

Pesticide residues in Polish crops (2011)

Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2011)

Anna Nowacka¹, Bogusław Gnusowski¹, Stanisław Walorczyk¹, Dariusz Drożdżyński¹, Michał Raczkowski¹, Agnieszka Hołodyńska¹, Dorota Frąckowiak¹, Anna Wójcik¹, Andrzej Ziółkowski¹, Monika Przewoźniak¹, Witold Swoboda¹, Urszula Rzeszutko², Irena Domańska², Joanna Jurys³, Bożena Łozowicka³, Piotr Kaczyński³, Ewa Rutkowska³, Magdalena Jankowska³, Izabela Hrynko³, Ewa Szpyrka⁴, Julian Rupa⁴, Krystyna Rogozińska⁴, Anna Kurdziel⁴, Magdalena Słowik-Borowiec⁴, Joanna Szala⁵, Marta Szponik⁵, Monika Michel⁶

Summary

In 2011, a total of 977 samples of domestic crops were tested in the official control of pesticide residues carried out by the Institute of Plant Protection – National Research Institute. The samples were taken randomly by the staff of Plant Health and Seed Inspection at production sites in the whole country. The monitoring programme covered 230 compounds and 38 products. 126 samples of fruit, 484 samples of vegetables, 346 samples of cereals and 21 samples belonging to other products groups were analysed. Residues of 43 compounds were detected in 21.7% of the samples. Violations of MRLs were found in 0.6% of analysed samples, while the unauthorised plant protection product use in 2.5% of samples tested. Pesticide residues were detected in 58.7% of fruit samples, 23.8% of vegetable samples and 4.9% of cereal samples and in 28.6% of other samples. They were found most often in samples of apples (60.5%), tomatoes (52.6%), sweet peppers (50.0%) and carrots (42.1%). Most of the residues detected in twenty five commodities were fungicides and insecticides, and their percentages from 335 findings were equal respectively to 63.9% and 32.5%. The most commonly found were residues of chlorothalonil in tomatoes (31.6%), chlorpyrifos in carrots (28.9%), prochloraz in mushrooms (26.1%), and dithiocarbamates in apples (25.4%), potatoes (24.2%) and tomatoes (21.1%).

Key words: pesticide residues, fruit, vegetables, cereals

Streszczenie

W ramach urzędowej kontroli pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.) przeprowadzonej przez Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w 2011 roku, zbadano 977 próbek krajowych płodów rolnych. Próbkę były pobierane losowo przez pracowników Państwowej Ochrony Roślin i Nasiennictwa w miejscach produkcji, na obszarze całego kraju. Program badań obejmował 230 związków i 38 produktów. Zbadano 126 próbek owoców, 484 próbki warzyw, 346 próbek zbóż i 21 próbek płodów rolnych zakwalifikowanych do 6 innych grup produktów. Wykryto pozostałości 43 związków w 21,7% próbek. Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) stwierdzono w 0,6% próbek, a stosowanie środków niedozwolonych w 2,5% próbek. Pozostałości ś.o.r. wykryto w 58,7% próbek owoców, 23,8% próbek warzyw, 4,9% próbek zbóż i 28,6% pozostałych próbek, najczęściej w próbkach jabłek (60,5%), pomidorów (52,6%), papryki (50,0%) oraz marchwi (42,1%). Większość pozostałości obecnych w dwudziestu pięciu produktach stanowiły pozostałości fungicydów i insektycydów, a ich procent, spośród 335 wykrytych, był równy odpowiednio 63,9% i 32,5%. Najpowszechniej występowały pozostałości chlorotalonilu w pomidorach (31,6%), chloropirifosu w marchwi (28,9%), prochlorazu w pieczarkach (26,1%) oraz ditiokarbaminianów w jabłkach (25,4%), ziemniakach (24,2%) i pomidorach (21,1%).

Słowa kluczowe: pozostałości pestycydów, owoce, warzywa, zboża

¹ Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy (IOR – PIB)

Zakład Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin

Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań

a.nowacka@iorpi.b.poznan.pl

² Oddział IOR – PIB, Gliwicka 29, 44-153 Sońcówice

³ Terenowa Stacja Doświadczalna IOR – PIB, Chełmońskiego 22, 15-152 Białystok

⁴ Terenowa Stacja Doświadczalna IOR – PIB, Langiewicza 28, 35-101 Rzeszów

⁵ Terenowa Stacja Doświadczalna IOR – PIB, Miłicka 21, 55-100 Trzebnica

⁶ Terenowa Stacja Doświadczalna IOR – PIB, Piłgowa 16, 87-100 Toruń

Wstęp / Introduction

Jednym z najważniejszych elementów ochrony zdrowia człowieka przed ujemnymi skutkami stosowania środków ochrony roślin (ś.o.r.) w praktyce rolniczej są urzędowe badania kontrolne pozostałości tych związków w płodach rolnych. Badania takie w ramach monitoringu żywności, zarówno skoordynowanego, jak i krajowego, prowadzone są przez kraje członkowskie Unii Europejskiej (UE) 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).

Pozostałości chemicznych ś.o.r. w krajowych płodach rolnych monitorowane są w Polsce przez laboratoria Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego (IOR – PIB) już od 1971 roku. W latach 1996–2005 badania były prowadzone na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Roślin i Nasiennictwa (GIORiN), natomiast od roku 2006 są realizowane w ramach programów wieloletnich, na podstawie umowy zawartej pomiędzy Ministrem Rolnictwa i Rozwoju Wsi (MRiRW) a Instytutem. Celem badań jest sprawdzenie przestrzegania przez producentów płodów rolnych zapisów ustawy o ochronie roślin (Ustawa 2008), rozporządzenia MRiRW w sprawie wykazu substancji aktywnych, których stosowanie w ś.o.r. jest zabronione (Rozporządzenie 2010) oraz wspomnianego wyżej rozporządzenia dotyczącego najwyższych dopuszczalnych pozostałości pestycydów (NDP). Dostarczają one Ministerstwu wiarygodnych i reprezentatywnych informacji o zakresach i poziomach występujących skażeń płodów rolnych, a także informują o skuteczności istniejących przepisów regulujących warunki i sposoby stosowania ś.o.r. w krajowej praktyce rolniczej. Badania te pozwalają w porę identyfikować ewentualne problemy i usprawnić nadzór nad prawidłowym stosowaniem środków w praktyce ochrony roślin prowadzony przez Państwową Inspekcję Ochrony Roślin i Nasiennictwa (PIORiN). Wyniki badań są przesyłane sukcesywnie do Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Roślin i Nasiennictwa. Informacje o naruszeniu prawa są przekazywane w formie powiadomień w ramach systemu wczesnego ostrzegania o niebezpiecznej żywności i paszach (RASFF – Rapid Alert System for Food and Feed), zgodnie z wymaganiami Ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Ustawa 2010). Stanowią one podstawę do zastosowania sankcji wobec naruszających postanowienia wspomnianego wyżej prawa. Przeprowadzone badania pozwalają ponadto na coroczną ocenę narażenia zdrowotnego konsumentów związanego z pobieraniem pozostałości ś.o.r. w produktach krajowych.

W roku 2011 roku kontrolą objętych zostało 38 upraw, głównie takich, które dają plony w okresie jesiennym. Przeważający odsetek badanych produktów stanowiły jabłka, ziemniaki i ziarna zbóż. Doboru związków dokonano na podstawie wyników wcześniejszych badań własnych i unijnych oraz informacji o ś.o.r. stosowanych przez krajowych producentów uzyskiwanych za pośrednictwem PIORiN.

Materiały i metody / Materials and methods

Próbki do badań były pobierane w sposób losowy z miejsc produkcji rolniczej na obszarze całej Polski przez inspektorów PIORiN, w sposób przewidziany dla produktów badanych pod kątem obecności pestycydów (Rozporządzenie 2007), zgodnie z harmonogramem opracowanym przez GIORiN. Probki były analizowane w pięciu laboratoriach IOR – PIB.

Większość spośród 977 pobranych próbek stanowiły próbki owoców, warzyw i zbóż (97,9%); resztę próbek płodów rolnych zakwalifikowano do 6 innych grup produktów (2,1%). Zbadanych zostało (tab. 1): 126 próbek 4 gatunków owoców, 484 próbki 20 gatunków warzyw, 346 próbek 6 gatunków zbóż oraz mieszanek zbożowych, 1 próbka suchych nasion roślin strączkowych (groch), 7 próbek nasion oleistych (rzepak), 1 próbka z przeznaczeniem na napary ziołowe (mięta), 1 próbka przypraw (kminek), 9 próbek roślin cukrodajnych (buraki cukrowe) oraz 2 próbki roślin paszowych (bóbik, łubin). Poszukiwano 230 związków, w tym 106 insektycydów i produktów ich rozpadu, 79 fungicydów i 45 herbicydów (tab. 2).

Pozostałości ś.o.r. badano nowoczesnymi, głównie wielopozostałościowymi, uznanymi w skali międzynarodowej metodami analitycznymi. Analizy polegały na ekstrakcji pozostałości z próbki rozpuszczalnikiem organicznym i oczyszczaniu ekstraktu z wykorzystaniem różnych technik, takich jak: podział ciecz/ciecz, ekstrakcja do fazy stałej (SPE – Solid Phase Extraction) i dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej (dSPE – dispersive Solid Phase Extraction). Pozostałości oznaczano ilościowo za pomocą chromatografów gazowych wyposażonych w selektywne detektory (GC-ECD/NPD) i wysokosprawnych chromatografów cieczowych z detektorem fotodiodowym (HPLC-PDA), a wyniki potwierdzano stosując kolumnę chromatograficzną o innej polarności i/lub inny detektor. Część badań wykonano szeroko stosowaną obecnie w analizie pozostałości ś.o.r. metodą QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) (Walorczyk 2008; Walorczyk i Drożdżyński 2011), a oznaczanie najnowocześniejszymi technikami, wykorzystując chromatografy gazowe i cieczowe sprzężone z tandemowym spektrometrem mas (GC-MS/MS, LC-MS/MS), pozwalającymi na równoczesne ilościowe oznaczenie pozostałości i potwierdzenie uzyskanego wyniku. Metodą pojedynczą badano pozostałości ditiokarbaminianów, oznaczane i wyrażane jako CS₂, które jako jedyne były analizowane spektrofotometrycznie (Chmiel 1979). Laboratoria na bieżąco weryfikowały metody badawcze zgodnie z wytycznymi dla analiz pozostałości ś.o.r. w żywności i paszach, zawartymi w dokumencie sygnowanym przez Komisję Europejską (Method 2009). Ponadto w roku 2011 laboratoria wykonujące badania uczestniczyły w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez unijne laboratoria referencyjne¹ i FAPAS²,

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

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

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

Tabela 1. Analizowane uprawy
Table 1. Analysed products

Badane produkty ¹ Analysed products	Liczba próbek Number of samples	% próbek – Percentage of samples	
		A ²	B ³
1	2	3	4
Owoce – Fruit	126	12,9	
Owoce ziarnkowe – Pome fruit			
Gruszki – Pears	4	0,4	3,2
Jabłka – Apples	114	11,7	90,5
Owoce pestkowe – Stone fruit			
Śliwki – Plums	2	0,2	1,6
Owoce jagodowe – Berries			
Maliny – Raspberries	6	0,6	4,8
Warzywa – Vegetables	484	49,5	
Warzywa korzeniowe i bulwiaste – Root and tuber vegetables			
Buraki ćwikłowe – Beetroot	41	4,2	8,5
Chrzan – Horseradish	1	0,1	0,2
Marchew – Carrots	76	7,8	15,7
Pasternak – Parsnips	4	0,4	0,8
Pietruszka korzeń – Parsley root	16	1,6	3,3
Rzodkiewki – Radishes	1	0,1	0,2
Seler korzeniowy – Celeriac	6	0,6	1,2
Ziemniaki – Potatoes	165	16,9	34,1
Warzywa cebulowe – Bulb vegetables			
Cebula – Onion	13	1,3	2,7
Czosnek – Garlic	1	0,1	0,2
Warzywa owocowe – Fruiting vegetables			
Papryka – Sweet peppers	10	1,0	2,1
Pomidory – Tomatoes	19	1,9	3,9
Warzywa kapustne – Brassica vegetables			
Brokuły – Broccoli	2	0,2	0,4
Brukselka – Brussels sprouts	4	0,4	0,8
Kalafior – Cauliflower	11	1,1	2,3
Kapusta głowiasta – Head cabbage	62	6,3	12,8
Kapusta pekińska – Chinese cabbage	18	1,8	3,7
Warzywa strączkowe – Legume vegetables			
Fasola – Bean	6	0,6	1,2
Warzywa łodygowe – Stem vegetables			
Por – Leek	5	0,5	1,0
Grzyby – Fungi			
Pieczarki – Mushrooms	23	2,4	4,8
Nasiona roślin strączkowych, suche – Pulses, dry	1	0,1	
Groch – Peas	1	0,1	100,0
Nasiona i owoce oleiste – Oilseeds and oilfruits	7	0,7	
Nasiona roślin oleistych – Oilseeds			
Nasiona rzepaku – Rape seed	7	0,7	100,0
Zboża – Cereals	346	35,4	
Jęczmień – Barley	33	3,4	9,5
Mieszanki zbożowe – Cereal mixture	62	6,3	17,9

1	2	3	4
Kukurydza – Corn	8	0,8	2,3
Owies – Oat	37	3,8	10,7
Pszenica – Wheat	107	11,0	30,9
Pszenżyto – Triticale	63	6,4	18,2
Żyto – Rye	36	3,7	10,4
Herbata, kawa, napary ziołowe i kakao Tea, coffee, herbal infusions and cocoa	1	0,1	
Napary ziołowe – Herbal infusions (dried)			
Mięty liść – Peppermint leaves	1	0,1	100,0
Przyprawy – Spices	1	0,1	
Nasiona – Seeds			
Kminek zwyczajny – Caraway	1	0,1	100,0
Rośliny cukrodajne – Sugar plants	9	0,9	
Rośliny cukrodajne – Sugar plants			
Burak cukrowy – Sugar beet	9	0,9	100,0
Uprawy lub części upraw używane wyłącznie do pasz Crops or parts of crops exclusively used for animal feed	2	0,2	
Rośliny paszowe – Forage plants			
Bobik – Field beans	1	0,1	50,0
Łubin – Lupin	1	0,1	50,0

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

²odsetek badanych próbek – percentage of analysed samples

³odsetek w grupie produktów – percentage in group of products

w których uzyskały zadowalające wyniki, potwierdzając w ten sposób swoje kompetencje w zakresie prowadzonych badań.

Wyniki badań oceniano stosując niepewność rozszerzoną, domyślną (50%), zalecaną w urzędowych badaniach pozostałości pestycydów w krajach Unii Europejskiej (Method 2009).

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

W 212 badanych próbkach, czyli 21,7% badanych stwierdzono obecność pozostałości ś.o.r. (rys. 1). Wykryto 43 spośród 230 poszukiwanych związków: 24 fungicydy, 15 insektycydów i 4 herbicydy (tab. 2). W 141 próbkach (14,4%) stwierdzono pozostałość jednego związku. Więcej niż jedną pozostałość wykryto w 71 próbkach (7,3%). W większości przypadków były to dwie (4,0%), rzadziej trzy (1,8%) lub cztery (1,1%) substancje. Pozostałości pięciu, sześciu i siedmiu związków odnotowano w jednej próbce. Spośród 335 wykrytych pozostałości przeważający procent stanowiły pozostałości fungicydów (63,9%), blisko połowę mniejszy insektycydów (32,5%) i bardzo niewielki herbicydów (3,6%).

Pozostałości ś.o.r. wykryto w próbkach owoców (58,7%), warzyw (23,8%) i zbóż (4,9%) oraz w 6 z 21 próbek (28,6%) pozostałych płodów rolnych stanowiących marginalny odsetek badanych produktów (2,1%), w tym w próbkach nasion oleistych (28,6%), przypraw (100%), roślin cukrodajnych (22,2%) i paszowych (50,0%) (rys. 1).

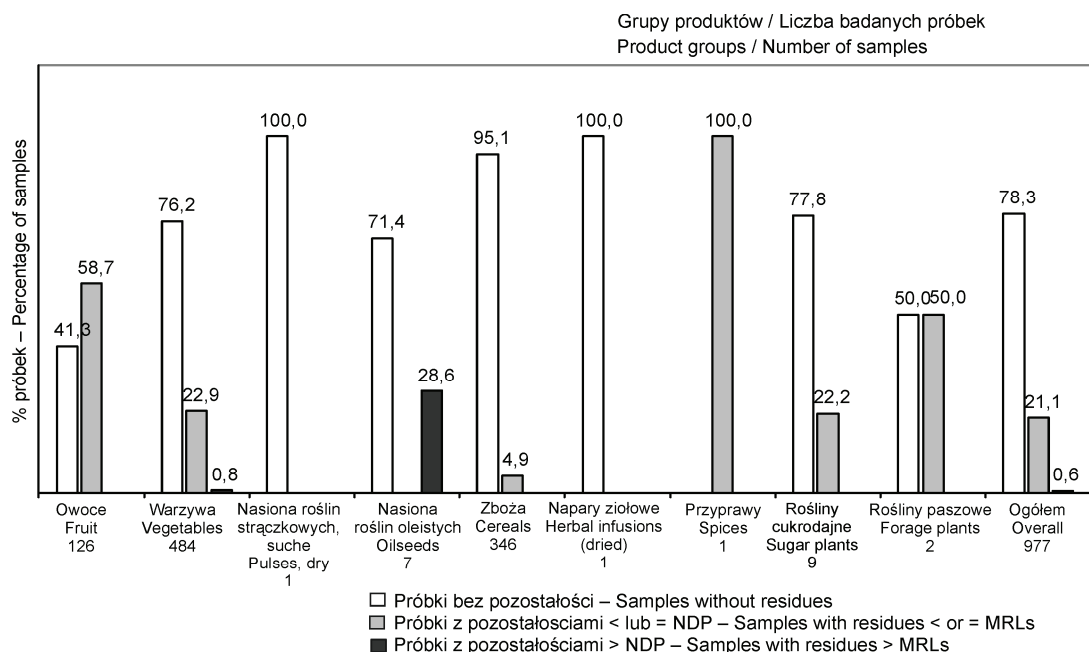
W 25 produktach stwierdzono obecność pozostałości, a w 13 ich nie wykryto (rys. 2). Szczegółowe dane o poziomach stwierdzonych skażeń w poszczególnych produktach zostały zawarte w tabeli 3.

Wśród 18 produktów, których liczba badanych próbek wynosiła przynajmniej 10, pozostałości wykryto w powyżej 40% próbek jabłek, papryki, pomidorów i marchwi. W niektórych produktach pewne związki występowały z częstością równą lub wyższą niż 10,0%:

- w jabłkach – ditiokarbaminiany, kaptan, tiaklopyrid i propargit,
- w marchwi – chloropiryfos,
- w korzeniu pietruszki – boskalid,
- w ziemniakach – ditiokarbaminiany,
- w papryce – azoksystrobina, fludioksonil, iprodion, chloropiryfos, chlorotalonil, cypermetryna, cyprodynil i procymidon,
- w pomidorach – chlorotalonil, ditiokarbaminiany, azoksystrobina i boskalid,
- w kapuście pekińskiej – chloropiryfos,
- w pieczarkach – prochloraz.

Najczęściej wykrywano chlorotalonil w pomidorach (31,6%), chloropiryfos w marchwi (28,9%), prochloraz w pieczarkach (26,1%) oraz ditiokarbaminiany w jabłkach (25,4%), ziemniakach (24,2%) i pomidorach (21,1%).

W roku 2011 jabłka, marchew i ziemniaki, podobnie jak w roku 2010, stanowiły duży odsetek badanych próbek. Pozostałości ś.o.r. wykryto w 60,5% próbek jabłek, 42,1% marchwi i 26,7% ziemniaków. Procent próbek ziemniaków zawierających pozostałości kształtował się na poziomie



Rys. 1. Pozostałości środków ochrony roślin w poszczególnych grupach produktów (2011)

Fig. 1. Pesticide residues in product groups (2011)

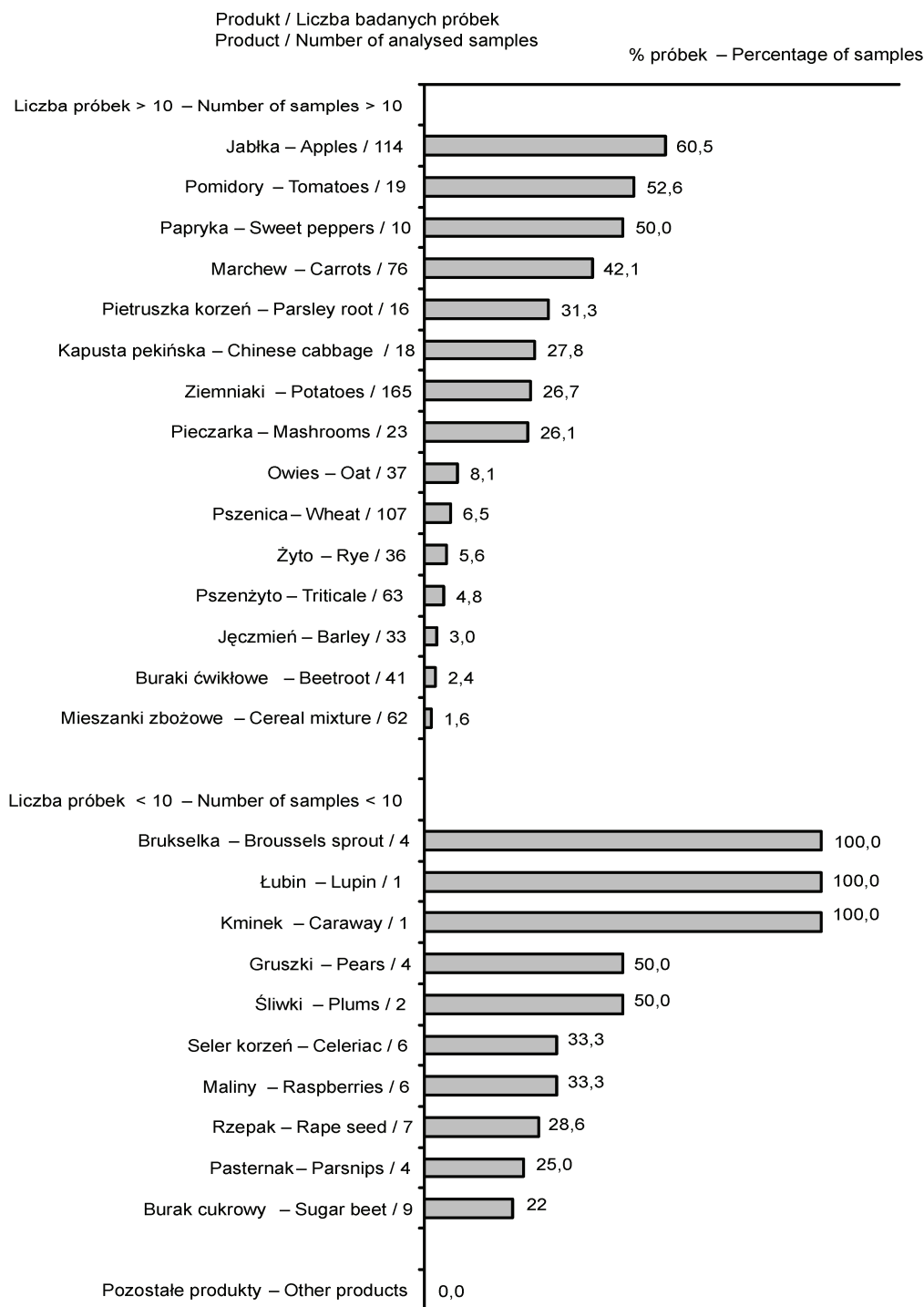
Tabela 2. Analizowane związki

Table 2. Analysed compounds

Insektycydy Insecticides	acephate, acetamiprid*, 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, ethoprophos, fenazaquin*, fenchlorphos, fenoxycarb, fenthion, fenitrothion, fenpropathrin, fenvalerate, fipronil, flonicamid, formothion, α -HCH, β -HCH, γ -HCH (lindane), heptachlor, heptachlor 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, tebufenpyrad, tetrachlorvinphos, tetradifon, thiacloprid*, 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) ¹ , epoxiconazole*, etaconazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenhexamid*, fenpropimorph, fluchinconazole, fludioxonil*, fluoxastrobin, flusilazole*, flutriafol, folpet*, fuberidazole, HCB, hexaconazole, imazalil, imibenconazole, iprodione*, iprovalicarb, krezoxim-methyl, mepanipyrim, metalaxyl, metconazole, metrafenone, myclobutanil, oxadixsyl, 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 Herbicides	acetochlor, atrazine, chloridazon, chlorotoluron, chloroxuron, chlorpropham*, clomazone, desmedipham, diflufenican, dimethachlor, dimethenamid, diuron, ethofumesate, flufenacet, fluorochloridone, flurtamone, isoproturon, lenacil, linuron*, mesosulfuron-methyl, metamitron, metazachlor, metholachlor, metosulam, metribuzin, napropamide, nitrofen, pendimethalin*, pethoxamid, propaquizafop, propazine, propham, promethrin, propachlor, propyzamide, quinmerac, simazine, sulcotrione, sulfometuron-methyl, tembotrione, terbutylazine, terbutryn, triasulfuron, trifluralin*, trinexapac-ethyl

¹ oznaczane jako pozostałości CS₂ – determined as CS₂ residues

*związki wykryte – detected compounds



Rys. 2. Częstość występowania pozostałości środków ochrony roślin w poszczególnych produktach (2011)
Fig. 2. Frequency of pesticide residues occurrence in individual products (2011)

zblizonym do roku 2010, natomiast marchwi i jabłek wzrósł (Nowacka i wsp. 2011).

W zaledwie 6 próbkach (0,6%) – w 4 próbkach marchwi i 2 próbkach nasion rzepaku wykryto pozostałości ś.o.r. przekraczające najwyższe dopuszczalne poziomy (NDP); (rys. 1, tab. 4). Jednakże w 25 próbkach dziesięciu produktów (2,5%), głównie warzyw, stwierdzono obecność pozostałości świadczących o zastosowaniu środków niedopuszczonych do ich ochrony (tab. 5). W 4 próbkach marchwi (0,4%) zanotowano oba rodzaje naruszeń.

Częstość występowania pozostałości ś.o.r. w krajowej produkcji pierwotnej była niższa niż w pięciu latach poprzednich (Nowacka i wsp. 2007, 2008, 2009, 2010, 2011). Na taki wynik miał wpływ przekrój badanych próbek. Znaczący ich odsetek stanowiły bowiem próbki zbóż (35,4%), w których pozostałości były wykrywane rzadko (4,9%). W ostatnich kilku latach obserwuje się korzystny trend spadkowy w przekroczeniach najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości w polskich produktach (Nowacka i wsp. 2007, 2008, 2009, 2010,

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 – Fruit						
Owoce ziarnkowe – Pome fruit						
Gruszki – Pears	acetamiprid	4	1	25	0,01	0,01
	captan	4	1	25	0,05	0,05
	diflubenzuron	1	1	100	0,05	0,05
Jabłka – Apples	acetamiprid	114	6	5,3	0,02	0,03
	alfa-cypermethrin	114	1	0,9	0,02	0,02
	bifenthrin	114	1	0,9	0,009	0,009
	boscalid	114	9	7,9	0,02	0,26
	captan	114	21	18,4	0,02	0,6
	carbendazim	114	6	5,3	0,03	0,16
	chlorpyrifos	114	8	7,0	0,01	0,09
	cypermethrin	114	6	5,3	0,01	0,04
	cyprodinil	114	5	4,4	0,02	0,28
	difenoconazole	114	1	0,9	0,005	0,005
	diflubenzuron	19	1	5,3	0,03	0,03
	dimethoate	114	1	0,9	0,03	0,03
	dithiocarbamates	114	29	25,4	0,05	1,87
	esfenwalerate	114	1	0,9	0,03	0,03
	fenazaquin	114	5	4,4	0,01	0,05
	flusilazole	114	3	2,6	0,01	0,04
	folpet	114	5	4,4	0,01	0,07
	pirimicarb	114	11	9,6	0,01	0,015
	propargit	19	2	10,5	0,32	1,39
	propiconazole	114	1	0,9	0,029	0,029
	pyrimethanil	114	9	7,9	0,005	0,15
	tebuconazole	114	3	2,6	0,01	0,04
	tetraconazole	114	1	0,9	0,01	0,01
	thiacloprid	19	3	15,8	0,01	0,03
	triadimenol	114	1	0,9	0,021	0,021
	trifloxystrobin	114	7	6,1	0,01	0,06
Owoce pestkowe – Stone fruit						
Śliwki – Plums	tebuconazole	2	1	50,0	0,03	0,03
Owoce jagodowe – Berries						
Maliny – Raspberries	boscalid	6	1	16,7	1,05	1,05
	cyprodinil	6	1	16,7	1,02	1,02
	fenhexamid	6	1	16,7	0,27	0,27

	2	3	4	5	6	7
	fludioxonil	6	1	16,7	0,49	0,49
	pyrimethanil	6	1	16,7	0,33	0,33
Warzywa – Vegetables						
Warzywa korzeniowe i bulwiaste – Root and tuber vegetables						
Buraki ćwikłowe – Beetroot	tetraconazole	41	1	2,4	0,01	0,01
Marchew – Carrots	azoxystrobin	76	5	6,6	0,02	0,11
	boscalid	76	7	9,2	0,02	0,05
	chlorpyrifos	76	22	28,9	0,005	0,3
	diazinon	76	3	3,9	0,025	0,11
	DDT	76	4	5,3	0,005	0,03
	linuron	76	4	5,3	0,02	0,09
	pendimethalin	76	1	1,3	0,03	0,03
	picoxystrobin	76	1	1,3	0,02	0,02
	propiconazole	76	2	2,6	0,01	0,07
	tebuconazole	76	1	1,3	0,08	0,08
	trifluralin	76	3	3,9	0,02	0,04
Pasternak – Parsnips	chlorpyrifos	4	1	20,0	0,03	0,03
Pietruszka korzeń Parsley root	azoxystrobin	16	1	6,3	0,05	0,05
	boscalid	16	2	12,5	0,02	0,05
	chlorpyrifos	16	1	6,3	0,01	0,01
	linuron	16	1	6,3	0,08	0,08
	pendimethalin	16	1	6,3	0,04	0,04
Seler korzeniowy – Celeriac	azoxystrobin	6	1	16,7	0,02	0,02
	boscalid	6	1	16,7	0,05	0,05
	linuron	6	1	16,7	0,122	0,122
Ziemniaki – Potatoes	chlorpyrifos	165	1	0,6	0,02	0,02
	chlorprofam	165	1	0,6	0,32	0,32
	dithiocarbamates	165	40	24,2	0,03	0,14
	DDT	165	2	1,2	0,02	0,03
	pirimiphos-methyl	165	1	0,6	0,02	0,02
Warzywa owocowe – Fruiting vegetables						
Papryka – Sweet peppers	azoxystrobin	10	2	20	0,02	0,039
	chlorothalonil	10	1	10	0,05	0,05
	chlorpyrifos	10	1	10	0,09	0,09
	cypermethrin	10	1	10	0,02	0,02
	cyprodinil	10	1	10	0,01	0,01
	fludioxonil	10	2	20	0,01	0,06
	iprodione	10	2	20	0,02	0,23
	procimidone	10	1	10	0,03	0,03
Pomidory – Tomatoes	azoxystrobin	19	3	15,8	0,02	0,21
	boscalid	19	2	10,5	0,01	0,243
	chlorothalonil	19	6	31,6	0,02	0,23

	2	3	4	5	6	7
	dithiocarbamates	19	4	21,1	0,08	0,29
	piraclostrobin	2	1	50,0	0,03	0,03
Warzywa kapustne – Brassica vegetables						
Brukselka Brussels sprouts	chlorpyrifos	4	4	100,0	0,02	0,04
Kapusta pekińska Chinese cabbage	azoxystrobin	18	1	5,6	0,03	0,03
	chlorpyrifos	18	3	16,7	0,032	0,06
	dimethoate	18	1	5,6	0,05	0,05
Grzyby – Fungi						
Pieczarki – Mushrooms	chlorpyrifos	23	1	4,3	0,01	0,01
	prochloraz	23	6	26,1	0,02	0,52
Nasiona oleiste – Oilseeds						
Nasiona rzepaku Rape seed	pirimiphos-methyl	7	2	28,6	0,138	0,55
Zboża – Cereals						
Jęczmień – Barley	tebuconazole	33	1	3,0	0,02	0,02
Mieszanke zbożowe Cereal mixture	pirimiphos-methyl	62	1	1,6	0,07	0,07
Owies – Oat	carbendazim	37	1	2,7	0,07	0,07
	pirimiphos-methyl	37	2	5,4	0,06	0,35
Pszenica – Wheat	DDT	107	1	0,9	0,01	0,01
	carbendazim	107	1	0,9	0,11	0,11
	pirimiphos-methyl	107	3	2,8	0,05	0,97
	prochloraz	107	1	0,9	0,01	0,01
	tebuconazole	107	4	3,7	0,01	0,04
Pszennyto – Triticale	pirimiphos-methyl	63	3	4,8	0,04	0,05
	tebuconazole	63	1	1,6	0,03	0,03
Żyto – Rye	pirimiphos-methyl	36	1	2,8	0,01	0,01
	tebuconazole	36	1	2,8	0,09	0,09
Przypawy – Spices						
Kminek zwyczajny Caraway	chlorpyrifos	1	1	100,0	0,01	0,01
Rośliny cukrodajne – Sugar plants						
Burak cukrowy Sugar beet	epoxiconazole	9	2	22,2	0,01	0,01
Rośliny paszowe – Forage plants						
Łubin – Lupin	DDT	1	1	100,0	0,093	0,093

2011), co świadczy o wzroście świadomości producentów i skuteczności działań podejmowanych przez PIORiN. Tak wyraźnego, pozytywnego trendu niżkowego nie widać w stosowaniu środków niedozwolonych. Procent próbek, w których stwierdzono pozostałości środków niedopuszczonych do ochrony upraw był w roku 2011 niemalże identyczny, jak w roku 2010 i generalnie nieznacznie odbiegał od stwierdzanego w latach 2006–2009, gdyż

w tamtych latach mieścił się zakresie 1,7–3,3% (Nowacka i wsp. 2007, 2008, 2009, 2010, 2011), ale trzeba podkreślić, że na przestrzeni lat 2009–2011 zanotowano nieznaczny jego spadek. Od roku 2009 właśnie ten typ nieprawidłowości w stosowaniu ś.o.r. zdecydowanie przeważa, a przyczyny takiego stanu rzeczy należy upatrywać w znacznym ograniczeniu, w ostatnich latach, asortymentu preparatów ochrony roślin przeznaczonych

Tabela 4. Produkty, w których stwierdzono przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości
Table 4. Products with residues exceeding MRLs

Produkt Product	Związek Compound	Przekroczenia NDP ¹ MRLs exceedances		Poziom pozostałości Residue level [mg/kg]	NDP MRLs [mg/kg]
		liczba number	procent percent		
Marchew – Carrots	chlorpyrifos	1	1,3	0,3	0,1
Marchew – Carrots	diazinon	3	3,9	0,025; 0,032; 0,11	0,01
Nasiona rzepaku – Rape seed	pirimiphos-methyl	2	28,6	0,138; 0,55	0,05

¹Najwyższe Dopuszczalne Poziomy pozostałości – Maximum Residue Levels

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

Produkt Product	Związek Compound	Próbki z pozostałościami środków niedozwolonych Samples with residues of unauthorized PPP		Poziom pozostałości Residue level [mg/kg]	NDP MRLs [mg/kg]
		liczba number	procent percent		
Jabłka – Apples	dimethoate	1	0,9	0,03	0,02
Jabłka – Apples	carbendazim	3	2,6	0,03; 0,05; 0,06	0,2
Buraki ćwikłowe – Beetroot	tetraconazole	1	2,4	0,01	0,02
Marchew – Carrots	diazinon	3	3,9	0,025; 0,032; 0,11	0,01
Marchew – Carrots	picoxystrobin	1	1,3	0,02	0,05
Marchew – Carrots	propiconazole	2	2,6	0,01; 0,07	0,05
Marchew – Carrots	tebuconazole	1	1,3	0,08	0,5
Marchew – Carrots	trifluralin	3	3,9	0,02; 0,03; 0,04	1,0
Pasternak – Parsnips	chlorpyrifos	1	25,0	0,03	0,05
Pietruszka korzeń – Parsley root	azoxystrobin	1	6,3	0,05	1,0
Pietruszka korzeń – Parsley root	boscalid	2	12,5	0,02; 0,05	3,0
Seler korzeniowy – Celeriac	boscalid	1	16,7	0,05	1,0
Papryka – Sweet peppers	chlorpyrifos	1	10,0	0,09	0,5
Papryka – Sweet peppers	procimidone	1	10,0	0,03	0,02
Kapusta pekińska – Chinese cabbage	dimethoate	1	5,6	0,05	0,02
Pieczarki – Mushrooms	chlorpyrifos	1	4,3	0,01	0,05
Kminek zwyczajny – Caraway	chlorpyrifos	1	100,0	0,01	1,0

dla upraw małoobszarowych w wyniku przeprowadzonego przeglądu substancji aktywnych w Unii Europejskiej, który spowodował wycofanie wielu z nich z rynku unijnego. W zaistniałej sytuacji wysiłki PIORiN muszą się koncentrować na dążeniu do zminimalizowania tego zjawiska.

Wnioski / Conclusions

1. Tylko sporadycznie krajowe płody rolne nie spełniały wymagań prawa żywnościowego w zakresie pozostałości ś.o.r.

2. Częstszym wykroczeniem krajowych producentów rolnych było stosowanie w ochronie upraw środków niedozwolonych (2,5%), aniżeli nieprzestrzeganie stosowanych dawek czy też okresów karencji, mogącymi powodować przekroczenia NDP (0,6%).
3. Stosowanie w ochronie upraw małoobszarowych środków niedozwolonych od roku 2009 utrzymuje się na stosunkowo wysokim poziomie i jest spowodowane ograniczaniem asortymentu dostępnych ś.o.r.

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. 2009. Document No. SANCO/10684/2009. Supersedes Document No. SANCO/3131/2007, 55 pp.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Morzycka B., Łozowicka B., Kaczyński P., Sadło S., Rupar J., Rogozińska K., Szpyrka E., Kuźmenko A. 2007. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2006). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 47 (4): 79–90.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Sadło S., Rupar J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A. 2008. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2007). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 48 (4): 1220–1234.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska B., Ziółkowski B., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Łozowicka B., Kaczyński K., Rutkowska E., Szpyrka E., 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). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 49 (4): 1903–1917.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska B., Ziółkowski B., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński K., Rutkowska E., Jankowska M., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J. 2010. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2009). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 50 (4): 1947–1962.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski B., Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński K., 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). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 51 (4): 1723–1738.
- Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG. 2005. Dz. U. L 70 z 16.3.2005, str. 1.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. w sprawie pobierania próbek żywności w celu oznaczania poziomów pozostałości pestycydów. 2007. Dz. U. nr 207, poz. 1502, 2007.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie wykazu substancji aktywnych, których stosowanie w środkach ochrony roślin jest zabronione. 2010. Dz. U. 235, poz. 1547, 2010, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin. 2008. Dz. U. nr 133, poz. 849, z późn. zm.
- Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. 2010. Dz. U. nr 136, poz. 914, z późn. zm.
- 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.