

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

POZOSTAŁOŚCI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN W OWOCACH TRUSKAWEK POCHODZĄCYCH Z POLSKI POŁUDNIOWO-WSCHODNIEJ W LATACH 2014–2015

Terenowa Stacja Doświadczalna
Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego
Kierownik: dr inż. Z. Kaniuczak

Celem pracy była ocena występowania pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.) w owocach truskawek pochodzących z rejonu południowo-wschodniej Polski w latach 2014–2015. Przebadano 79 próbek. Uzyskane wyniki porównywano z najwyższymi dopuszczalnymi poziomami pozostałości (NDP). 28% przebadanych próbek zawierało pozostałości ś.o.r. Najczęściej wykrywano pozostałości fungicydów. Nie odnotowano przekroczeń NDP w badanym materiale. W trakcie badań stwierdzono pozostałości substancji czynnych (s.c.) ś.o.r., których stosowanie jest niezalecane do ochrony truskawek – chloropiryfos i folpet.

Hasła kluczowe: pozostałości pestycydów, truskawki, NDP, fungicydy.
Key words: pesticide residues, strawberries, MRL, fungicides.

Truskawka jest podstawowym gatunkiem jagodowym uprawianym w Polsce. Do przetwórstwa przeznaczone jest 72% produkcji tych owoców, na krajowy rynek owoców deserowych trafia 19%, a na eksport 9% (1). Ze średnią roczną produkcją ok. 180–200 tys. ton zajmuje, po jabłkach, drugie miejsce. Pod względem wielkości produkcji mamy nadal czołową pozycję w świecie (2). Powierzchnia uprawy truskawki w 2014 r. wynosiła 52,673 ha. Łączne zbiory truskawek w 2014 r. wyniosły ok. 202,5 tys. t., a w 2015 r. szacuje się na zbiory ok. 207 tys. t samych truskawek (3, 4).

Uprawa truskawek wymaga chemicznej ochrony przed chorobami i szkodnikami. Najgroźniejszą i najlepiej znaną chorobą truskawek jest szara pleśń, powodująca gnicie owoców. Pozostałe to m.in. biała plamistość liści truskawki, mączniak prawdziwy truskawki. Truskawki atakowane są także przez szkodniki m.in. pędraki, drutowce i opuchlaki, roztocz truskawkowiec (2).

Obecnie bardzo duże zainteresowanie wśród konsumentów wzbudzają bezpieczeństwo i jakość zdrowotna żywności. Obecność zanieczyszczeń chemicznych w żywności jest jednym z podstawowych kryteriów oceny bezpieczeństwa produktów żywnościowych (5) dlatego bardzo ważne jest przeprowadzanie badań pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.).

Celem pracy była ocena występowania pozostałości ś.o.r. w owocach truskawek pochodzących z rejonu południowo-wschodniej Polski w latach 2014–2015.

MATERIAŁ I METODY

W latach 2014–2015 w Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin (LBPSOR) Terenowej Stacji Doświadczalnej w Rzeszowie, Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu poddano analizie 79 próbek truskawek. Materiał do badań dostarczony został w ramach urzędowej kontroli (współpraca z Ministerstwem Rolnictwa i Rozwoju Wsi oraz Państwową Inspekcją Ochrony Roślin i Nasiennictwa) przez inspektorów Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin i Nasiennictwa, a także przez producentów i przetwórców owoców. Program badań obejmował oznaczenie 206 substancji czynnych (s.cz.) w 2014 r. i 242 s.cz. ś.o.r. w 2015 r. (tab. I).

Tabela I. Zakres analizy wraz z poziomem oznaczalności (mg/kg)

Table I. Analyzed substances and their detection limits (mg/kg)

| | |
|---|--|
| Insektycydy, ich izomery i metabolity | acetamiprid (0,05), acrinathrin (0,01), aldrin (0,01), alpha-cypermethrin (0,01), azinophos-ethyl (0,01), azinophos-methyl (0,05), beta-cyfluthrin (0,01), bifenthrin (0,01), bromophos-ethyl (0,01), bromophos-methyl (0,01), bromopropylate (0,01), buprofezin (0,01), cadusafos (0,01), carbaryl (0,02), carbofuran (0,02), carbosulfan (0,01), chlorantraniliprole (0,01), chlorfenvinphos (0,01), chlorpyrifos (0,01), chlorpyrifos-methyl (0,01), cyfluthrin (0,01), cypermethrin (0,01), p,p'-DDD (0,01), p,p'-DDE (0,01), o,p'-DDT (0,01), p,p'-DDT (0,01), deltamethrin (0,02), diazinon (0,01), dichlorvos (0,01), dicofol (0,01), dieldrin (0,006), dimethoate (0,02), endosulfan alfa (0,01), endosulfan beta (0,01), endosulfan sulphate (0,01), endrin (0,01), esfenvalerate (0,01), ethion (0,01), ethoprophos (0,01), EPN (0,01), etoxazole (0,02), fenamiphos (0,02), fenazaquin (0,01), fenchlorphos (0,01), fenitrothion (0,01), fenoxycarb (0,05), fenpropathrin (0,01), fenthion (0,01), fenvalerate (0,01), fipronil (0,005), flonicamid (0,01), flubendiamide (0,01), formothion (0,01), HCB (0,01), α -HCH (0,01), β -HCH (0,01), γ -HCH (lindane) (0,01), heptachlor (0,01), heptachlor-endo-epoxide (0,003), heptachlor-exo-epoxide (0,001), heptenophos (0,01), hexythiazox (0,01), indoxacarb (0,02), isocarbo-phos (0,01), isofenphos (0,01), isofenphos-methyl (0,01), isoprocarb (0,01), lambda-cyhalothrin (0,01), lufenuron (0,02), malathion (0,01), mecarbam (0,01), methacrifos (0,01), methidathion (0,01), methoxychlor (0,01), mevinphos (0,01), parathion-ethyl (0,01), parathion-methyl (0,01), permethrin (0,02), phenthoate (0,01), phosalone (0,01), phosmet (0,01), pirimicarb (0,01), pirimiphos-ethyl (0,01), pirimiphos-methyl (0,01), profenofos (0,01), propoxur (0,05), prothiofos (0,01), pyrethrins (0,1), pyridaben (0,02), pyriproxyfen (0,02), quinalphos (0,01), spirotetrafen (0,02), spiromesifen (0,02), spirotetramat (0,1), tau-fluvalinate (0,01), tebufenozide (0,05), tebufenpyrad (0,01), teflubenzuron (0,01), tefluthrin (0,01), tetrachlorvinphos (0,01), tetradifon (0,01), tetramethrin (0,01), thiacloprid (0,02), triazophos (0,01), triflumuron (0,05), zeta-cypermethrin (0,01) |
| Fungicydy | azaconazole (0,01), azoxystrobin (0,01), benalaxyl (0,05), benthiavalicarb-iso-propyl (0,01), bitertanol (0,05), bixafen (0,01), boscalid (0,01), bromuconazole (0,01), bupirimate (0,01), captafol (0,02), captan (0,02), carbendazim* (0,05), chlorothalonil (0,01), chlozolinate (0,01), cyflufenamid (0,02), cymoxanil (0,05), cyproconazole (0,01), cyprodinil (0,01), dichlofluanid (0,01), dicloran (0,01), diethofencarb (0,05), difenoconazole (0,01), dimethomorph (0,01), dimoxystrobin (0,01), diniconazole (0,01), diphenylamine (0,05), dithiocarbamates (man-cozeb, maneb, metiram, propineb, thiram, zineb, ziram) (0,05), epoxiconazole (0,01), etaconazole (0,01), fenamidone (0,02), fenarimol (0,01), famoxadone (0,02), fenbuconazole (0,02), fenhexamid (0,05), fenpropidin (0,01), fenpropimorph (0,02), fludioxonil (0,01), fluquinconazole (0,01), flusilazole (0,01), fluopicolide (0,01), flutolanil (0,02), flutriafol (0,02), folpet (0,01), fuberidazole (0,05), |

T a b e l a I. Zakres analizy wraz z poziomem oznaczalności (mg/kg) (cd.)

T a b l e I. Analyzed substances and their detection limits (mg/kg) (cont.)

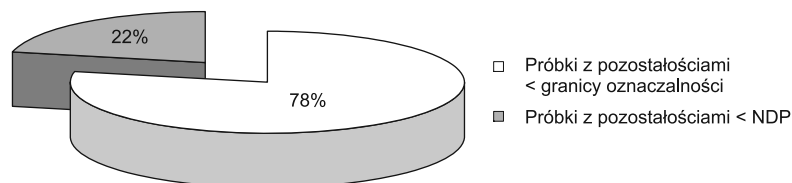
| | |
|------------------------------|---|
| Fungicydy (cd.) | hexaconazole (0,01), imazalil (0,02), imibenconazole (0,01), iprodione (0,02), iprovalicarb (0,04), isoprothiolane (0,01), krezoxim-methyl (0,01), mepanipyrim (0,01), metalaxyl (0,01), metalaxyl-M (0,05), metconazole (0,02), metrafenone (0,01), myclobutanil (0,01), oxadixyl (0,01), penconazole (0,01), pencycuron (0,05), picoxystrobin (0,01), prochloraz (0,01), procymidone (0,01), propiconazole (0,01), prothioconazole-desthio (0,02), proquinazid (0,02), pyraclostrobin (0,02), pyrazophos (0,01), pyrimethanil (0,01), quinoxifen (0,01), quintozene (0,01), spiroxamine (0,05), tebuconazole (0,02), tecnazene (0,01), tetraconazole (0,01), thiabendazole (0,05), tolclofos-methyl (0,01), tolylfluaniid (0,01), triadimefon (0,01), triadimenol (0,01), trifloxystrobin (0,01), triflumizole (0,1), triticonazole (0,01), vinclozolin (0,01), zoxamide (0,01) |
| Herbicydy | acetochlor (0,01), atrazine (0,01), bromacil (0,01), carfentrazone-ethyl (0,01), chloridazon (0,05), chlorotoluron (0,05), chlorpropham (0,01), clomazone (0,01), cyanazine (0,01), cyprazine (0,01), diflufenican (0,01), dimethachlor (0,02), diuron (0,01), fenoxaprop-P (0,1), fluaizifop-P (0,05), flufenacet (0,02), flumioxazine (0,02), flurochloridone (0,01), flurtamone (0,02), haloxyfop-2-etotyl (0,05), haloxyfop-methyl (0,05), isoproturon (0,05), lenacil (0,05), linuron (0,05), metamitron (0,1), metobromuron (0,01), metolachlor (0,02), metribuzin (0,01), metazachlor (0,01), monolinuron (0,05), napropamide (0,05), nitrofen (0,01), oxyfluorfen (0,01), pendimethalin (0,02), pethoxamid (0,01), procyzazine (0,01), prometryn (0,01), propachlor (0,01), propaquizafop (0,05), propazine (0,01), propham (0,02), propyzamide (0,01), prosulfocarb (0,01), quinoclamine (0,01), simazine (0,01), S-metolachlor (0,02), terbutylazine (0,02), terbutryn (0,01), trifluralin (0,01) |
| Regulatory wzrostu | paclobutrazol (0,01) |
| Aktywatory wzrostu roślin | acibenzolar-S-methyl (0,01) |
| Akaryocydy | fenpyroximate (0,05) |

Do analizy pozostałości ś.o.r. stosowano akredytowaną, wg PN-EN ISO/IEC 17025 (6) metodę analityczną GC/ECD/NPD (chromatografia gazowa połączona z detekcją wychwytu elektronów i azotowo-fosforową) umożliwiającą jednoczesne wykrycie wielu związków o zróżnicowanej budowie chemicznej (7, 8). Oznaczenia wykonywano na: chromatografie Agilent Technologies 7890A sterowanym za pomocą oprogramowania ChemStation wyposażonym w automatyczny dozownik próbek oraz kolumnę chromatograficzną HP-5MS (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) podłączoną jednocześnie do detektora EC i NP (temp. detektora NP: 300 °C, temp. detektora EC: 280 °C, program temp.: temp. początkowa 100 °C – 0 min → 10 °C/min → 180 °C – 4 min → 3 °C/min → 220 °C – 15 min → 10 °C/min → 260 °C – 11 min; łączny czas analizy: 55,3 min) i na chromatografie Agilent 6890 sterowanym za pomocą oprogramowania ChemStation wyposażonym w automatyczny dozownik próbek oraz w kolumnę chromatograficzną DB-1701 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) podłączoną jednocześnie do detektora EC i NP (temp. detektora NP: 300 °C, temp. detektora EC: 280 °C, program temp.: temp. początkowa 100 °C → 20 °C/min → 180 °C – 4 min → 20 °C/min → 220 °C – 5 min → 20 °C/min → 260 °C – 48 min; łączny czas analizy: 65 min). Stosowano także metodę spektrofotometryczną służącą

do oznaczania ditiokarbaminianów (9). Uzyskane wyniki porównywano z obowiązującymi w Polsce najwyższymi dopuszczalnymi poziomami pozostałości (NDP) określonymi w Rozporządzeniu 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady (10). Laboratorium systematycznie uczestniczy w badaniach biegłości organizowanych przez Unię Europejską uzyskując pozytywne wyniki, potwierdzając tym samym swoje kompetencje w zakresie wykonywanych analiz.

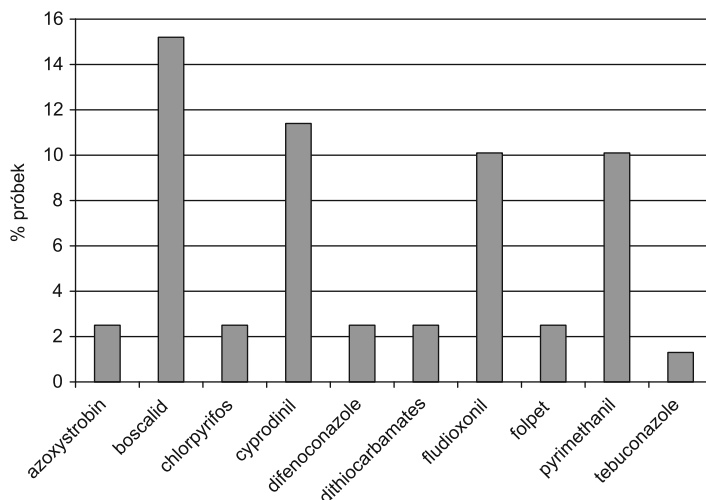
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W laboratorium poddano kontroli 79 próbek truskawek. Pozostałości ś.o.r. stwierdzono w 22 próbkach co stanowiło 28% całego materiału badawczego. Nie odnotowano przekroczenia NDP (ryc. 1).



Ryc. 1. Pozostałości ś.o.r. w truskawkach w latach 2014–2015.

Fig. 1. Pesticide residues in strawberries in 2014–2015.



Ryc. 2. Częstotliwość występowania pozostałości środków ochrony roślin w truskawkach w latach 2014–2015.

Fig. 2. Frequency of pesticide residues found in strawberries in 2014–2015.

W badanych próbkach wykryto łącznie 10 różnych związków chemicznych, w tym: 9 z grupy fungicydów i 1 z grupy insektycydów. Wśród zidentyfikowanych pozostałości ś.o.r. najczęściej wykrywano fungicydy: boskalid (12 prób), cyprodynil (9 prób) oraz fludioksonil (8 prób) i pirymetanil (8 prób) (ryc. 2). Najwyższe wykryte stężenia dotyczyły: ditiokarbaminianów – 0,37 mg/kg, cyprodynilu – 0,26 mg/kg oraz fludioksonilu – 0,18 mg/kg i boskalidu 0,17 mg/kg. Szczegółowe dane występowania pozostałości ś.o.r. w truskawkach podano w tab. II.

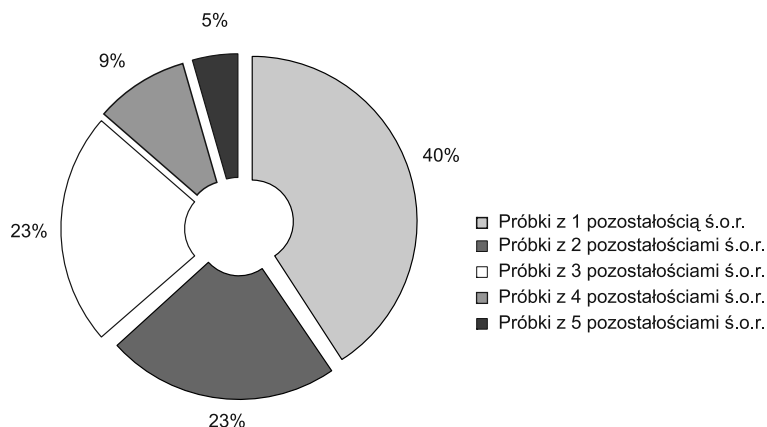
Tab e l a II. Występowanie pozostałości ś.o.r. w truskawkach w latach 2014–2015

Tab l e II. Pesticide residues detected in strawberries in 2014–2015

| Liczba badanych próbek | Substancja czynna | Próbki z pozostałościami | | Zakres wykrywanych pozostałości | NDP MRL (mg/kg) |
|------------------------|---------------------------|--------------------------|------|---------------------------------|-----------------|
| | | liczba | (%) | min–max (mg/kg) | |
| 79 | azoxystrobin | 2 | 2,5 | 0,02–0,17 | 10 |
| | boscalid | 12 | 15,2 | 0,02–0,17 | 10 |
| | chlorpyrifos ¹ | 2 | 2,5 | 0,01–0,03 | 0,2 |
| | cyprodynil | 9 | 11,4 | 0,02–0,26 | 5 |
| | difenoconazole | 2 | 2,5 | 0,02–0,04 | 0,4 |
| | dithiocarbamates | 2 | 2,5 | 0,05–0,37 | 10 |
| | fludioxonil | 8 | 10,1 | 0,02–0,18 | 4 |
| | folpet ¹ | 2 | 2,5 | 0,02–0,07 | 3 |
| | pyrimethanil | 8 | 10,1 | 0,01–0,06 | 5 |
| | tebuconazole | 1 | 1,3 | 0,01 | 0,02 |

NDP – najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości – MRL ; 1 – substancja, której stosowanie nie jest zalecane w danej uprawie

W badanym materiale stwierdzono obecność pozostałości jedno- i wielokrotnych. W większości przypadków była to pozostałość jednego związku (40%). Więcej niż jedną pozostałość (od 2 do 5) wykryto w 13 próbkach (60%) (ryc. 3).



Ryc. 3. Pozostałości jedno- i wielokrotne w próbkach truskawek w latach 2014–2015.

Fig. 3. Single and multiple residues in strawberry samples in 2014–2015.

W trakcie badań wykonanych w LBPŚOR w Rzeszowie w próbkach wykryto pozostałości s.cz. ś.o.r. niezalecanych do ochrony truskawek, tj. chloropiryfos (w dwóch próbkach) i folpet (w dwóch próbkach) (11).

Najczęściej pozostałości ś.o.r. wykrywa się w próbkach owoców. Procent zanieczyszczonych próbek w truskawkach jest jednym z najwyższych (12). Mimo dużej ilości pozostałości ś.o.r. w tych owocach nie odnotowuje się od kilku lat przekroczeń NDP (13, 14). Otrzymane wyniki korelują z danymi uzyskanymi w poprzednich latach w Polsce południowo-wschodniej, w monitoringu krajowym oraz badaniami prowadzonymi w Unii Europejskiej. Najczęściej wykrywano pozostałości fungicydów. Nie odnotowano przekroczeń NDP. Rodzaj i częstość wykrywanych s.cz. również jest porównywalna, m.in. boskalid, cyprodynil, fludioksonil (13, 14, 15).

WNIOSKI

1. W 28% przebadanych próbkach truskawek stwierdzono występowanie pozostałości ś.o.r.
2. Nie wykryto przekroczenia NDP, co może wskazywać na wzrost świadomości producentów odnośnie stosowania ś.o.r.
3. Uzyskane wyniki wykazały, że owoce truskawek najczęściej zawierają pozostałości fungicydów.
4. Nieprawidłowości związane ze stosowaniem środków ochrony roślin dotyczyły tylko zastosowania substancji niezalecanych do ochrony truskawek.

A. Matyaszek, E. Szpyrka, M. Podbielska, M. Słowik-Borowiec, J. Rupa

PESTICIDE RESIDUES IN STRAWBERRY FRUITS FROM THE SOUTH – EASTERN REGION OF POLAND (2014–2015)

Summary

Strawberry is the main species of berries cultivated in Poland. With the average annual production of about 180-200 thousand tons, their supply to the Polish fruit market is second only to apples. The aim of this study was to detect pesticide residues in the strawberry fruits cultivated in South-Eastern Poland in 2014–2015. A total of 79 samples were tested using the gas chromatography with electron capture detection/nitrogen phosphorus detection (GC/ECD/NPD), and the spectrophotometric method for the determination of dithiocarbamates. The control programme included the detection of 206 active substances in 2014 and 242 active substances in 2015. The results were compared with the maximum residue levels (MRLs). Twenty two of the tested samples contained pesticide residues. The MRL values in the tested material were not exceeded. The fungicides were the most frequently detected residues in all analyzed samples. Two substances not recommended for protection of strawberries, chlorpyrifos and folpet, were detected in the test material.

PIŚMIENNICTWO

1. Czerwiński H.: Przyszłość owoców jagodowych w Polsce. Sad Nowoczesny, 2009; (2/2009): 70 ss. – 2. Rusnak J.: Truskawka. Małopolski Ośrodek Doradztwa Rolniczego w Karniowicach. Karniowice. 2012; 40 ss. – 3. GUS. Produkcja upraw rolnych i ogrodniczych w 2014 r. Warszawa. 2015; 81 ss. – 4. GUS. Wstępny szacunek głównych ziemioplodów rolnych i ogrodniczych w 2015 r. Opracowanie

sygnalne. Warszawa. 2015; 6 ss. – 5. *Juszczak L.*: Chemiczne zanieczyszczenia żywności i metody ich oznaczania. Cz. I. Labor. Przegl. Ogólnopol. 2008; 3: 38-42. – 6. PN-EN ISO/IEC 17025. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. Warszawa. 2005; 42 ss. – 7. *Grzegorzak M., Szpyrka E., Słowik-Borowiec M., Kurdziel A., Matyaszek A., Rupar J.*: Potential risk to consumer related with occurrence of pesticide residues in early vegetables. Ecol. Chem. Eng. A., 2012; 19(3): 239-248, DOI: 10.2428/ecea.2012.19(03)025. – 8. *Sadlo S.*: Partition coefficient – its determining and significance in estimation of pesticide residue losses in the course of extraction procedure. Journal of Plant Protection Research. 1998; 38: 179-184. – 9. *Chmiel Z.*: Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. Chemia Anal., 1979; 24: 505-511. – 10. Rozporządzenie 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. (Dz. Urz. UE, L 70, 16.03.2008 r., z późn. zm.).

11. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu i stosowania. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. <https://bip.minrol.gov.pl/Informacje-Branzowe/Produkcja-Roslinna/Ochrona-Roslin/Rejestr-Srodkow-Ochrony-Roslin>. [dostęp: 24.02.2016]. – 12. *Łozowicka B., Hrynko I., Rutkowska E., Jankowska M., Kaczyński P.*: Kontrola urzędowa pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych północno-wschodniej Polski w 2012 r. Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin. 2013; 53(3): 571-575. – 13. *Szpyrka E., Kurdziel A., Matyaszek A., Podbielska M., Rupar J., Słowik-Borowiec M.*: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych z terenu południowo-wschodniej Polski (rok 2012). Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin. 2013; 53(2): 402-406. – 14. *Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska-Kulas A., Frąckowiak D., Ziółkowski A., Przewoźniak M., Rzeszutko U., Domańska I., Pszczolińska K., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hrynko I., Szpyrka E., Rupar J., Matyaszek A., Kurdziel A., Podbielska M., Słowik-Borowiec M., Szponik M.*: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2013). Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin. 2015; 55(4): 423-439. – 15. Scientific Report of EFSA. The 2013 European Union Report on Pesticide Residues in Food. 2015. EFSA J. 13 (3): 4038, 169 pp. DOI:10.2903/j.efsa.2015.4038.

Adres: 35-101 Rzeszów, ul. Langiewicza 28