

Pesticide residues in crops from the south-eastern region of Poland (2013)

Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych z terenu południowo-wschodniej Polski (rok 2013)

Ewa Szpyrka, Anna Kurdziel, Aneta Matyaszek, Magdalena Podbielska, Julian Rupa, Magdalena Słowik-Borowiec

Summary

In 2013, in Laboratory of Pesticide Residue Analysis of Institute of Plant Protection – National Research Institute, Regional Experimental Station in Rzeszów, a total of 297 crop samples collected from the south-eastern part of Poland were analysed for the presence of pesticide residues. Pesticide residues were detected in 83 (27.9%) analysed samples. Violations of Maximum Residue Levels (MRL) were found in 2 samples (0.7%). The analyses revealed the substances not recommended for a given crop in 17 samples and the banned substance in Poland in 2 samples. The pesticide residues were found most often in the following crops: gooseberry (83.3% of the gooseberry samples), strawberry (71.4%) and apple (55.6%). The following fungicide residues were detected the most: pyrimethanil (7.4% samples), boscalid (6.7%) and cyprodinil (6.7%). The detected insecticide residues were mostly related to pirimicarb (1.7%) and cypermethrin (1.0%). The residues of herbicides were found in one sample (linuron in celeriac).

Key words: pesticide residue; crops; south-eastern Poland; monitoring; MRL

Streszczenie

W 2013 roku, w Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego Terenowej Stacji Doświadczalnej w Rzeszowie wykonano analizy 297 próbek z terenu południowo-wschodniej Polski na obecność pozostałości środków ochrony roślin. Pozostałości środków ochrony roślin wykryto w 83 próbkach (27,9%). Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości stwierdzono w 2 próbkach (0,7%). W 17 próbkach wykryto substancje czynne środków ochrony roślin niezalecanych do ochrony danych upraw, natomiast w 2 próbkach stwierdzono substancję niedozwoloną do stosowania w Polsce. Uprawami, w których najczęściej stwierdzano pozostałości były: agrest (83,3% próbek agrestu), truskawka (71,4%) i jabłko (55,6%). Najczęściej wykrywanymi fungycydami były: pirymetanol (7,4%), boskalid (6,7%) i cyprodynil (6,7%). Spośród insektycydów najczęściej stwierdzano pozostałości pirymikarbu (1,7%) oraz cypermetryny (1,0%). Pozostałości herbicydów wykryto w jednej próbce (linuron w selerze).

Słowa kluczowe: pozostałości środków ochrony roślin; płody rolne; południowo-wschodnia Polska; monitoring; NDP

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Terenowa Stacja Doświadczalna
Langiewicza 28, 35-101 Rzeszów
e.szpyrka@iorpib.poznan.pl

Wstęp / Introduction

Kontrola pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.) w płodach rolnych ma na celu zapewnienie ochrony zdrowia ludzi, zwierząt i środowiska. W Polsce nadzór nad prawidłowością stosowania ś.o.r. prowadzi Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin i Nasiennictwa (PIORiN). W ramach tego nadzoru co roku prowadzony jest monitoring pozostałości ś.o.r. w płodach rolnych, w ramach którego analizy wykonywane są m.in. w Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin (LBPSOR) Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego Terenowej Stacji Doświadczalnej w Rzeszowie. Celem pracy była ocena występowania pozostałości ś.o.r. w płodach rolnych pobranych z gospodarstw produkcyjnych z terenu południowo-wschodniej Polski.

Materiały i metody / Materials and methods

W 2013 roku kontroli poddano 297 próbek płodów rolnych należących do 39 upraw. Próbki do badań zostały pobrane z gospodarstw produkcyjnych przez inspektorów PIORiN z terenu województw: małopolskiego, podkarpackiego i lubelskiego.

Program kontroli obejmował oznaczenie 187 substancji czynnych ś.o.r. Pozostałości fungicydów benzimidazolowych (karbendazym) oznaczano metodą bioautografii (Murawska 1980). Do analizy pozostałych substancji czynnych stosowano akredytowane, według PN-EN ISO/IEC 17025 (2005), metody badawcze: spektrofotometrii (ditiokarbaminiany) (Chmiel 1979) oraz chromato-

grafii gazowej połączonej z dualnym systemem detekcji (wychwyty elektronów i azotowo-fosforowym) (Sadło 1998; Grzegorzak i wsp. 2012).

Uzyskane wyniki porównywano z normami określającymi najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości (NDP) (Rozporządzenie 2005). Zgodnie z wytycznymi dokumentu SANCO (SANCO 2011) dla próbek objętych urzędową kontrolą, przekroczenia NDP stwierdzano wówczas, gdy pozostałość po uwzględnieniu niepewności metody (50%) była wyższa od NDP. Ponadto, sprawdzano czy preparaty zawierające wykryte substancje czynne mogły być zastosowane do ochrony danych upraw.

W celu potwierdzenia kompetencji prowadzenia badań w zakresie analizy pozostałości ś.o.r. LBPSOR corocznie uczestniczy w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez Unię Europejską oraz inne akredytowane laboratoria.

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Wykonano analizy 297 próbek płodów rolnych, z których 53,9% stanowiły owoce, 41,4% warzywa, 3,0% zioła, 1,0% nasiona i 0,7% zboża. Pozostałości ś.o.r. stwierdzono w 83 próbkach (27,9%), przy czym w 2 próbkach (0,7%) przekroczyły one poziom NDP (chloropirifos w próbce kopru i chlorotalonil w próbce sałaty gruntowej). W 17 próbkach wykryto substancje czynne ś.o.r. niezalecanych do ochrony danych upraw, natomiast w 2 próbkach (jabłko i kapusta pekińska) stwierdzono bifentrynę – substancję niedozwoloną do stosowania w Polsce (tab. 1).

Tabela 1. Pozostałości ś.o.r. w płodach rolnych (2013)
Table 1. Pesticide residues detected in crops (2013)

Uprawa Crop	Liczba badanych próbek Number of analysed samples	Substancja czynna Active substance	Liczba próbek z pozostałościami No. of samples with residues	Granica oznaczalności Limit of quantification [mg/kg]	Zakres lub wartość wykrytych pozostałości Range or value of detected residues [mg/kg]	NDP MRL [mg/kg]
1	2	3	4	5	6	7
Agrest – Gooseberry	6	alpha-cypermethrin (I)	1	0,01	0,01	0,05
		bupirimate (F)	3	0,01	0,01–0,23	5
		difenoconazole (F)	4	0,01	0,02–0,12	0,1
		dithiocarbamates (F)	2	0,05	0,17; 0,54	5
		trifloxystrobin ² (F)	1	0,01	0,02	1
Brzoskwinia Peach	7	difenoconazole ² (F)	1	0,01	0,04	0,5
		dithiocarbamates (F)	1	0,05	0,35	2
Burak ćwikłowy Beetroot	5	epoxiconazole ² (F)	1	0,01	0,01	0,05
Czereśnia – Sweet cherry	9	pirimicarb (I)	1	0,01	0,02	5
Fasola szparagowa Green bean	9	chlorothalonil (F)	1	0,01	0,03	5

1	2	3	4	5	6	7
Gruszka – Pear	6	cypermethrin (I)	1	0,01	0,01	1
		captan (F)	2	0,02	0,07; 0,09	3
		pirimicarb (I)	1	0,01	0,03	2
Jabłko – Apple	18	bifenthrin ¹ (I)	1	0,01	0,02	0,3
		captan (F)	5	0,02	0,02–0,25	3
		chlorpyrifos (I)	1	0,01	0,05	0,5
		cypermethrin (I)	1	0,01	0,01	1
		cyprodinil (F)	1	0,02	0,03	1
		dithiocarbamates (F)	1	0,05	1,0	5
		flusilazole (F)	2	0,01	0,01; 0,02	0,02
		pyrimethanil (F)	2	0,01	0,03; 0,08	5
		pirimicarb (I)	2	0,01	0,01; 0,08	2
		propiconazole (F)	1	0,01	0,01	0,15
		spirodiclofen (I)	1	0,02	0,02	0,8
		trifloxystrobin (F)	1	0,01	0,03	0,5
Kapusta pekińska Napa cabbage	8	bifenthrin ¹ (I)	1	0,01	0,08	0,05
Koper – Dill	9	chlorpyrifos ^{2,3} (I)	1	0,01	0,13	0,05
Malina – Raspberry	83	boscalid (F)	11	0,01	0,02–2,16	10
		captan ² (F)	2	0,02	0,04; 0,42	10
		cyprodinil (F)	11	0,02	0,02–0,42	10
		fenhexamid (F)	4	0,05	0,16–1,10	10
		fludioxonil (F)	7	0,01	0,03–0,34	5
		folpet ² (F)	4	0,01	0,02–1,28	10
		iprodione (F)	1	0,02	0,38	10
		lambda-cyhalothrin (I)	1	0,01	0,01	0,2
		pyrimethanil (F)	19	0,01	0,01–3,0	10
Papryka gruntowa Field sweet pepper	4	boscalid ² (F)	1	0,01	0,01	3
Papryka spod osłon Greenhouse sweet pepper	7	pyrimethanil ² (F)	1	0,01	0,02	2
Pomidor spod osłon Greenhouse tomato	26	azoxystrobin (F)	4	0,01	0,01–0,06	3
		boscalid (F)	6	0,01	0,02–0,08	3
		chlorothalonil (F)	3	0,01	0,03–0,11	2
		cyprodinil (F)	1	0,02	0,03	1
		famoxadone (F)	2	0,02	0,03; 0,05	1
		fludioxonil (F)	1	0,01	0,01	1
		fluopicolide ² (F)	1	0,01	0,02	1
		iprodione (F)	1	0,02	0,10	5
Porzeczka czerwona Red currant	2	dithiocarbamates (F)	1	0,05	1,22	5

1	2	3	4	5	6	7
Sałata gruntowa Field lettuce	8	azoxystrobin (F)	2	0,01	0,01; 0,02	15
		chlorothalonil ^{2,3} (F)	1	0,01	0,16	0,01
		cypermethrin (I)	1	0,01	0,04	2
Seler, korzeń Celeriac	3	linuron (H)	1	0,02	0,25	0,5
Truskawka Strawberry	7	boscalid (F)	2	0,01	0,01; 0,04	10
		cyprodinil (F)	4	0,02	0,01–0,24	5
		fludioxonil (F)	3	0,01	0,01–0,13	3
Winogrono – Grape	6	azoxystrobin ² (F)	2	0,01	0,02	2
		cyprodinil (F)	3	0,02	0,03–0,16	5
		dithiocarbamates (F)	1	0,05	0,06	5
		fludioxonil (F)	3	0,01	0,01–0,05	5
		fluopicolide ² (F)	1	0,01	0,01	2
		metalaxyl (F)	2	0,01	0,02	2
Wiśnia – Cherry	4	captan (F)	1	0,02	0,04	5
		dithiocarbamates (F)	1	0,05	0,06	2
		pirimicarb (I)	1	0,01	0,06	5

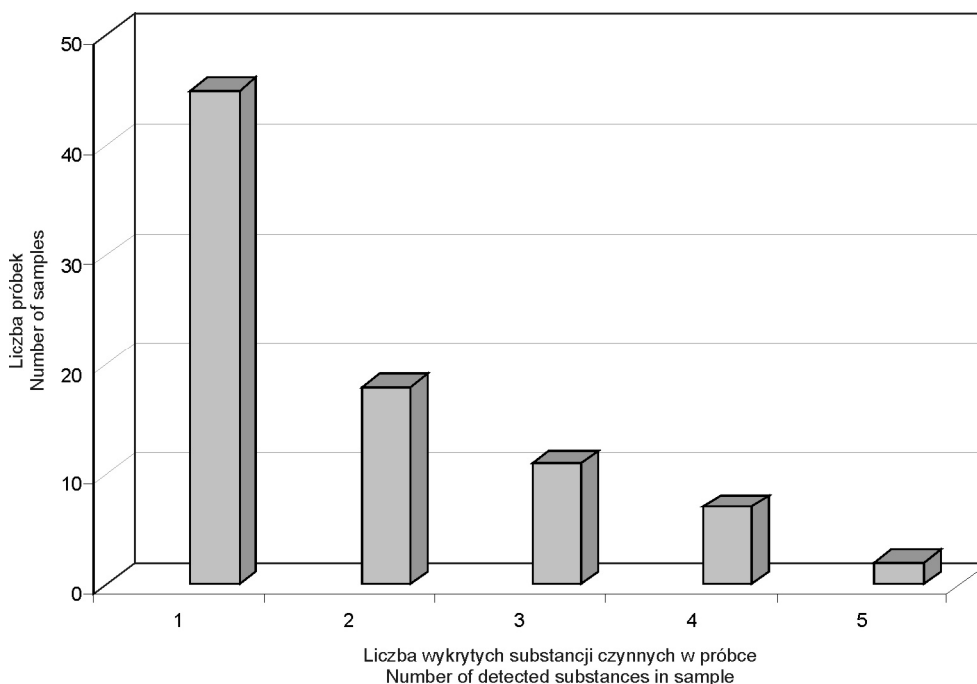
F – fungicyd – fungicide, I – insektycyd – insecticide, H – herbicyd – herbicide

NDP – najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości – MRL – maximum residue levels

¹substancja, której stosowanie jest zabronione – application of the banned substance

²substancja, której stosowanie nie jest zalecane w danej uprawie – application of the substance not recommended for a given crop

³substancja, której pozostałość przekroczyła najwyższy dopuszczalny poziom (NDP) – the substance with residue > MRL



Rys. 1. Pozostałości jedno- i wielokrotne

Fig. 1. Single and multiple residues

Najczęściej pozostałości stwierdzano w próbkach owoców (38,8% wszystkich próbek owoców) i warzyw

(16,3%), rzadziej w próbkach ziół (11,1%), natomiast próbki zbóż i nasion były wolne od pozostałości.

Uprawami, w których najczęściej stwierdzano pozostałości były: agrest (83,3% próbek agrestu), truskawka (71,4%) i jabłko (55,6%).

Podobnie, jak w latach ubiegłych najczęściej stwierdzano pozostałości fungicydów (Szpyrka i wsp. 2012, 2013). Najczęściej wykrywanymi związkami należącymi do tej grupy były: pirymetanil (7,4%), boskalid (6,7%) i cypromidyl (6,7%). Spośród insektycydów najczęściej stwierdzano pozostałości pirymikarbu (1,7%) oraz cypermetryny (1,0%). Pozostałości herbicydów wykryto tylko w jednej próbce (linuron w selerze).

W badanych próbkach stwierdzono obecność pozostałości wielokrotnych (rys. 1). Najwięcej wystąpiło ich w próbkach: malin, jabłek, winogron, agrestu i pomidorów.

Większość, tj. 72,1% próbek produktów rolnych nie zawierało wykrywalnych pozostałości (powyżej granic oznaczalności stosowanych metod analitycznych). Do próbek tych należały: bób (4 – liczba badanych próbek), brokuł (5), burak cukrowy (2), cebula (4), groch (4), kalafior (3), kapusta (6), kukurydza (2), marchew (3), morela (1), ogórek gruntowy (3), ogórek spod osłon (3), pietruszka (3), pomidor gruntowy (1), por (2), porzeczka czarna (6), rzepak – nasiona (3), rzodkiewka (7), szparag (3) oraz śliwka (5).

Według badań prowadzonych przez innych autorów w Polsce (Nowacka i wsp. 2012; Łozowicka i wsp. 2013; Pszczolińska i wsp. 2013) oraz w Unii Europejskiej (Scientific Report of EFSA 2013), pozostałości s.o.r. występowały najczęściej również w próbkach owoców i warzyw, natomiast najczęściej wykrywanymi substancjami czynnymi były fungicydy. Przekroczenia NDP stwierdzano na zbliżonym poziomie – od 0% (w monitoringu krajowym) do 2,8% (w monitoringu europejskim). W odniesieniu do lat wcześniejszych wzrosła liczba stosowania preparatów niezalecanych do ochrony danych upraw (Szpyrka i wsp. 2012, 2013).

Wnioski / Conclusions

1. Pozostałości s.o.r. stwierdzono w 83 próbkach (27,9%), przy czym w 2 próbkach przekroczyły one poziom NDP.
2. Uprawami, w których najczęściej stwierdzano pozostałości były: agrest (83,3% próbek agrestu), truskawka (71,4%) i jabłko (55,6%).
3. Nieprawidłowości związane ze stosowaniem s.o.r. dotyczyły głównie zastosowania preparatów niezalecanych do ochrony danych upraw.

Literatura / References

- Chmiel Z. 1979. Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chemia Anal.* 24: 505–511.
- Grzegorzak M., Szpyrka E., Słowik-Borowiec M., Kurdziel A., Matyaszek A., Rupa J. 2012. Potential risk to consumer related with occurrence of pesticide residues in early vegetables. *Ecol. Chem. Eng. A* 19 (3): 239–248. DOI: 10.2428/eece.2012.19(03)025.
- Łozowicka B., Hrynkó I., Rutkowska E., Jankowska M., Kaczyński P. 2013. Kontrola urzędowa pozostałości środków ochrony roślin w owocach rolnych północno-wschodniej Polski w 2012 roku. [Official control of pesticide residues in crops from the north-eastern Poland in 2012]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 53 (3): 571–575.
- Murawska M. 1980. Metoda bioautografii w zastosowaniu do oznaczania śladowych ilości fungicydów benzimidazolowych. *Prace Nauk. Inst. Ochr. Roślin* 22 (1): 139–149.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Swoboda W. 2012. Pozostałości środków ochrony roślin w owocach rolnych wyprodukowanych w północno-zachodniej Polsce. [Pesticide residues in crops produced in north-western Poland]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 52 (4): 1101–1105.
- PN-EN ISO/IEC 17025. 2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 42 ss.
- Pszczolińska K., Rzeszutko U., Domańska I., Wlazło J., Rolnik J. 2013. Wyniki badań pozostałości środków ochrony roślin w owocach rolnych z terenów województw śląskiego i opolskiego w latach 2011–2012. [The results pesticide residues research in crops from the areas of provinces Silesia and Opole in 2011–2012]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 53 (3): 582–585.
- Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni (Dz. U. UE, L 70, z dnia 16.03.2005 r., z późn. zm.), 16 ss.
- Sadło S. 1998. Partition coefficient – its determining and significance in estimation of pesticide residue losses in the course of extraction procedure. *J. Plant Prot. Res.* 38 (2): 179–184.
- SANCO/12495/2011. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, 40 pp.
- Scientific Report of EFSA 2013. The 2010 European Union Report on Pesticide Residues in Food. *EFSA J.* 2013, 11 (3), p. 3130, 209 pp. DOI: 10.2903/j.efsa.2013.3130.
- Szpyrka E., Kurdziel A., Grzegorzak M., Rupa J., Słowik-Borowiec M., Matyaszek A. 2012. Pozostałości środków ochrony roślin w owocach rolnych z terenu południowo-wschodniej Polski. [Pesticide residues in crops from the south-eastern region of Poland]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 52 (1): 149–152.
- Szpyrka E., Kurdziel A., Matyaszek A., Podbielska A., Rupa J., Słowik-Borowiec M. 2013. Pozostałości środków ochrony roślin w owocach rolnych z terenu południowo-wschodniej Polski (rok 2012). [Pesticide residues in crops from the south-eastern region of Poland (2012)]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 53 (2): 402–406.