

Pesticide residues in crop samples collected in compliance with a Community control programme (2010)

Pozostałości środków ochrony roślin w próbkach płodów rolnych pobieranych w roku 2010 zgodnie ze wspólnotowym programem kontroli

Bogusław Gnusowski, Anna Nowacka, Stanisław Walorczyk, Dariusz Drożdżyński

Summary

A total of 203 samples of fresh fruit, vegetables and arable crops of Polish origin were analysed in 2010 at the Department of Pesticide Residue Research of the Institute of Plant Protection – National Research Institute. The monitoring programme covered 9 commodities and 204 pesticides including some isomers and breakdown products. Residues of 35 pesticides, mainly fungicides (24), were detected in 29.6% of the samples analysed. Percentage of the samples without pesticide residues was equal to 70.4%. Violations of MRLs were found in 1.5% of the samples. The usage of unauthorized pesticides was stated in 4.4% of the samples analysed. In all cases notifications were sent within the framework of RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed). Residues were detected in 58.1% of fruit samples and 57.7% of greenhouse vegetable samples. Especially in samples of apples (63.3%) and in 62.5% samples of grapes. The samples of other products were less contaminated. Residues of carbendazim were detected most often, in 6.9% of the samples.

Key words: pesticide residues, fruit, vegetables, arable crops

Streszczenie

W roku 2010 w Zakładzie Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego analizowano łącznie 203 próbki polskich owoców, warzyw i innych płodów rolnych. Badania urzędowe obejmowały 9 produktów i 204 substancje aktywne wraz z produktami ich rozpadu. Pozostałości środków ochrony roślin nie wykryto w 70,4% badanych próbek. W 29,6% próbek wykryto pozostałości 35 związków, głównie fungicydów (24). Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) stwierdzono w 1,5% próbek. Stosowanie środków niedozwolonych wykryto w 4,4% analizowanych próbek. W obydwu przypadkach wysłano powiadomienia w ramach systemu RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed). Pozostałości wykryto w 58,1% próbek owoców, szczególnie w próbkach jabłek (63,3%) i winogron (62,5%) oraz w 57,7% próbek warzyw spod osłon. Próbkę innych produktów były mniej zanieczyszczone. Najczęściej wykrywano pozostałości karbendazimu, w 6,9% próbek.

Słowa kluczowe: pozostałości środków ochrony roślin, owoce, warzywa, płody rolne

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin
Władysława Węgorka 20, 60-318 Poznań
b.gnusowski@iorpib.poznan.pl

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 plodach rolnych. Kraje członkowskie Unii Europejskiej obligowane są do prowadzenia badań w ramach monitoringu żywności, zarówno skoordynowanego, jak i krajowego (Rozporządzenie 2005). Badania plodów rolnych pochodzących z produkcji pierwotnej finansowane są w ramach wykonywanego przez Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy (IOR – PIB) Programu Wieloletniego „Ochrona roślin uprawnych z uwzględnieniem bezpieczeństwa żywności oraz ograniczenia strat w plonach i zagrożeń dla zdrowia ludzi, zwierząt domowych i środowiska” na lata 2006–2010 przez Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi.

Celem badań jest sprawdzenie przestrzegania przez producentów plodów rolnych prawidłowości stosowania ś.o.r. (Ustawa 2004; Rozporządzenie 2005). Mają one być podstawą stosowania sankcji wobec naruszających postanowienia prawa.

Materiały i metody / Materials and methods

Wyboru badanych produktów dokonywano na podstawie rekomendacji Komisji Europejskiej (Rozporządzenie 2009). Próbkę do badań pobierali w sposób losowy z miejsc produkcji rolniczej – sadów, szklarni, tuneli foliowych i pól uprawnych – na obszarze wszystkich województw, pracownicy Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Roślin i Nasiennictwa (WIORiN). Próbkę były analizowane w Zakładzie Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin IOR – PIB w Poznaniu, posiadającym akredytację Polskiego Centrum Akredytacji w zakresie elastycznym. Raporty z przeprowadzonych badań były przysyłane do WIORiN i Głównego Inspektoratu Ochrony Roślin i Nasiennictwa (GIORiN) sukcesywnie, natomiast niezwłocznie przekazywano im informacje o wykryciu przekroczeń najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości lub wykryciu substancji aktywnych niedopuszczonych do ochrony uprawy w formie powiadomień w ramach systemu wczesnego ostrzegania o niebezpiecznej żywności i paszach (RASFF – Rapid Alert System for Food and Feed) zgodnie z wymaganiami ustawowymi (Ustawa 2006).

W roku 2010 zbadano 203 próbki plodów rolnych: 26 próbek warzyw spod osłon (pomidor – 24, sałata – 2), 74 próbki warzyw z gruntu (kapusta głowiasta – 31, pomidor – 5, por – 31, sałata – 7), 62 próbki owoców (jabłko – 30, truskawka – 32) i 41 próbek upraw rolniczych (żyto).

Program badań był nieco zróżnicowany dla poszczególnych upraw. Ogółem oznaczono pozostałości 204 związków: 91 insektycydów, w tym 12 produktów ich rozpadu; 73 fungicydów i 40 herbicydów (tab. 1).

Pozostałości oznaczano nowoczesnymi, uznanymi w skali międzynarodowej metodami wielopozostałościowymi. Bazowały one na metodzie QUECHERS. Ilościowe oznaczenia pozostałości wykonywano za pomocą

chromatografii gazowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas – GC/MS/MS (Walorczyk i Gnusowski 2006; Walorczyk 2007, 2008a, b) oraz wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas – LC/MS/MS (Drożdżyński i Walorczyk 2010). Obydwa spektrometry pozwalały na jednoczesną identyfikację, oznaczanie ilościowe i potwierdzanie wykrytych pozostałości. Jedynie pozostałości ditiokarbaminianów, wyrażane jako CS₂, oznaczano spektrofotometrycznie (Chmiel 1979). Wszystkie stosowane techniki analityczne były akredytowane.

Laboratoria weryfikowały w sposób ciągły stosowane metody analityczne zgodnie z zasadami systemu zarządzania jakością badań (Metod 2009). Ponadto laboratoria uczestniczyły w międzynarodowych badaniach biegłości, organizowanych przez FAPAS¹ oraz Unię Europejską^{2,3,4}. Uzyskały w nich zadawalające wyniki, potwierdzając tym samym swoje kompetencje w zakresie prowadzonych badań.

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Na 203 badane próbki w 60 (29,6%) stwierdzono obecność pozostałości ś.o.r. Wykryto pozostałości 35 spośród 204 poszukiwanych związków, w tym 24 fungicydów i 11 insektycydów. Pozostałości ś.o.r. wykrywano najczęściej w próbkach owoców (58,1%) i warzyw spod osłon (57,7%), rzadziej w próbkach warzyw gruntowych (10,8%) i upraw rolniczych (2,4%). Pozostałości ś.o.r. występowały najczęściej w próbkach jabłka (63,3%), pomidora spod osłon (62,5%), truskawki (53,1%), pomidora gruntowego (40,0%) i sałaty gruntowej (28,6%). Najczęściej w kontrolowanych produktach występowały pozostałości: karbendazymu (6,9%), cyprodynilu i ditiokarbaminianów (5,4%), pirymetanilu (4,4%), azoksystrobiny i fludioksonilu (3,9%) oraz boskalidu (3,4%).

Do najczęściej wykrywanych związków ($\geq 10\%$ próbek) należały:

- w owocach: w truskawce – boskalid, cyprodynil, ditiokarbaminiany, fludioksonil, karbendazym i tetraknazol; w jabłku – ditiokarbaminiany i pirymetanil,
- w warzywach uprawianych pod osłonami: w pomidorze – azoksystrobina, chlorotalonil i cyprodynil,
- warzywach gruntowych: w pomidorze – famoksadon; w sałacie – azoksystrobina, epoksykonazol i pyraklostrobina.

W 31 badanych próbkach (15,3%) stwierdzono pozostałości więcej niż jednego związku: w 11 próbkach pozostałości dwóch związków (5,4%), w 13 próbkach pozostałości trzech związków (6,4%), w 4 próbkach pozostałości czterech związków (2,0%), w 1 próbce pozostałości pięciu związków (0,5%), w 1 próbce pozostałości sześciu

¹ FAPAS – The Food Analysis Performance Assessment Scheme, CSL, York, Anglia

² European Commission's Proficiency Test on Pesticide Residues in Fruit and Vegetables

³ European Commission's Proficiency Test on Pesticide Residues in Cereals and Feeding Stuff

⁴ European Commission's Proficiency Test on Pesticide Residues for single residue methods

Tabela 1. Poszukiwane substancje aktywne
Table 1. Analysed active substances

Insektycydy Insecticides	acephate, acetamiprid*, acrinathrin, aldrin, alpha-cypermethrin, azinophos-ethyl, azinophos-methyl, beta-cyfluthrin, bifenthrin*, bromopropylate, buprofezin, carbaryl, carbofuran, carbofuran-3-hydroxy, carbosulfan, chlorfenvinfos, chlorpyrifos*, chlorpyrifos-methyl, cyfluthrin, cypermethrin*, DDT sum (p,p'- DDE, p,p'- DDD, o,p'- DDT, p,p'- DDT), deltamethrin, diazinon, dichlorvos, dicofol, dieldrin, dimethoate, endosulfan sum (alpha, beta, sulphate)*, endrin, esfenvalerate, ethion, etoprophos, etofenprox, fenazaquin*, fenitrothion, fenpropathrin, fenvalerate, fipronil, formothion, fosmet, HCB, alpha-HCH, beta-HCH, heptachlor, heptachlor endo-epoxide, heptachlor exo-epoxide, heptenophos, hexythiazox, imidacloprid, indoxacarb*, isofenphos, lambda-cyhalothrin, lindane (gamma-HCH), malathion, mecarbam, methacryfos, methamidophos, methiocarb, methiocarb sulfoxide, methoxychlor, methidathion, mevinphos, monocrotophos, oxamyl, omethoate, parathion, parathion methyl, permethrin, phosalone, piridaben, pirimiphos-methyl*, pirimicarb*, piriproxyfen, profenofos, propargit*, propoxur, pyrazophos, quinalphos, spinosad sum (spinosyn A, spinosyn D), tebufenozide, tebufenpyrad, tetradifon, thiacloprid*, tiametoxam, triazophos
Fungicydy Fungicides	azoxystrobin*, benalaxyl, bitertanol, boscalid*, bromuconazole, bupirimate*, captan*, carbendazim*, carboxin, chlorothalonil*, cymoxanil, cyprodinil*, cyproconazole, dichlofluanid, dicloran, diethofencarb, difenoconazole*, dimethomorph*, dimoxystrobin, diniconazole, diphenylamine, dithiocarbamates (mancozebe, maneb, methiram, propineb, thiram, ziram) ² , epoxiconazole*, famoxadone*, fenarimol, fenbuconazole, fenhexamid*, fenpropimorph, fluchinonazole, fludioxonil*, fluoxastrobin, flusilazole, flutriafol, folpet*, fuberidazole, hexaconazole, imazalil, imibenconazole, iprovalicarb, krezoxim-methyl, mepanipyrim, metalaxyl, metconazole, myclobutanil, oxadixyl, penconazole, picoxystrobin, pirimethanil*, prochloraz, procymidone*, propiconazole, pyraclostrobin*, quinoxifen, quintozone, spiroxamine, tebuconazole*, tecnazene, tetraconazole*, thiabendazole, thiophanate-methyl ¹ , tolclofos-methyl, tolylfluanid*, triadimefon*, triadimenol*, triflumizole, trifloxystrobin*, triticonazole, vinclozolin
Herbicydy Herbicides	acetolachlor, atrazin, bromacil, chloridazon, chloroxuron, chlorprofam, chlortoluron, clomazone, desmedipham, diflufenicam, diuron, etofumesate, flufenacet, flurtamone, foramsulfuron, isoproturon, lenacil, linuron, metolachlor, mesosulfuron-methyl, metamitron, metazachlor, metribuzin, monolinuron, napropamide, nitrofen, pencycuron, pendimethalin, phenmedipham, profam, promethrin, propachlor, propazine, propyzamide, simazin, sulfosulfuron methyl, terbutylazine, terbutryn, triasulfuron, trifluralin

*związek wykryty – compound detected

¹oznaczany jako karbendazym – determined as carbendazim

²oznaczane jako CS₂ – determined as CS₂

Tabela 2. Produkty, w których stwierdzono przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP)
Table 2. Products with residues exceeding MRLs

Produkt Commodity	Substancja aktywna Active substance	Liczba próbek z pozostałościami > NDP Number of samples with residues > MRLs	% próbek z pozostałościami > NDP % samples with residues > MRLs	NDP MRLs	Wykryte przekroczenia Detected violations [mg/kg]
Pomidor spod osłon Tomatoes greenhouse	procymidone	2	8,3	0,02	0,042; 0,059
Truskawka – Strawberries	procymidone	1	3,1	0,02	0,317

Tabela 3. Produkty, w których stwierdzono pozostałości niedozwolonych ś.o.r.
Table 3. Products with unauthorized pesticide residues

Produkt Commodity	Substancja aktywna Active substance	Liczba próbek z pozostałościami niedozwolonych ś.o.r. Number of samples with unauthorized pesticide residues	% próbek z pozostałościami % samples with unauthorized pesticide residues
Salata gruntowa – Lettuce field-grown	epoxiconazole tebuconazole	1	14,3
Pomidor spod osłon – Tomatoes greenhouse	pirimethanil	2	8,3
Pomidor spod osłon – Tomatoes greenhouse	procymidone	2	8,3
Truskawka – Strawberries	tolylfluanid	2	6,2
Jabłko – Apples	carbendazim	1	3,3
Truskawka – Strawberries	endosulfan	1	3,1

związków (0,5%) i w 1 próbce pozostałości siedmiu związków (0,5%).

W 3 próbkach pomidora spod osłon i truskawki (1,5%) wykryto przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości (NDP) zgodnie z Rozporządzeniem (WE) Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej (Rozporządzenie 2005), a szczegółowe dane przedstawiono w tabeli 2.

W 9 próbkach pięciu produktów, czyli w 4,4% próbek badanych stwierdzono pozostałości związków, które w Polsce nie są zalecane do ich ochrony (tab. 3).

We wszystkich 10 przypadkach sporządzono powiadomienie informacyjne, przekazywane niezwłocznie do WIORiN w ramach systemu RASFF.

W roku 2010, w porównaniu do roku 2009, zwiększył się odsetek próbek krajowych płodów rolnych zanieczyszczonych pozostałościami ś.o.r., chociaż był niższy niż w latach 2007–2008. Zwiększył się o 50% w porów-

naniu do roku 2009 procent próbek ze stwierdzonymi przekroczeniami NDP i był taki sam, jak w latach 2007–2008. Procent próbek z pozostałościami związków niedozwolonych do ochrony upraw był najniższy od roku 2006 (Gnusowski i Nowacka 2010).

Wnioski / Conclusions

1. Polskie płody rolne pobrane w miejscach ich produkcji w ogromnej większości spełniały wymagania prawa żywnościowego w zakresie pozostałości środków ochrony roślin.
2. Naruszenia prawa w przeważającej mierze związane były ze stosowaniem środków niedozwolonych.

Literatura / References

- Chmiel Z. 1979. Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chem. Anal.* 24: 505–511.
- Drożdżyński D., Walorczyk S. 2010. Validation and uncertainty estimation in pesticide residues analysis of multiclass fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry (UPLC/MS/MS). *Book of Abstracts. 8th European Pesticide Residue Workshop*, Strasbourg, France, 20–24 June 2010, p. 201.
- Gnusowski B., Nowacka A. 2010. Badanie pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych pobieranych z miejsc ich produkcji, zgodnie ze wspólnotowym programem kontroli Unii Europejskiej. s. 7–25. W: „Ograniczanie Strat w Płonach Roślin Uprawnych z Zachowaniem Bezpieczeństwa Żywności” (D. Sosnowska, red.). Inst. Ochr. Roślin – PIB, Poznań, 95 ss.
- 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. Implemented by 01/01/2010. www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2009_10684.pdf, dostęp: 09.03.2012.
- Rozporządzenie (WE) 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, zmieniającego dyrektywę Rady 91/414/EWG. 2005 (Dz. Urz. L 70, str. 1 z 16.03.2005 r. z późn. zm.).
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 901/2009 z dnia 28 września 2009 r. dotyczące wieloletniego skoordynowanego wspólnotowego programu kontroli na lata 2010, 2011 i 2012, mającego na celu zapewnienie zgodności z najwyższymi dopuszczalnymi poziomami pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na jej powierzchni, oraz ocenę narażenia na nie konsumenta. 2009 (Dz. Urz. UE, L 256, str. 14 z dnia 29.09.2009 r.).
- Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin. 2004. (Dz. U. z 2004 r. Nr 11, poz. 94 z późn. zm.).
- Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. 2006. (Dz. U. nr 171, poz. 1225, z późn. zm.).
- Walorczyk S., Gnusowski B. 2006. Fast and sensitive determination of pesticide residues in vegetables using low-pressure gas chromatography with a triple quadrupole mass spectrometer. *J. Chromatogr. A* 1128: 236–243.
- Walorczyk S. 2007. Development of a multi-residue screening method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1165: 200–212.
- Walorczyk S. 2008a. 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. 2008b. Application of gas chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry to the multi-residue analysis of pesticides in green leafy vegetables. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22: 3791–3801.