

ANNA MACHOWSKA¹, MAGDALENA SŁOWIK-BOROWIEC¹, EWA SZPYRKA¹, STANISŁAW SADŁO²

WYSTĘPOWANIE POZOSTAŁOŚCI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN W JABŁKACH W ROKU 2007

OCCURRENCE OF PLANT PROTECTION PRODUCT RESIDUES IN APPLES IN 2007

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

Kierownik: dr Z. Kaniuczak

²Uniwersytet Rzeszowski, Zamiejscowy Wydział Biotechnologii
36-100 Kolbuszowa, ul. Sokołowska 26

W pracy przedstawiono wyniki kontroli pozostałości środków ochrony roślin w jabłkach w 2007 roku oraz możliwość wykorzystania tego surowca do produkcji odżywek dla niemowląt i małych dzieci.

Słowa kluczowe: jabłka, pozostałości środków ochrony roślin, południowo-wschodnia Polska

Key words: apple, plant protection product residues, South-Eastern Poland

WSTĘP

Od 1971 roku laboratoria Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu prowadzą kontrolę pozostałości chemicznych środków ochrony roślin w płodach rolnych. Celem tej kontroli jest zapewnienie stosowania preparatów chemicznych zgodnie z informacją podaną na etykiecie, a tym samym również z obowiązującym ustawodawstwem, do czego zobowiązuje producentów owoców i warzyw Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 roku [16].

Zasadniczo ocena zagrożenia zdrowia konsumenta żywności przetworzonej powinna być oparta na badaniach danej partii żywności tego rodzaju, co jednak może być działaniem spóźnionym. Z drugiej zaś strony wiedza na temat zachowania się poszczególnych substancji aktywnych preparatów chemicznych podczas procesu przetwarzania owoców czy warzyw jest fragmentaryczna. Z konieczności zatem, ocenę ich przydatności do produkcji żywności dokonuje się na podstawie wyników badania reprezentatywnych próbek świeżych owoców i warzyw. Szczególną uwagę należy zwrócić na żywność przeznaczaną dla niemowląt i małych dzieci, najmłodszych konsumentów nie posiadających jeszcze dostatecznie sprawnych mechanizmów detoksykacyjnych.

Celem prowadzonych badań była ocena poprawności stosowania preparatów grzybo- i owadobójczych do ochrony sadów jabłoniowych na podstawie oznaczania pozostałości pe-

stycydów w jabłkach i porównania uzyskanych wyników z najwyższymi dopuszczalnymi pozostałościami (NDP) zgodnie z aktualnym ustawodawstwem.

MATERIAŁ I METODY

Próbki jabłek do badań pobierali pracownicy Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Roślin i Nasiennictwa oraz przedstawiciele eksporterów owoców. Do badań przyjmowano tylko próbki owoców w dobrym stanie, a następnie wydzielano z nich próbki analityczne, w których oznaczano pozostałości zgodnie z niżej zamieszczonym opisem.

Oznaczanie pozostałości pestycydów w jabłkach 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, 10 ml dichlorometanu, połączone ekstrakty odparowywano do sucha za pomocą wyparki obrotowej Rotavapor-R firmy Büchi w temp. poniżej 40°C, a następnie przenoszono za pomocą eteru naftowego do kolby miarowej o objętości 10 ml [1, 4, 5, 11, 18]. 5 ml uzyskanego ekstraktu oczyszczano na kolumnie z florisilem [17]. 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 obj. 10 ml i uzupełniano zawartość 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 środków ochrony roślin wyrażano w mg danej substancji / kg owoców.

Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów (DTC)

Ditiokarbaminiany w próbce analitycznej 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 [2,12]. Pozostałości DTC wyrażano w mg CS₂/kg owoców.

Ocena poziomu pozostałości

Poziom pozostałości środków ochrony roślin oceniano przez porównywanie uzyskanych wyników analiz z najwyższymi dopuszczalnymi poziomami pozostałości (NDP) ustalonymi Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 roku [10]. Podjęto również próbę oceny jabłek pod kątem możliwości ich wykorzystania do produkcji odżywek przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci. W tym celu granice oznaczalności metod ustalono na poziomie 0,01-0,02 mg/kg, praktycznie zapewniające poziom pozostałości w produkcie nie wyższy niż 0,01 mg/kg nawet wówczas, gdy jabłka stanowią główny jego składnik. Dokonano także szczegółowej analizy wszystkich przypadków przekroczenia dopuszczalnych poziomów pozostałości, które w świetle ustawy nie powinny mieć miejsca [16].

W 2007 roku laboratorium uczestniczyło w badaniach biegłości organizowanych przez Central Science Laboratory (FAPAS, UK) oraz Unię Europejską (University of Almeria, Spain). Podobnie jak w latach ubiegłych, także i w tym roku laboratorium uzyskało poprawne wyniki, potwierdzając tym samym swoje kompetencje w zakresie prowadzonych badań.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Jabłka stanowią ważny składnik diety zarówno dorosłego konsumenta jak i dzieci. Z uwagi jednak na fakt, iż w chwili obecnej niemożliwe jest wyprodukowanie zdrowych jabłek bez chemicznej ochrony sadów, jak najszerza kontrola tych owoców jest niezbędna. W roku 2007 łącznie przebadano 125 próbek jabłek, pochodzących z sadów południowo-wschodniej Polski. Program kontroli obejmował oznaczanie ponad 100 związków należących do różnych grup chemicznych, czyli większość substancji aktywnych preparatów chemicznych aktualnie zalecanych do ochrony sadów przed chorobami i szkodnikami. Istniała też możliwość wykrycia pozostałości wielu substancji niedozwolonych do stosowania w sadach jabłoniowych.

Przeprowadzone badania wykazały, że 55 przebadanych próbek (44%) zawierało pozostałość przynajmniej jednej substancji powyżej granic oznaczalności (GO) zastosowanych metod analitycznych (0,01-0,02 mg/kg). Podobnie jak w 2002 roku, w próbkach tych wykryto 15 substancji aktywnych preparatów chemicznych, w tym 7 insektycydów i 8 fungicydów (Tabela I) [6].

Tabela I. Występowanie pozostałości pestycydów w jabłkach w 2007 roku (N=125)
Occurrence of pesticide residues in apples in 2007 (N=125)

| Nazwa substancji | n | | Pozostałość (mg/kg) | | | | ADI |
|-------------------|-----|------|---------------------|---------|------|------|-------|
| | >GO | >NDP | GO | Średnia | Max. | NDP | |
| Ditiokarbaminiany | 22 | 0 | 0,02 | 0,10 | 0,38 | 3 | 0,03 |
| Kaptan | 16 | 0 | 0,02 | 0,08 | 0,68 | 3 | 0,1 |
| Diazinon | 7 | 0 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,3 | 0,002 |
| Chloropiryfos | 7 | 0 | 0,01 | 0,07 | 0,24 | 0,5 | 0,01 |
| Pirymetanił | 7 | 0 | 0,02 | 0,10 | 0,19 | 1 | 0,2 |
| Pirimikarb | 6 | 0 | 0,01 | 0,04 | 0,07 | 0,5 | 0,02 |
| Trifloksystrobina | 5 | 0 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,5 | 0,1 |
| Flusilazol | 5 | 2 | 0,02 | 0,21 | 0,41 | 0,2 | 0,001 |
| Cypermetyryna | 4 | 0 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 1 | 0,05 |
| Fosalon | 3 | 0 | 0,02 | 0,36 | 1,03 | 2 | 0,001 |
| Fenitrotion | 2 | 1 | 0,01 | 0,03 | 0,05 | 0,01 | 0,005 |
| Propikonazol | 2 | 2 | 0,02 | 0,13 | 0,14 | 0,05 | 0,04 |
| Tolylfluanił | 1 | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 5 | 0,1 |
| Cyprodinil | 1 | 1 | 0,02 | 0,16 | 0,16 | 0,05 | 0,03 |
| Dimetoat | 1 | 1 | 0,01 | 0,17 | 0,17 | 0,02 | 0,002 |

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

>GO i >NDP – liczba próbek zawierających pozostałości powyżej granicy oznaczalności i NDP

ADI – (ang. *Acceptable Daily Intake*) – Dopuszczalne Dzielne Pobranie (mg/kg m.c./dzień) [3, 13 -15]

Najczęściej wykrywano pozostałości fungicydów należących do grupy ditiokarbaminianów (18% analizowanych próbek), a następnie kaptanu (13%) i pirymetanilu (6%), co jest w pełni zrozumiałe, gdyż substancje te są składnikami aktywnymi preparatów grzybobójczych, aplikowanych w relatywnie wysokich dawkach. Częste wykrywanie pozostałości tych substancji wynika również z faktu, iż stosuje się je najpóźniej, tzn. na 1-2 tygodnie przed zbiorem, gdyż celem tych zabiegów jest ochrona owoców przed infekcją szarej pleśni (*Botry-*

tis cinerea Pers.) a zwłaszcza gorzkiej zgnilizny (*Pezicula spp.*) w trakcie przechowywania. Wreszcie, częste stosowanie preparatów ditiokarbaminianowych wynika również z ich niskiej ceny. Granica oznaczalności, zmodyfikowanej w Terenowej Stacji Doświadczalnej IOR, metody oznaczania ditiokarbaminianów ustalona została na poziomie 0,01 mg/kg. Metoda ta nie daje możliwości rozstrzygnięcia czy sadownik zastosował maneb, mankozeb, metiram, propineb, tiuram czy też ziram. Jeśli zatem istnieje potrzeba oznaczenia pozostałości np. propinebu wówczas należy zastosować indywidualną metodę oznaczania pozostałości. W pozostałych przypadkach ditiokarbaminiany oznacza się jako całą grupę a wynik podaje się w postaci sumy wyrażonej jako CS₂.

Spośród insektycydów wykrywano głównie pozostałości związków fosforoorganicznych (chloropiryfosu - 6%, diazinonu - 6%) i pirywikarbu (5%). Substancje te działają jako inhibitory acetylocholinoesterazy i stosowane są do zwalczania mszyc. Ich najwyższe wykryte pozostałości zawierały się wyraźnie poniżej NDP.

Najwyższą, lecz także dozwoloną, pozostałość stwierdzono dla fosalonu substancji aktywnej preparatu owadobójczego o nazwie Zolone 350 EC. Substancja ta zgodnie z etykietą może być stosowana w dawce 630-910 g/ha. Jednak nawet tak wysoka dawka nie powinna powodować pozostałości w dojrzałych owocach na poziomie powyżej 1 mg/kg. Stwierdzona w świeżych jabłkach pozostałość fosalonu wynosząca 1,03 mg/kg nie daje szansy na uzyskanie produktu zawierającego jego pozostałość poniżej 0,01 mg/kg, nawet wówczas gdy jabłko w tym produkcie stanowi 10%.

Najwyższa stwierdzona pozostałość kaptanu wyniosła 0,68 mg/kg i była rezultatem zabiegu przeciwko gorzkiej zgniliznie, chorobie mogącej powodować duże straty w trakcie

Tabela II. Występowanie wielokrotnych pozostałości środków ochrony roślin w jabłkach w 2007 roku
Occurrence of multiple pesticide residues in apples in 2007

| Nazwa substancji aktywnej | n | Pozostałość (mg/kg) |
|---|---|--------------------------------|
| chloropiryfos + kaptan | 1 | 0,07+0,02 |
| ditiokarbaminiany + kaptan | 2 | 0,22+0,04; 0,04+0,01 |
| ditiokarbaminiany + pirywikarb | 2 | 0,16+0,05; 0,03+0,07 |
| ditiokarbaminiany + trifloksystrobina | 1 | 0,04+0,01 |
| flusilazol + pirymetanol | 2 | 0,41+0,19; 0,31+0,12 |
| flusilazol + propikonazol | 1 | 0,18+0,12 |
| fosalon + propikonazol | 1 | 1,03+0,14 |
| kaptan + pirymetanol | 1 | 0,04+0,05 |
| chloropiryfos + cypermetryna + kaptan | 1 | 0,02+0,02+0,02 |
| chloropiryfos + diazynon + ditiokarbaminiany | 2 | 0,01+0,01+0,09; 0,01+0,02+0,11 |
| ditiokarbaminiany + fenitrotion + kaptan | 2 | 0,07+0,05+0,05; 0,03+0,01+0,01 |
| ditiokarbaminiany + kaptan + pirymetanol | 1 | 0,06+0,06+0,05 |
| flusilazol + pirywikarb + trifloksystrobina | 1 | 0,05+0,04+0,04 |
| chloropiryfos + diazynon + dimetoat + ditiokarbaminiany | 1 | 0,24+0,04+0,17+0,13 |
| chloropiryfos + cypermetryna + ditiokarbaminiany + pirywikarb | 1 | 0,04+0,02+0,05+0,07 |
| cypermetryna + diazynon + ditiokarbaminiany + fosalon | 1 | 0,04+0,01+0,11+0,03 |

n - liczba próbek z pozostałościami

przechowywania jabłek. Podobnie jak w przypadku fosalonu, również i ta pozostałość nie rokuje obniżenia jej wartości do poziomu 0,01 mg/kg w produkcji dla małych dzieci. Istnieje również duże prawdopodobieństwo wystąpienia w jabłkach tetrahydroftalimidu, produktu rozkładu kaptanu, w Polsce jeszcze nie kontrolowanego.

Podobnie jak i we wcześniejszych badaniach, krajowych i zagranicznych, w dojrzałych jabłkach stwierdzano tzw. pozostałości wielokrotne. Najczęściej wykrywano pozostałość jednej substancji, a następnie dwóch i trzech, a tylko w 3 trzech próbkach - czterech substancji (Tabela II i III).

Tabela III. Występowanie wielokrotnych pozostałości pestycydów w jabłkach w 2007 roku
Occurrence of multiple pesticide residues in apples in 2007

| | Liczba wykrytych substancji | | | |
|---|-----------------------------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| n | 34 | 11 | 7 | 3 |
| % | 27,2 | 8,8 | 5,6 | 2,4 |

n - liczba próbek z pozostałościami

Szczegółowego wyjaśnienia wymagają wszystkie przekroczenia dopuszczalnych poziomów pozostałości. W przypadku fenitrotonu, jego najwyższa dopuszczalna pozostałość, dotychczas wynosząca 0,5 mg/kg, Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 16.10.2006 została obniżona do poziomu 0,01 mg/kg [9]. Jednak w ślad za tym z handlu nie wycofano wszystkich preparatów zawierających fenitroton, a w tych, które pozostały (Owadox 1000 EC, Sumithion Super 1000 EC i Sumithion 500 EC) nie wprowadzono zmian w etykietach. Preparaty te były zatem nadal stosowane do zwalczania szkodników ssących i gryzących w sadach jabłoniowych, a krótkie okresy karencji, oraz relatywnie wysokie dawki w przeliczeniu na składnik aktywny, były przyczyną stwierdzenia pozostałości fenitrotonu powyżej 0,01 mg/kg.

Podobnie należy ocenić wykrycie niedozwolonych pozostałości propikonazolu (0,13 i 0,14 mg/kg), cyprodinilu (0,16 mg/kg) i dimetoatu (0,17 mg/kg). Zgodnie z etykietami preparaty zawierające te substancje można stosować w sadach. Jednak nawet przy zachowaniu ustalonych okresów karencji należałoby się liczyć z wystąpieniem ich pozostałości na poziomach zbliżonych do tych, jakie stwierdzono w przebadanych próbkach. Ustawodawca zaś, ustalając NDP na poziomie 0,02 mg/kg dla dimetoatu oraz 0,05 mg/kg dla cyprodinilu i propikonazolu (poziomy zbliżone do granic oznaczalności) najwyraźniej zabraniał stosowania zbyt późno preparatów zawierających te substancje, na co zezwala okres karencji zamieszczony na etykiecie (Tabela IV).

W dwóch próbkach pozostałości flusilazolu wykryto powyżej najwyższego dopuszczalnego poziomu. Mając na uwadze skuteczność preparatów Punch Bis 400 EC i Capitan 400 EC, stosowanych w wyjątkowo niskich dawkach (Tabela IV), można przypuszczać, iż sadownik przedawkował jeden z wymienionych wyżej preparatów lub powtórzył zabieg tym samym preparatem. Wydaje się bowiem mało prawdopodobne, aby przyczyną tak wysokiej pozostałości flusilazolu była naturalna zmienność wyników analiz losowo pobieranych próbek, wynikająca z nierównomiernego naniesienia preparatu podczas zabiegu.

Tabela IV. Okresy karencji i dawki substancji aktywnych preparatów, dla których stwierdzono pozostałości powyżej NDP
Pre-harvest intervals and application doses for plant protection products, for which Maximum Residue Level (MRL) were exceeded

| Substancja aktywna | Nazwa preparatu | Dawka substancji aktywnej [g/ha] | Okres karencji [dni] |
|--------------------|-------------------------|----------------------------------|----------------------|
| cyprodinil | Chorus 75 WG | 150-225 | 7 |
| dimetoat | Chloromezyl 500 | 333 | 30 |
| | Dimezyl 400 EC | 600-900 | 21 |
| fenitrotion | Sumithion 500 EC | 1125-2250 | 21 |
| | Sumithion Super 1000 EC | 1125-2250 | 21 |
| flusilazol | Punch Bis 400 EC | 44,8 | 14 |
| | Capitan 400 EC | 44,8 | 14 |
| propikonazol | Bumper 250 EC | 75 | 14 |

Tylko w jednej z przebadanych próbek wykryto pozostałości tolilofluanidu, substancji aktywnej preparatu grzybobójczego o nazwie handlowej Euparen Multi 50 WP/WG (50% tolilofluanidu) oraz Folicur Multi 50 WG (40% tolilofluanidu i 10% tebukonazolu), objętych czasowym zakazem obrotu i stosowania. W poprzednich latach, preparaty te były powszechnie wykorzystywane w ochronie sadów jabłoniowych [7, 8].

Sady jabłoniowe wymagają starannej ochrony, w przeciwnym razie owoce mogą nie spełniać kryteriów jakościowych. Nie jest zatem zaskoczeniem, że w 44% przebadanych próbek stwierdzono pozostałości, w większości jednak przypadków na dozwolonym poziomie. Z drugiej jednak strony, w kontekście pozyskiwania surowców do produkcji odżywek dla dzieci, można stwierdzić, że blisko połowa jabłek nie spełniała wymagań zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004, według którego żywność przeznaczona dla niemowląt i małych dzieci nie może zawierać pozostałości poszczególnych chemicznych środków ochrony roślin powyżej 0,01 mg/kg.

Mimo wycofania wielu środków ochrony roślin chętnie stosowanych przez sadowników, na rynku nadal dostępna jest szeroka gama insektycydów i fungicydów zalecanych do ochrony sadów jabłoniowych. Aby zatem uniknąć problemów związanych z wystąpieniem nadmiernych pozostałości, należy starannie dobierać preparaty, kierując się ich trwałością i skutecznością przede wszystkim w niskich dawkach w przeliczeniu na substancję aktywną. Należy również unikać powtórnej aplikacji tego samego preparatu. Przedstawione wyniki wskazują na potrzebę kontynuowania i poszerzenia zakresu badań w tym kierunku. Systematyczna kontrola pozostałości środków ochrony roślin oraz ujawnianie stwierdzanych przypadków przekroczeń dopuszczalnych stężeń w ramach europejskiego systemu szybkiego ostrzeżenia o niebezpiecznych produktach żywnościowych (Rapid Alert System for Food and Feed – RASFF), ma również na celu mobilizowanie rolników do stosowania zasad dobrej praktyki rolniczej poprzez przestrzeganie aktualnych zaleceń służb ochrony roślin.

Na podstawie 90. percentyli stwierdzonych pozostałości oraz spożycia jabłek przez dorosłych (0,204 g) i małe dzieci (0,216 g) dla kaptanu (90. percentyl – 0,02 mg/kg) i ditiokarbaminianów (90. percentyl - 0,056 mg/k) oszacowano narażenie długoterminowe. Dzieląc pobranie kaptanu dla obu grup konsumentów nie przekroczyło 1% ADI, a dla ditiokarbaminianów

wyniosło odpowiednio: poniżej 1% ADI dla dorosłych i 3% ADI dla małych dzieci. Dla pozostałych wykrytych substancji 90. percentyle nie przekroczyły dolnych granic oznaczalności.

A. Machowska, M. Słowik-Borowiec, E. Szpyrka, S. Sadło

WYSTĘPOWANIE POZOSTAŁOŚCI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN W JABŁKACH W ROKU 2007

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zaprezentowanie występowania pozostałości środków ochrony roślin w jabłkach w 2007 roku. W badaniach stosowano metody chromatografii gazowej oraz metodę kolorymetryczną do oznaczania pozostałości ditiokarbaminianów. Najczęściej wrywano pozostałości fungicydów: ditiokarbaminianów (18% analizowanych próbek), kaptanu (13%), pirymetanilu (6%), a z insektycydów głównie chloropiryfosu (6%), diazinonu (6%), i pirymikarbu (5%). Przekroczenia NDP wystąpiły w 5,6% przebadanych próbek i dotyczyły pozostałości: flusilazolu (n=2), propikonazolu (n=2), cyprodinilu (n=1), dimetoatu (n=1) i fenitrotionu (n=1).

A. Machowska, M. Słowik-Borowiec, E. Szpyrka, S. Sadło

OCCURRENCE OF RESIDUES OF PLANT PROTECTION PRODUCTS IN APPLES IN 2007

Summary

The aim of this paper was to present occurrence of plant protection product residues in apples in 2007. Gas chromatographic and spectroscopy methods were used. The most frequently found were fungicides: dithiocarbamate residues (18% of the analysed samples), captan residues (13%), pyrimethanil residues (6%) and insecticides: chlorpyrifos residues (6%), diazinon residues (6%) and pirimicarb residues (5%). 5,6% of analysed samples exceeded the national Maximum Residue Level established for apples. Violations were found for: flusilazole (n=2), propiconazole (n=2), cyprodinil (n=1), dimethoate (n=1), fenitrothion (n=1).

PIŚMIENNICTWO

1. *Ambrus A., Lantos J., Visi E., Csatlos I., Sarvari L.*: General method for determination of pesticide residues of plant origin, soil, and water. I. Extraction and cleanup. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1981, 64, 733
2. *Chmiel Z.*: Spektrometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chem. Anal.* 1979, 24, 505-512.
3. Dyrektywa Komisji 2002/71/WE z dnia 19 sierpnia 2002 r.
4. *Luke M.A., Froberg J.E., Masumoto H.T.*: Extraction and Cleanup of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen, Hydrocarbon Pesticides in Produce for Determination by Gas-Liquid Chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1975, 58, 1020.
5. *Luke M.A., Froberg J.E., Dosse G.M., Masumoto H.T.*: Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus, Organonitrogen and Organohalogen Pesticides in Produce,

- Using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Detectors. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1981, 64, 1187.
6. Nowacka A., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Kudła M., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Gierschendorf Z., Morzycka B., Giza I., Murawska M., Sztwiertnia U., Sadło S., Rupař J., Szpyrka E., Rogozińska K., Langowska B., Michel M., Kuźmienko A.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2002). Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin 2003, 43 (1), 287-297
 7. Nowacka A.: Pozostałości fungicydów najczęściej stosowanych w ochronie warzyw i owoców (1995 – 2004). Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin 2006, 46 (1), 502-519.
 8. 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., Sadło S., Rupař J., Rogozińska K., Szpyrka E., Kuźmienko A.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2005). Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin 2006, 46 (1), 484-494.
 9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 października 2006 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. Nr 192, poz.1422
 10. 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) wraz z późniejszymi zmianami : z dnia 24.02.2005 r. (Dz. U. Nr 48, poz. 460), z dnia 14.06.2005 r. (Dz. U. Nr 108, poz. 907), z dnia 29.11.2005 r. (Dz. U. Nr 242, poz. 2047), z dnia 01.06.2006 r. (Dz. U. Nr 106, poz. 718), z dnia 16.10.2006 r. (Dz. U. Nr 192, poz.1422) oraz z dnia 16.05.2007 r. (Dz. U. Nr 119, poz. 817).
 11. Sadło S.: Partition coefficient - its determination and significance in estimation of pesticide residue losses in the course of extraction procedure. J. of Plant Protection Research 1998, 38 (2), 179.
 12. Sadło S., Szpyrka E., Rogozińska K., Rupař J.: Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów w owocach i warzywach na poziomie 0,01 mg/kg. Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin 2003, 43 (2), 895-897
 13. SANCO/4339/2000-Final, 7 April 2003
 14. SANCO/10014/2006 – rev. 3, 4 April 2006
 15. Tomlin C.: The Pesticide Manual. 12th Edition. British Crop Protection Council, 2000, 1409.
 16. Ustawa o ochronie roślin z dnia 18 grudnia 2003 roku. Dz. U z 2004 r. Nr 11, poz. 94 z późn. zm.
 17. Valverde-Garcia A., Gonzalez-Pradas E., Martinez Vidal J., Aguera Lopez A.: Simple and Efficient Multiresidue Screening Method for Analysis of Nine Halogen-Containing Pesticides on Peppers and Cucumbers by GLC-ECD. J. Agric. Food Chem. 1991, 39 (12), 2188-2191.
 18. Valverde-Garcia 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.

Otrzymano: 21.04.2008 r.

Akceptowano: 06.06.2008 r.