

STANISŁAW SADŁO¹, EWA SZPYRKA¹, KRYSZYNA ROGOZIŃSKA¹, JULIAN RUPAR¹, ARLETTA KUŹMENKO²

WYSTĘPOWANIE POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W MALINACH W LATACH 2000-2005

OCCURRENCE OF PESTICIDE RESIDUES IN RASPBERRIES IN 2000-2005

¹ Instytut Ochrony Roślin
Terenowa Stacja Doświadczalna
35-101 Rzeszów, ul. Langiewicza 28

Kierownik: dr Z. Kaniuczak

² Instytut Ochrony Roślin
Terenowa Stacja Doświadczalna
55-100 Trzebnica, ul. Miłicka 21

Kierownik: dr M. Urban

W pracy przedstawiono wyniki badania pozostałości pestycydów w malinach w latach 2000-2005 oraz dokonano oceny zagrożenia dla konsumentów spożywających te owoce.

Słowa kluczowe: pozostałości pestycydów, maliny

Key words: pesticide residues, raspberries

WSTĘP

Z wielu względów maliny są owocami wyjątkowymi. Ich duża podatność na szkodniki oraz na choroby pochodzenia grzybowego jest powodem wielokrotnej aplikacji preparatów chemicznych. Ze względu zaś na delikatną ich budowę nie jest możliwe nawet częściowe spłukanie fungicydów o działaniu ochronnym. Należy się zatem liczyć z występowaniem fungicydów i insektycydów w owocach, a w konsekwencji z pobieraniem ich pozostałości nie tylko podczas spożywania malin świeżych lecz także produktów, których jednym z komponentów są te owoce.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badania pozostałości pestycydów w malinach pochodzących z terenu południowo-wschodniej Polski oraz ocena w odniesieniu do bezpieczeństwa dla konsumentów.

MATERIAŁ I METODY

Badane próbki malin przeznaczone były głównie na eksport w stanie zamrożonym lub do przetworstwa. Żywotnym interesem zatem eksporterów oraz producentów przetworów owocowych z udziałem

malin było rzetelne pobranie próbki do badań, a następnie wykonanie jej analizy przez profesjonalne laboratorium. Program kontroli malin był stale poszerzany i w rezultacie w 2005 roku obejmował oznaczanie pozostałości 94 substancji aktywnych większości aktualnie stosowanych preparatów grzybo- i owadobójczych.

Oznaczanie pozostałości pestycydów metodą chromatografii gazowej

100 g próbki analitycznej homogenizowano ze 150 ml acetonu i sączono pod próżnią przez sączek umieszczony na lejku *Büchnera*. Pojemnik homogenizatora popłukiwano 50 ml acetonu a popłuczyny wykorzystywano do przemycia sączka. Do dalszej analizy pobierano 1/5 objętości uzyskanego przesączu (20 g próbki) i umieszczano w rozdzielaczu zawierającym 100 ml 2,5% roztworu siarczanu sodu. Pozostałości pestycydów ekstrahowano trzykrotnie 20, 10 i 10 ml dichlorometanu. Połączone ekstrakty odparowywano do sucha za pomocą wyparki obrotowej Rotavapor-R firmy Büchi w temperaturze poniżej 40°C, a następnie przenoszono eterem naftowym do kolby miarowej o pojemności 10 ml. 5 ml uzyskanego ekstraktu oczyszczano na kolumnie florisilowej [2]. Pestycydy eluowano 70 ml mieszaniny eter etylowy – eter naftowy 3:7 (v/v) a następnie 70 ml mieszaniny aceton – eter naftowy 1:9 (v/v). Frakcje odparowywano do sucha na wyparce obrotowej a pozostałości przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 10 ml i uzupełniano eterem naftowym do kreski.

Uzyskane ekstrakty analizowano na chromatografie gazowym Hewlett Packard 5890 wyposażonym w detektor NP (kolumna HP-5 MS; program temperatur: temperatura początkowa 100°C - 1 min. → 10°C/min. → 260°C - 4 min.; łączny czas analizy 21 minut) oraz Agilent 6890 wyposażonym w detektor EC (kolumna DB-1701; program temperatur: temperatura początkowa 100°C → 20°C/min. → 180°C - 4 min. → 20°C/min. → 220°C - 5 min. → 20°C/min. → 260°C - 38 min.; łączny czas analizy 55 minut) w zakresie liniowości ich wskazań. Pozostałości pestycydów wyrażano w mg danej substancji/kg owoców.

Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów (DTC)

Ditiokarbaminiany w próbce malin oznaczano poprzez ich rozkład w środowisku kwaśnym w obecności chlorku cyny (II) do CS₂ i przeprowadzenie do błękitu metylenowego, który następnie analizowano w roztworze wodnym na spektrometrze Unicam Helios przy długości fali 662 nm [1]. Pozostałości DTC wyrażano w mg CS₂/kg owoców.

Ocena zagrożenia dla konsumenta pozostałościami pestycydów znajdujących w próbkach malin

Poziom pozostałości pestycydów w malinach porównywano z najwyższymi dopuszczalnymi pozostałościami (NDP) ustalonymi Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 16.04.2004, 24.02.2005, 14.06.2005 i 29.11.2005 dla malin [3-6].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W latach 2000-2005 łącznie przebadano 171 próbek malin, pochodzących od producentów z Polski południowo-wschodniej. 108 (63%) z nich zawierało pozostałości pestycydów powyżej dolnych granic oznaczalności zastosowanych metod analitycznych (Tabela I).

W badanych próbkach malin najczęściej wykrywano pozostałość jednej substancji, a następnie dwóch i trzech, a tylko w ośmiu próbkach - czterech substancji i więcej (Tabela II). Łącznie uzyskano 216 wyników powyżej dolnych granic oznaczalności, co oznacza, że przeciętnie w próbce stwierdzano nieco więcej niż jedną substancję.

Najczęściej wykrywano pozostałości fungicydów: tolilofluanidu (43% analizowanych próbek), procymidonu (33%), pirymetanilu (15%), ditiokarbaminianów (8%) i iprodionu

Tabela I. Występowanie pozostałości pestycydów w malinach w latach 2000-2005 (N=171)

Table I. Occurrence of pesticide residues in raspberries in 2000-2005 (N=171)

Nazwa substancji	n	P _{średnia} (mg/kg)	P _{max} (mg/kg)	NDP (mg/kg)	P>NDP
Tolilofluanid	74	0,22	1,21	5,00	-
Procymidon	56	0,25	2,10	10,00	0
Pirymetamil	25	0,17	0,71	5,00	-
Ditiokarbaminiany (DTC)	14	0,51	1,60	0,05	14
Cypermetyryna	11	0,04	0,08	0,50	0
Iprodion	8	0,09	0,32	10,00	0
Bifentryna	7	0,02	0,03	0,30	0
Pirykaryb	5	0,05	0,09	0,50	0
Fozalon	4	0,05	0,07	2,00	0
Dichlofluanid	3	0,01	0,02	5,00	0
Lambda-Cyhalotryna	3	0,01	0,02	0,02	0
Deltametryna	2	0,06	0,07	0,50	0
Folpet	1	0,09	0,09	3,00	0
Diazinon	1	0,02	0,02	0,02	0
Kaptan	1	0,01	0,01	3,00	0
Winklozolina	1	0,01	0,01	5,00	0

N i n – liczby próbek analizowanych i zawierających pozostałość danej substancji

P>NDP – liczba próbek zawierających pozostałości powyżej NDP

(5%) a z insektycydów stwierdzano głównie syntetyczne pyretroidy: cypermetyrynę (6%) i bifentrynę (4%).

Najwyższe stwierdzone pozostałości dotyczyły także fungicydów, a mianowicie: procymidonu (2,10 mg/kg), ditiokarbaminianów (1,60 mg/kg), tolilofluanidu (1,21 mg/kg) i pirymetamilu (0,71 mg/kg). Generalnie jednak z wyjątkiem ditiokarbaminianów (14 próbek z pozostałościami powyżej NDP) oraz diazynonu i *lambda*-cyhalotryny, dla których NDP ustalono na poziomie oznaczalności stosowanych obecnie metod analitycznych, najwyższe stwierdzone w badanych próbkach malin pozostałości występowały na poziomie kilkakrotnie niższym od NDP.

Przekroczenia NDP wystąpiły w 8% przebadanych próbek malin i dotyczyły wyłącznie pozostałości ditiokarbaminianów, dla których najwyższy dopuszczalny poziom w malinach ustalono na niskim poziomie wynoszącym 0,05 mg/kg.

Tabela II. Występowanie wielokrotnych pozostałości pestycydów w malinach w latach 2000-2005

Table II. Occurrence of multiple pesticide residues in raspberries in 2000-2005

	Liczba wykrytych substancji						
	1	2	3	4	5	6	7
n	48	29	23	4	2	1	1
%	28,0	17,0	13,5	2,3	1,2	0,6	0,6

n - liczba próbek z pozostałościami

Uzyskane wyniki wykazują, że na relatywnie najwyższym poziomie występowały pozostałości ditiokarbaminianów. Stwierdzony maksymalny poziom ich pozostałości wynoszący 1,6 mg/kg mógł spowodować przekroczenie bezpiecznego dziennego spożycia u niektórych konsumentów tych owoców.

Należy zauważyć, że częste przypadki stwierdzenia pozostałości ditiokarbaminianów w malinach wynikać mogą z niedotrzymywania zasad Dobrej Praktyki Rolniczej przez plantatorów tych owoców. Sytuacja ta powoduje konieczność wzmocnienia kontroli pozostałości fungicydów należących do tej grupy w malinach przeznaczonych na rynek krajowy i na eksport.

S. Sadło, E. Szpyrka, K. Rogozińska, J. Rupa, A. Kuźmenko

WYSTĘPOWANIE POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W MALINACH W LATACH 2000-2005

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zaprezentowanie występowania pozostałości pestycydów w malinach w latach 2000-2005. W badaniach stosowano metody chromatografii gazowej oraz metodę kolorymetryczną do oznaczania pozostałości ditiokarbaminianów. Najczęściej wykrywano pozostałości tolufluenu (43% analizowanych próbek), procymidonu (33%), pirymetanilu (15%), ditiokarbaminianów (8%) i iprodionu (5%) a z insektycydów głównie pyretroidy: cypermetrynę (6%) i bifentrynę (4%). 8% analizowanych próbek malin zawierało pozostałości na poziomie wyższym od najwyższych dopuszczalnych pozostałości obowiązujących w Polsce i były to wyłącznie ditiokarbaminiany. Również na względnie najwyższym poziomie wystąpiły pozostałości ditiokarbaminianów

S. Sadło, E. Szpyrka, K. Rogozińska, J. Rupa, A. Kuźmenko

OCCURRENCE OF PESTICIDE RESIDUES IN RASPBERRIES IN 2000-2005

Summary

The aim of this paper was to present occurrence of pesticide residues in raspberries in 2000-2005. Gas chromatographic and spectroscopy methods were used. The most frequently found were tolylfluanid residues (43% of the analysed samples), procymidone residues (33%), pyrimethanil residues (15%), ethylenebisdithiocarbamates (EBDC) residues (8%) and iprodione residues (5%), while insecticides (mainly synthetic pyrethroids) cypermethrin residues (6%) and bifenthrin (4%). In 8% of analysed samples EBDC residues exceeded the national Maximum Residue Level established for raspberries. On relatively the highest level EBDC occurred.

PIŚMIENNICTWO

1. *Chmiel Z.*: Spektrometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chemia Analityczna* 1979, 24, 505-512.
2. *Valverde-García A., Gonzalez-Pradas E., Aguilera-des Real A.* Analysis of Buprofezin Residues in Vegetables. Application to the Degradation Study on Eggplant Grown in a Greenhouse. *J. Agric. Food Chem.* 1993, 41 (12), 2319-2323.

3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni, Dz. U. z 2004 r. Nr 85 poz. 801.
4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 24 lutego 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni, Dz. U. z 2005 r. Nr 48 poz. 460.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 14 czerwca 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni, Dz. U. z 2005 r. Nr 108 poz. 907.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 listopada 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni, Dz. U. z 2005 r. Nr 242 poz. 2047.

Otrzymano: 30.11.2006 r.

