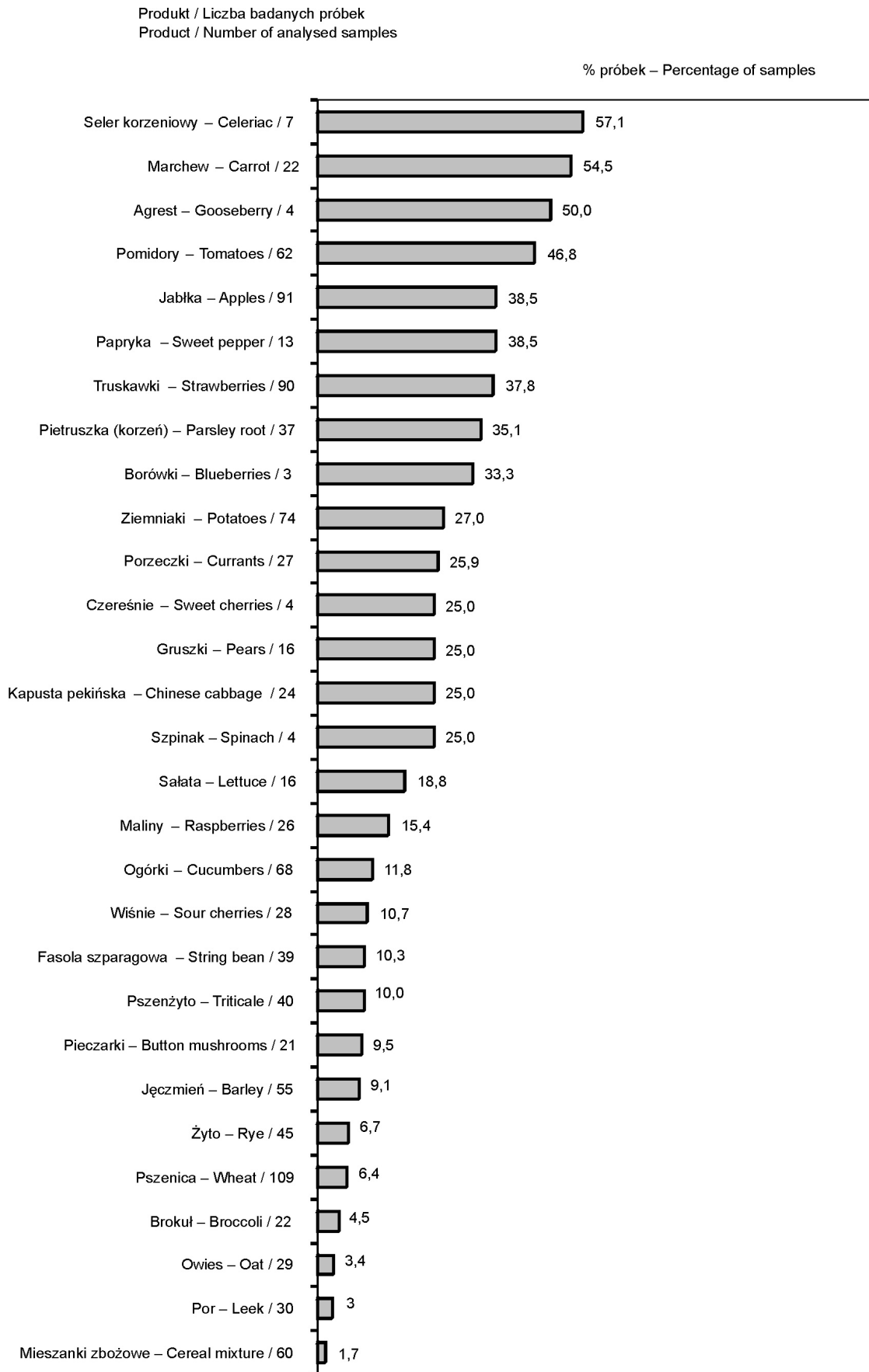
Tabela 4. Produkty, w których stwierdzono przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości  
 Table 4. Products with residues exceeding the Maximum Residue Levels

Produkt Product	Związek Compound	Przekroczenia NDP <sup>1</sup> MRLs exceedances		Poziom pozostałości Residue level [mg/kg]	NDP MRLs [mg/kg]
		liczba number	procent percent		
Kapusta pekińska – Chinese cabbage	chlorothalonil	1	4,2	0,07	0,01
Marchew – Carrot	chlorpyrifos	1	4,5	0,41	0,1
Pietruszka (korzeń) – Parsley root	linuron	1	2,7	0,52	0,2
Pomidory – Tomatoes	vinclozolin	1	1,6	1,24	0,05
Porzeczki – Currants	fenazaquin	1	3,7	0,16	0,01

<sup>1</sup>najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości – Maximum Residue Levels

(Ustawa 2013), również art. 51 ust. 1 rozporządzenia 1107/2009 (Rozporządzenie 2009) przewidują możliwość rozszerzenia zakresu zezwolenia na wprowadzenie do obrotu i stosowanie środka ochrony roślin na zastosowania małoobszarowe. Produkt, dla którego chcemy uzyskać

rozszerzenie zezwolenia na takie zastosowanie musi być zarejestrowany w Polsce. Wniosek o wydanie zezwolenia na zastosowania małoobszarowe dla ś.o.r. można również składać w ramach procedury wzajemnego uznawania zezwoleń (o której mowa w art. 40. ust. 1 rozporządzenia



Rys. 2. Częstotliwość występowania pozostałości ś.o.r. w poszczególnych produktach (2012)  
Fig. 2. Frequency of occurrence of pesticide residues in individual products (2012)

Tabela 5. Produkty z pozostałościami środków niedozwolonych  
Table 5. Products with residues of unapproved plant protection products (PPPs)

Produkt Product	Związek Compound	Próbki z pozostałościami środków niedozwolonych Samples with residues of unapproved PPPs		Poziom pozostałości Residue level [mg/kg]	NDP <sup>1</sup> MRLs [mg/kg]
		liczba number	procent percent		
Fasola szparagowa – String bean	iprodione	2	5,1	0,05; 0,07	5,0
Jabłka – Apples	carbendazim	2	2,2	0,11; 0,11	0,2
Kapusta pekińska – Chinese cabbage	boscalid	1	4,2	0,03	3,0
	boscalid	1	4,2	0,02	3,0
	chlorothalonil			0,07	0,01
	iprodione			0,28	5,0
	iprodione	1	4,2	0,56	5,0
Ogórki – Cucumbers	azoxystrobin	2	2,9	0,02; 0,04	1,00
	boscalid	1	1,5	0,01	3,00
	chlorpyrifos	1	1,5	0,03	0,05
	epoxiconazole	1	3,4	0,02	1,50
Papryka – Sweet pepper	iprodione	1	7,7	0,13	5,00
Pietruszka (korzeń) – Parsley root	boscalid	1	2,7	0,03	3,00
	boscalid	1	2,7	0,01	3,00
	chlorpyrifos			0,04	0,05
	azoxystrobin	2	5,4	0,01; 0,03	1,00
	chlorpyrifos	1	2,7	0,1	0,05
Pomidory – Tomatoes	vinclozolin	1	1,6	1,24	0,05
Por – Leek	chlorpyrifos	1	3,3	0,02	0,01
Czarne porzeczki – Black currants	fenazaquin	2	7,4	0,02; 0,16	0,01
Seler – Celeriac	chlorpyrifos	3	42,9	0,02; 0,07; 0,08	0,05
Truskawki – Strawberries	iprodione	1	1,1	0,29	15,0
Ziemniaki – Potatoes	chlorpyrifos	2	2,7	0,01; 0,01	0,05

<sup>1</sup>najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości – Maximum Residue Levels

1107/2009). W takim przypadku podstawą prawną do złożenia wniosku jest art. 51 ust. 7 rozporządzenia 1107/2009. Szczegółowe informacje można znaleźć na stronie internetowej Polskiego Stowarzyszenia Ochrony Roślin pod adresem: <http://www.psor.pl/sordum.php>. Rozwiązanie tej kwestii byłoby korzystne nie tylko dla wytwórców, ale także dla konsumentów żywności.

W roku 2012, podobnie jak w latach ubiegłych, największy odsetek pozostałości zarejestrowano w owocach oraz niektórych warzywach korzeniowych (marchew, pietruszka, seler) i owocowych (pomidor, papryka), przy czym dominujące były pozostałości fungicydów. Biorąc pod uwagę procent odnotowanych nieprawidłowości w stosowaniu środków, zanieczyszczenie krajowych produktów rolnych w 2012 roku wyglądało korzystniej na tle ostatnich kilku lat (Nowacka i wsp. 2008, 2009, 2010, 2011, 2012), jak również w porównaniu z obserwowanym

w skali Unii Europejskiej, bowiem przekroczenia NDP stwierdzone w 2010 roku w skoordynowanym unijnym programie kontroli i krajowych monitoringach żywności stanowiły odpowiednio – 1,6 i 2,8% (Scientific 2013).

## Wnioski / Conclusions

1. Bardzo nieznaczny odsetek produktów rolnych pochodzących z krajowej produkcji pierwotnej zawierał pozostałości niedozwolone lub przekraczające najwyższe dopuszczalne poziomy.
2. Na ogół wykroczenia związane z nieprawidłowym stosowaniem środków wynikały z użycia środka zarejestrowanego do ochrony innej uprawy lub substancji czynnej wycofanej z obrotu.

## Literatura / References

- Chmiel Z. 1979. Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chemia Anal.* 24: 505–511.
- Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2011. Document No. 12495/2011. Supersedes Document No. SANCO/10684/2009.
- 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., Rupar J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A. 2008. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2007). [Pesticide residues in crops (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 E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Machowska A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J., Sadło S. 2009. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2008). [Pesticide residues in crops (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 A., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J. 2010. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2009). [Pesticide residues in crops (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 A., Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hrynko I., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J. 2011. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2010). [Pesticide residues in crops (2010)]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 51 (4): 1723–1738.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska-Kulas A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski A., Przewoźniak M., Swoboda W., Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hrynko I., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Szala J., Szponik M., Michel M. 2012. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2011). [Pesticide residues in crops (2011)]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 52 (4): 1106–1116.
- 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 16.3.2005, str. 1.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. w sprawie pobierania próbek żywności w celu oznaczania poziomów pozostałości pestycydów. 2007a. *Dz. U.* nr 207, poz. 1502.
- Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1376/2007 z dnia 23 listopada 2007 r. zmieniające załącznik I do rozporządzenia (WE) nr 304/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczącego wywozu i przywozu niebezpiecznych chemikaliów. 2007b. *Dz. U. L* 307 z 24.11.2007 r., str. 14.
- 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. U. L* 309 z 24.11.2009 r., str. 1.
- 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.
- Scientific Report of EFSA. The 2010 European Union Report on Pesticide Residues in Food. 2013. *EFSA J.* 11 (3), 3130 pp.
- Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. 2010. *Dz. U.* 2010 nr 136 poz. 914, z późn. zm.
- Ustawa z dnia z 8 marca 2013 r. o środkach ochrony roślin. 2013. *Dz. U.* z 2013 poz. 455.
- Walorczyk S. 2008. Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry II. Improvement and extension to new analytes. *J. Chromatogr. A* 1208: 202–214.
- Walorczyk S., Drożdżyński D. 2011. Development and validation of a routine multiresidue method for determining 140 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry. *J. AOAC Int.* 94 (5): 1625–1642.