

RESIDUES OF PLANT PROTECTION PRODUCTS IN ORGANIC FOOD OF PLANT ORIGIN IN SOUTH-EASTERN POLAND IN 2004–2007

Summary

In 2004–2007, a total of 194 samples of soil, plant material, and organic food of plant origin from region of South-Eastern Poland were analysed for residues of active substances of some plant protection products. Pesticide residues were found in 7 samples (3.6% of analysed samples) and those were: procymidone, bifenthrin, dithiocarbamates, fenitrothion and captan. In general, the obtained results indicate that Polish organic grower applies plant protection products recommended for organic production. Some violations indicate that such control should be carried on and broadened.

POZOSTAŁOŚCI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN W PRODUKTACH POCHODZENIA ROŚLINNEGO UZYSKANYCH METODAMI EKOLOGICZNYMI W POLSCE POŁUDNIOWO-WSCHODNIEJ W LATACH 2004–2007

Streszczenie

W latach 2004–2007 wykonano analizy 194 próbek gleby, materiału roślinnego oraz produktów pochodzenia roślinnego uzyskanych metodami ekologicznymi z terenu południowo-wschodniej Polski. W 7 próbkach (3,6% łącznie pobranych próbek) wykryto pozostałości procymidonu, bifentryny, ditiokarbaminianów, fenitrotonu i kaptanu. Wyniki tych analiz wskazują, że polski rolnik prowadzący gospodarstwo ekologiczne z reguły stosuje środki dozwolone. Nieliczne przypadki łamania tej zasady wskazują na potrzebę kontynuowania i poszerzenia zakresu prowadzonych badań.

1. Wprowadzenie

Ochrona roślin przed chorobami, szkodnikami i chwastami w gospodarstwach ekologicznych polega głównie na stosowaniu właściwych zabiegów profilaktycznych i agrotechnicznych oraz stwarzaniu warunków sprzyjających rozwojowi organizmów pożytecznych. W przypadkach istotnego zagrożenia plonu dozwolone jest interwencyjne stosowanie jedynie zakwalifikowanych dla potrzeb rolnictwa ekologicznego środków ochrony roślin [6]. Zastosowanie jakiegokolwiek preparatu niedozwolonego może być podstawą cofnięcia certyfikatu.

Terenowa Stacja Doświadczalna Instytutu Ochrony Roślin PIB w Rzeszowie jako pierwsza w Polsce podjęła się kontroli żywności produkowanej metodami ekologicznymi, a od 2004 roku uczestniczy w realizacji programu rządowej kontroli produktów rolnych otrzymywanych metodami ekologicznymi z terenu Polski południowo-wschodniej, na podstawie umowy zawartej pomiędzy Ministrem Rolnictwa i Rozwoju Wsi, a Instytutem Ochrony Roślin PIB w Poznaniu.

2. Cel

Celem tej pracy jest przedstawienie i ocena wyników kontroli upraw ekologicznych pod kątem przestrzegania przez producenta zasady stosowania jedynie środków ochrony roślin zakwalifikowanych dla potrzeb rolnictwa ekologicznego.

3. Założenia badawcze

Próbki do badań pobierane były przez urzędowych próbobiórców Ekogwarancji PTRE z Lublina (186 próbek) i Bioeksperta z Warszawy (8 próbek), akredytowanych jednostek certyfikujących rolnictwo ekologiczne. Program

kontroli obejmował oznaczanie od 95 (w 2004 roku) do 117 (w 2007 roku) substancji aktywnych środków ochrony roślin metodami chromatografii gazowej i spektrofotometrycznie (pozostałości ditiokarbaminianów). Aby skutecznie prowadzić kontrolę zdecydowano się pobierać nie tylko próbki dojrzałych owoców i warzyw, lecz także liści oraz gleby (głównie na obecność w niej pozostałości herbicydów).

Oznaczanie pozostałości środków ochrony roślin metodą chromatografii gazowej

Pozostałości środków ochrony roślin ekstrahowano acetonem i przeprowadzano do dichlorometanu. Uzyskane ekstrakty odparowywano do sucha za pomocą wyparki obrotowej Rotavapor-R firmy Büchi w temperaturze poniżej 40°C, a pozostałości rozpuszczano w eterze naftowym i oczyszczano na kolumnie florisilowej [1, 8, 9, 12, 15, 16].

Oczyszczone ekstrakty analizowano na chromatografii gazowej 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 próbki.

Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów (DTC)

Pozostałości ditiokarbaminianów 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 [4]. Pozostałości DTC wyrażano w mg CS₂/kg próbki.

Walidacja metod analitycznych

Pozostałości środków ochrony roślin oznaczano zwalidowanymi metodami analitycznymi. Ponadto w latach 2004–2007 laboratorium regularnie uczestniczyło w badaniach biegłości organizowanych przez Central Science Laboratory (FAPAS – Anglia) oraz Unię Europejską (University of Almeria – Hiszpania i National Institute for Food – Dania) uzyskując poprawne wyniki, potwierdzające tym samym swoje kompetencje w zakresie prowadzonych badań. W europejskich badaniach biegłości (Test 06) sprawdzono także spektrofotometryczną metodę oznaczania pozostałości ditiokarbaminianów.

4. Wyniki

Kontrola gospodarstw ekologicznych, realizowana przez akredytowane jednostki certyfikujące, obejmuje wiele różnych elementów. Jednym z ważniejszych jest przestrzeganie zasady stosowania dozwolonych środków ochrony roślin. W latach 2004–2007 wykonano analizy 194 próbek gleby, materiału roślinnego oraz produktów pochodzenia roślinnego uzyskanych metodami ekologicznymi z terenu południowo-wschodniej Polski (w nawiasach podano liczbę próbek danego rodzaju):

- owoce: jabłko (3), malina (10), porzeczka czarna (5), porzeczka kolorowa (1), truskawka (35), śliwka (1),
- warzywa: burak (1), cebula (9), cukinia (4), dynia (2), fasola szparagowa (4), groch (1), kalafior (1), kapusta (1), marchew (5), papryka (1), pomidor (1), ogórek gruntowy (3), pasternak (2), pietruszka (1), por (3), ziemniak (1),
- liście: brokołu (1), brzoskwini (1), jabłoni (1), maliny (15), poziomki (1), porzeczki czarnej (5), porzeczki czerwonej (1), pomidora (1), śliwy (1), truskawki (18), wiśni (3), pietruszki (1),
- zioła: bazylia (1), koperek (2), oregano (1), tymianek (6), kwiat bzu czarnego (1), kwiat krwawnika (1),
- zboża: jęczmień (2), pszenica ozima (3),
- przetwory: koncentrat z aronii (2), sok z borówki (1), koncentrat z czarnego bzu (1), koncentrat jabłkowy (14), koncentrat z czarnej porzeczki (3), sok ze śliwki węgierki (1), sok wieloowocowy (3), sok pomidorowy (1), sok wielowarzywny (1), dżem wieloowocowy (3), pietruszka liofilizowana (1),
- gleba (2).

Pozostałości środków ochrony roślin stwierdzono w próbkach truskawki, liści jabłoni, liści truskawki oraz w 4 próbkach liści malin, co stanowiło 3,6% ogółem pobranych w latach 2004–2007 próbek. W próbkach tych wykryto pozostałości: procymidonu, kaptanu i ditiokarbaminianów (fungicydy) oraz bifentryny i fenitrotonu (insektycydy). Cztery z nich zawierały pozostałości dwóch substancji aktywnych środków ochrony roślin (tabela 1). W przebadanych próbkach nie znaleziono pozostałości herbicydów.

5. Analiza wyników pomiarów

Ustawa o rolnictwie ekologicznym, uchwalona 20 kwietnia 2004 roku, wprowadziła do polskiego prawodawstwa wymagania Unii Europejskiej w zakresie rolnictwa ekologicznego. Według tej ustawy produkt

ekologiczny nie powinien zawierać pozostałości innych środków ochrony roślin oprócz dopuszczonych do stosowania [14]. Jednak w odróżnieniu od produktów rolnictwa konwencjonalnego ustawa ta nie określa dopuszczalnych poziomów pozostałości środków ochrony roślin w produktach ekologicznych. W Polsce, w przypadku stwierdzenia pozostałości niedozwolonych środków ochrony roślin w produkcie (materiale) ekologicznym, o dalszym losie gospodarstwa ekologicznego, z którego pochodziła próbka, decyduje jednostka certyfikująca, która może nawet cofnąć certyfikat.

Tab. 1. Pozostałości środków ochrony roślin wykryte w próbkach gleby, materiału roślinnego oraz produktach pochodzenia roślinnego uzyskanych metodami ekologicznymi z terenu południowo-wschodniej Polski (N=194)

Table 1. Residues of plant protection products found in samples of soil, plant material, and organic food of plant origin from region of South-Eastern Poland (N=194)

Rodzaj próbki <i>Sort of sample</i>	Substancja aktywna <i>Active substance</i>	Pozostałość [mg/kg] <i>Residue [mg/kg]</i>
Truskawka <i>Strawberry</i>	procymidon <i>procymidone</i>	0,01
Liście jabłoni <i>Apple leaves</i>	ditiokarbaminiany <i>dithiocarbamates</i>	1,08
	kaptan <i>captan</i>	22,3
Liście maliny <i>Raspberry leaves</i>	procymidon <i>procymidone</i>	1,54
	fenitroton <i>fenitrothion</i>	0,02
	procymidon <i>procymidone</i>	1,06
	bifentryna <i>bifenthrin</i>	0,18
	procymidon <i>procymidone</i>	0,18
Liście truskawki <i>Strawberry leaves</i>	bifentryna <i>bifenthrin</i>	0,30
	bifentryna <i>bifenthrin</i>	0,34
Liście truskawki <i>Strawberry leaves</i>	procymidon <i>procymidone</i>	0,04

N - liczba produktów badanych / N - number of analysed samples

Rolnictwo ekologiczne, zwane też biologicznym lub organicznym, może się rozwijać tylko w regionach nieskażonych przez przemysł i persystentne środki ochrony roślin. Na całym świecie rośnie zapotrzebowanie na produkty ekologiczne, czego wyrazem są m. in. Międzynarodowe Targi Żywności Ekologicznej BioFach, które tradycyjnie każdego roku odbywają się w Norymberdze. W Polsce targi tego rodzaju organizowane są w Rzeszowie. Zasadniczym czynnikiem gromadzącym odwiedzających salony wystawowe jest przekonanie o tym, że produkty tam prezentowane nie zawierają wspomnianych wyżej zanieczyszczeń a także są wolne od pozostałości niedozwolonych środków.

W tab. 2 dokonano porównania wyników kontroli produktów ekologicznych prowadzonej w wybranych państwach Unii Europejskiej, w Stanach Zjednoczonych oraz w Nowej Zelandii. Uzyskane w latach 2004–2007 wyniki analiz wykazują, że polski producent żywności

ekologicznej korzystnie wygląda na tle rolników z wielu innych krajów.

Tab. 2. Pozostałości środków ochrony roślin wykryte w produktach ekologicznych (N=194)

Table 2. Residues of plant protection products found in samples of organic food (N=194)

Państwo <i>Country</i>	Liczba analizowanych próbek <i>Number of ana- lysed samples</i>	Próbki z pozostałościami [%] <i>Samples with residues [%]</i>
Nowa Zelandia [5] <i>New Zealand</i> 2004	41	22
USA [3] 1993-2002	309	18
Niemcy [7] <i>Germany</i> 2003-2004	426	14
Irlandia [11] <i>Ireland</i> 2005	40	7,5
Finlandia [10] <i>Finland</i> 2006	106	6,6
Polska <i>Poland</i> 2004-2007	194	3,6
Dania [2] <i>Denmark</i> 2002-2003	101	3
Szwecja [13] <i>Sweden</i> 2005	20	0

6. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że polski rolnik prowadzący gospodarstwo ekologiczne z reguły stosuje środki dozwolone. Jedynie w siedmiu próbkach wykryto pozostałości fungicydów (procymidon, kaptan i ditiokarbaminiany) i insektycydów (bifentryna i fenitrotonu) a ich poziom jednoznacznie wskazywał na zastosowanie preparatów chemicznych zawierających wymienione substancje aktywne. Te nieliczne przypadki zastosowania niedozwolonych środków uzasadniają potrzebę kontynuowania i poszerzenia zakresu prowadzonych badań. Generalnie jednak, polski producent

żywności ekologicznej korzystnie wygląda na tle rolników z wielu innych krajów.

7. Literatura

- [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.* 64, s. 733–742, 1981.
- [2] Andersen J. H., Ercius Poulsen M., Liljeroth Lindeberg Bill R.: Results from the monitoring of pesticide residues in fruit and vegetables on the Danish market 2002-2003. 5th European Pesticide Residues Workshop „Pesticides in Food And Drink”, s. 157, Stockholm, Sweden, 13–16 czerwca 2004.
- [3] Benbrook C. M.: Minimizing Pesticide Dietary Exposure Through the Consumption of Organic Food. The Organic Center for Education and Promotion, 2004. www.organic-center.org
- [4] Chmiel Z.: Spektrometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chemia Analityczna* 24, s. 505–512, 1979.
- [5] Comparison of Residues In Conventional And Organic Produce In New Zealand 2004. New Zealand Food Safety Authority, Nowa Zelandia. www.nzfsa.govt.nz/consumers/food-safety-topics/chemicals-in-food/residues-in-food/consumer-research/org-conv-comp.pdf
- [6] Kowalska J., Pruszyński S.: Metody i środki proponowane do ochrony roślin w uprawach ekologicznych. Instytut Ochrony Roślin, Poznań 2007.
- [7] Lach G., Mahnke-Plesker S.: Monitoring system for organic fruit and vegetables. 5th European Pesticide Residues Workshop „Pesticides in Food And Drink”, s. 173, Stockholm, Sweden, 13–16 czerwca 2004.
- [8] 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.* 64 (5), s. 1187–1195, 1981.
- [9] 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.* 58 (5), s. 1020–1026, 1975.
- [10] Pesticide residue monitoring in 2006. Finnish Food Safety Authority Evira. www.evira.fi
- [11] Pesticide Residues in Food 2005. Department Of Agriculture & Food, Irlandia. www.pcs.agriculture.gov.ie
- [12] 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* 38 (2), s. 179–184, 1998.
- [13] The Swedish Monitoring of Pesticide Residues in Food of Plant Origin. Livsmedelsverket, National Food Administration, Sweden, 2005. www.slv.se
- [14] Ustawa o rolnictwie ekologicznym. Dz. U. Nr. 93, poz. 898 z późniejszymi zmianami, 2004
- [15] 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.* 41 (12), s. 2319–2323, 1993.
- [16] 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.* 39 (12), s. 2188–2191, 1991.