
**POZOSTAŁOŚCI FUNGICYDÓW
DITIOKARBAMINIANOWYCH W JABŁKACH
W LATACH 2009-2012**

**DITHIOCARBAMATES RESIDUE IN APPLES
IN THE YEARS 2009-2012**

Joanna Kicińska, Ewelina Szustakowska, Artur Miszczak

Instytut Ogrodnictwa
ul. Konstytucji 3 Maja 1/3, 96-100 Skierniewice
e-mail: Joanna.Kicinska@inhort.pl

Abstract

Dithiocarbamates are one of the major fungicide groups used to protect crops from fungal diseases. The data on dithiocarbamates residues in apples were collected during the years 2009-2012. The method used to determine dithiocarbamates in food involves the analysis of carbon disulfide generated during hydrolysis of the compounds found in the sample. A total of 3955 samples of apples were tested. Dithiocarbamate residues detected in the samples analyzed in this study were at low levels, and there wasn't any sample in which the maximum residue level (MRLs) of dithiocarbamate exceeded the legal value. It was noted that 20% of tested apples had detectable level of dithiocarbamate residue, which is comparable with the results obtained in other European countries.

Key words: dithiocarbamate residues, apples, food safety

WSTĘP

Polska jest liczącym się producentem owoców zarówno w Europie, jak i na świecie. W naszym kraju dominującą pozycję zajmują jabłka, a ich produkcję w 2012 r. oceniono na ok. 2 877 tys. ton. Zbiory jabłek w 2012 roku były o 15,4% wyższe od zbiorów w 2011 roku i o blisko 35% wyższe od średniej z lat 2006-2010 (GUS 2012). Na rynku polskim i zagranicznym obserwuje się duże zainteresowanie tymi owocami i ich przetworami. W celu zwiększenia plonów stosuje się intensywną ochronę przed chorobami z użyciem środków ochrony roślin z grupy ditiokarbaminianów. Fungicydy te stanowią jedną z najważniejszych i najdłużej stosowanych grup substancji grzybobójczych. Znalazły one szerokie zastosowanie w ochronie przede wszystkim zbóż, warzyw oraz drzew owocowych.

Środki ochrony roślin, zawierające jako składniki aktywne ditiokarbaminiany, stosowane są między innymi do ochrony jabłek przed chorobami grzybowymi. Jedną z najgroźniejszych chorób przeciwko której wykonuje się większość zabiegów jest parch jabłoni. Innymi chorobami występującymi w sadach jabłoniowych, do zwalczania których stosuje się ditiokarbaminiany, jest drobna plamistość liści i brunatna zgnilizna drzew ziarnkowych. Problem stanowią również choroby przechowalnicze, których większość ma swoje źródło w sadzie. Środki ochrony roślin zawierające ditiokarbaminiany, stosowane do zwalczania chorób grzybowych w uprawach jabłoni, to: Antracol 70 WG, DitaneNeoTec 75 WG, MacMankozeb 75 WG, Polyram 70 WG, Pomarsol Forte 80 WG, Sadoplon 75 WP, Sancozeb 80 WP, Thiram Granuflo 80 WG. Substancjami aktywnymi tych preparatów są: propineb, mankozeb, metiram i tiuram (Program Ochrony Roślin Sadowniczych 2012). Celem badań była ocena stopnia skażenia jabłek fungicydami z grupy ditiokarbaminianów w latach 2009-2012.

MATERIAŁ I METODY

Badania pozostałości fungicydów ditiokarbaminianowych w jabłkach prowadzono w latach 2009-2012. Próby pochodziły od prywatnych producentów owoców, kontrolujących swoje produkty w ramach systemów jakości, takich jak Global GAP, Integrowana Produkcja oraz od eksporterów. Około 100 prób rocznie pochodziło z urzędowych badań monitoringowych, niezbędnych do kontroli prawidłowości stosowania środków ochrony roślin. Próby pobierane były przez uprawnionych do tego pracowników inspekcji ochrony roślin, pracowników stacji chemiczno-rolniczych lub samych producentów. Na jedną próbkę składało się 10 sztuk jabłek. Wszyscy próbobiorky deklarowali reprezentatywność pobranej próby w stosunku do ocenianej partii owoców. Zasady pobierania próbek reguluje rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. w sprawie pobierania próbek żywności w celu oznaczania poziomów pozostałości pestycydów oraz norma PN-78/R-04011 – Materiał roślinny i gleba. Pobieranie próbek do ilościowego oznaczania pozostałości pestycydów (Polska Norma 1979).

Materiał roślinny użyty do badań pochodził z obszaru całej Polski. Badaniami objęto 3 955 próbek jabłek. Szczegółowy wykaz prób przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Udział prób jabłek analizowanych w latach 2009-2012 w zależności od celu badania
 Table 1. The share of the analyzed samples of apples in 2009-2012 depending on an aim of analysis

Rok Year	Udział prób w zależności od celu badania The share of samples depending on an aim of analysis									
	GlobalGap		Integrowana Produkcja IntegratedProduction		Eksport Export		Integrowana Produkcja Export Integrated Production		Urzędowe badania monitoringowe Official monitoring studies	
	Liczba próbek Number of samples	(%)	Liczba próbek Number of samples	(%)	Liczba próbek Number of samples	(%)	Liczba próbek Number of samples	(%)	Liczba próbek Number of samples	(%)
2009	9	1	25	3	682	81	0	0	124	15
2010	12	1	129	29	184	42	0	0	117	26
2011	13	2	592	55	194	18	187	17	83	8
2012	9	1	769	48	480	30	204	13	142	9
Razem Summary	43	1	1515	38	1540	39	391	10	466	12

Główną część analizowanych jabłek stanowiły próby z przeznaczeniem na eksport (ok. 39%) oraz owoce wyprodukowane w ramach systemu jakości Integrowana Produkcja (ok. 38%). Wymagana kontrola obecności substancji szkodliwych, a w szczególności pozostałości środków ochrony roślin, w ramach systemu Integrowanej Produkcji sprawia, że rośnie liczba analizowanych prób pochodzących z tego rodzaju upraw. Należy zwrócić uwagę, że 10% analizowanych prób przeznaczonych na eksport pochodziło z upraw, którym przyznano certyfikat Integrowanej Produkcji.

Próbki jabłek analizowano przy użyciu chromatografu gazowego Agilent Technologies 6890N Network System wyposażonego w detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD – Hamamatsu H9261) oraz autosampler (Agilent Technologies 7683 Autosampler Series). Analizę próbek jabłek wykonano metodą opracowaną na podstawie normy PN-EN 12396-2 (Polska Norma 2002), zmodyfikowaną o ekstrakcję disiarczku węgla do organicznej fazy ciekłej. Metoda ta polega na ogrzewaniu próbki roślinnej z kwasem chlorowodorowym i chlorkiem cyny (II), w szczelnym naczyniu, w celu uwolnienia disiarczku węgla z obecnych w badanym produkcie pozostałości ditiokarbaminianów. Disiarczek węgla jest adsorbowany do warstwy izooktanu znajdującej się nad roztworem i ilościowo oznaczony za pomocą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-fotometrycznym (FPD) ustawionym selektywnie dla siarki (Česnik i Gregorčič 2006).

Gazem nośnym wykorzystywanym w analizie był hel (He). Użyto kolumny HP-5 firmy Agilent Technologies o długości 30 m i średnicy 320 μm oraz prekolumnę firmy Agilent Technologies o długości 5 m. Temperatura w trakcie analizy wynosiła 50 $^{\circ}\text{C}$ i była utrzymywana przez 3 minuty. Po tym czasie następowało wygrzewanie kolumny ze stopniowym wzrostem temperatury w tempie 35 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, aż do osiągnięcia 190 $^{\circ}\text{C}$. Czas utrzymywania tej temperatury wynosił 1 minutę. Objętość nastrzyku wynosiła 2 μl , natomiast ciśnienie podawane na kolumnę 9,54 psi. Czas przejścia disiarczku węgla przez kolumnę, czyli czas retencji wynosił 0,8 minuty, a całkowity czas analizy 15 minut.

WYNIKI I DYSKUSJA

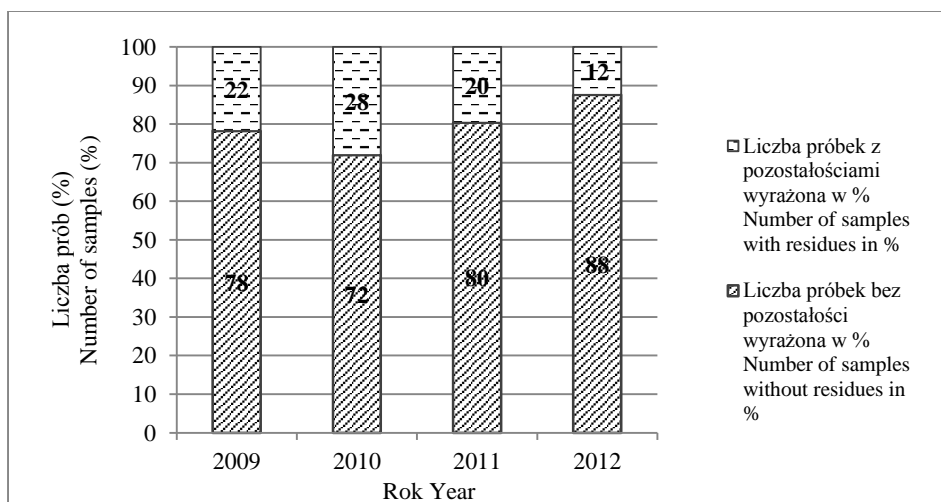
Wyniki analiz wskazują, że fungicydy ditiokarbaminianowe są jednymi z częściej wykrywanych środków ochrony roślin. Spośród 3 955 przebadanych próbek jabłek, obecność pozostałości ditiokarbaminianów stwierdzono w 717 badanych próbkach, co stanowiło ok. 20% analizowanych prób. W 2009 r. przeanalizowano 840 próbek, natomiast w 2012 r. blisko dwa razy więcej – 1 604 próbki (tab. 2).

Tabela 2. Zestawienie wyników badań jabłek na zawartość pozostałości ditiokarbaminianów w latach 2009-2012

Table 2. Dithiocarbamate residues in apples in the years 2009-2012

Rok Year	Ogólna liczba próbek Total number of samples	Liczba próbek bez pozostałości Number of samples without residues	Liczba próbek z pozostałościami Number of samples with residues
2009	840	656	184
2010	442	318	124
2011	1069	859	210
2012	1604	1405	199
Suma Total	3955	3238	717

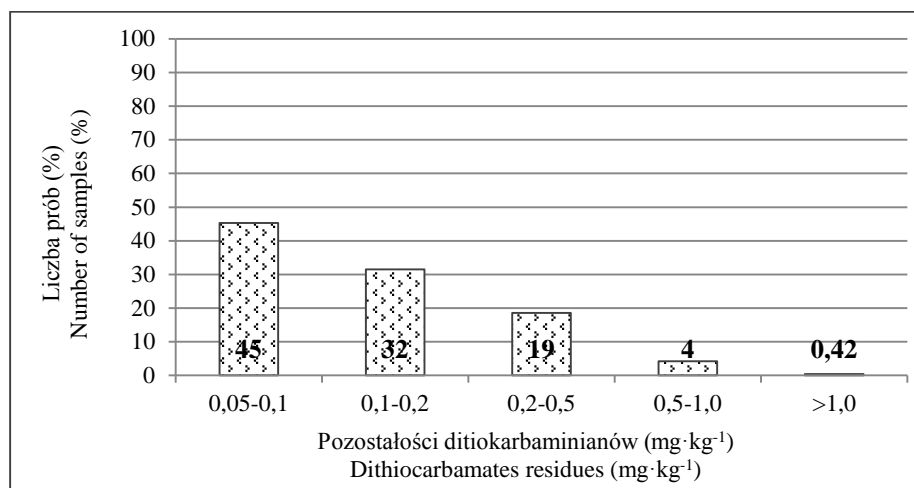
Zestawienie analiz jabłek w kolejnych latach badań, przedstawione graficznie na rysunku 1, pokazuje różnice pomiędzy wynikami badań z poszczególnych lat. W roku 2009 i 2011 pozostałości ditiokarbaminianów stwierdzono w ok. 20% analizowanych próbek. W 2010 r. liczba prób z pozostałościami była większa i stanowiła ok. 30% analizowanych prób. W ostatnich dwóch latach badań liczba prób z pozostałościami zmalała i w 2012 roku udział prób zawierających pozostałości wyniósł ok. 12%.



Rys. 1. Porównanie liczby stwierdzonych pozostałości ditiokarbaminianów w poszczególnych latach badań

Fig. 1. Comparison of the amount of detected residues of dithiocarbamates among individual years of the study

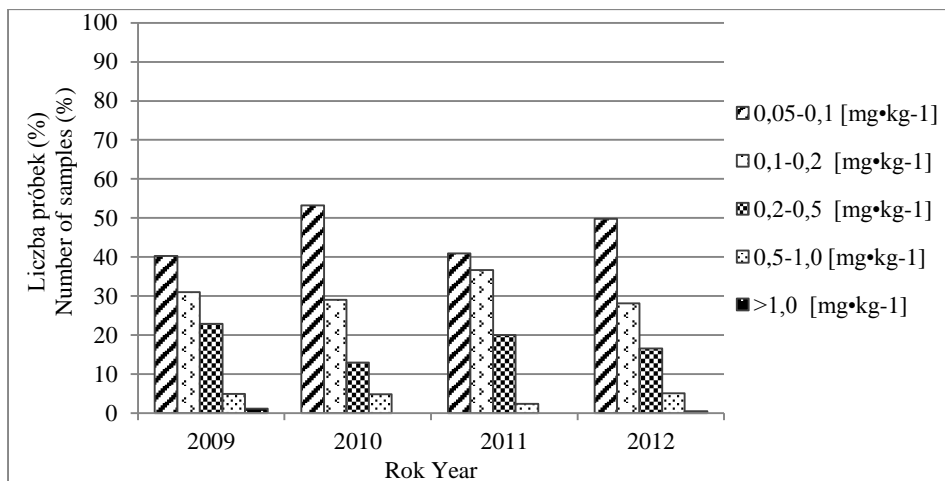
Udział prób jablek w poszczególnych przedziałach pozostałości ditiokarbaminianów przedstawiono na rysunku 2. Największą część, tj. 45%, stanowiły próby, których pozostałości mieściły się w granicach 0,05-0,1 mg·kg⁻¹, w kolejnych ponad 30% prób ilość pozostałości wynosiła 0,1-0,2 mg·kg⁻¹. W 19% prób pozostałości były w przedziale 0,2-0,5 mg·kg⁻¹. Należy zauważyć, że zmniejsza się liczba prób z rosnącą ilością pozostałości. Otrzymane w badaniu własnym wyniki wykazały, że ilość wykrytych pozostałości utrzymywała się na niskim poziomie. O stopniu skażenia pozostałościami ditiokarbaminianów w badanych próbkach świadczyła także liczba prób w największym przedziale pozostałości, tj. >1,0 mg·kg⁻¹, która stanowiła zaledwie 0,5%.



Rys. 2. Procentowy udział próbek jablek zawierających pozostałości ditiokarbaminianów w poszczególnych przedziałach

Fig. 2. The percentage of apples samples containing residues of dithiocarbamates in individual ranges

Na rysunku 3 przedstawiono próby jablek zawierające ditiokarbaminiany, zestawione w różnych przedziałach pozostałości w poszczególnych latach. We wszystkich latach, ilość pozostałości utrzymywała się na niskim poziomie tj. 0,05-0,1 mg·kg⁻¹ (ok. 40-50%). W roku 2009 i 2012 pozostałości w najwyższym przedziale stanowiły zaledwie 1%. W pozostałych latach prowadzonych badań nie stwierdzono pozostałości w przedziale powyżej 1 mg·kg⁻¹.



Rys. 3. Procentowy udział próbek jabłek zawierających pozostałości ditiokarbaminianów w poszczególnych latach

Fig. 3. The percentage of apples samples containing residues of dithiocarbamates at range of in individual years

W tabeli 3 przedstawiono maksymalny oznaczony poziom pozostałości. Dla badanych prób wynosił on $2,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (2009 r.), czyli niespełna połowę najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP). Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Komisji (WE) nr 396/2005 z dnia 23 lutego 2005 roku, najwyższy dopuszczalny poziom (NDP) pozostałości ditiokarbaminianów w jabłkach wynosi $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Otrzymane wyniki dowiodły, że w badanych owocach nie zanotowano przekroczeń NDP. Analizowane próby nie zawierały znaczących pozostałości ditiokarbaminianów.

Tabela 3. Maksymalny oznaczony poziom pozostałości ditiokarbaminianów w jabłkach w latach 2009-2012

Table 3. The maximum residue level of dithiocarbamates detected in samples of apples in 2009-2012

Maksymalny oznaczony poziom pozostałości w kolejnych latach badań ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Maximum residue level detected in apples in the following years of the study ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
2009 Rok; Year	2010 Rok; Year	2011 Rok; Year	2012 Rok; Year
2,31	0,84	0,82	1,25

Wyniki analiz oznaczania pozostałości ditiokarbaminianów w jabłkach, będące przedmiotem badań, pokazują, że częstość ich występowania

jest porównywalna z wynikami, jakie uzyskano w ramach urzędowej kontroli w północno-wschodniej Polsce w latach 2005-2007 (25,4%) (Łozowicka i Kaczyński 2009).

Wyniki badań pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych przeprowadzane w ramach urzędowych monitoringów na terenie Polski w latach 2006-2008 dowiodły, że ditiokarbaminiany należały do najczęściej wykrywanych związków w owocach. Średni udział prób zawierających pozostałości ditiokarbaminianów w jabłkach wynosił 22% (2006r. – 17%, 2007r. – 20%, 2008r. – 28%) (Nowacka i in. 2006, 2008, 2009).

W roku 2007, w ramach narodowego ramowego i integralnego programu UE, dotyczącego artykułów żywnościowych, przeprowadzono badania pozostałości środków ochrony roślin, w tym pozostałości ditiokarbaminianów w jabłkach. W 25 krajach odnotowano pozostałości ditiokarbaminianów, przy czym w Niemczech, Hiszpanii i Belgii sprawdzano pozostałości od poziomu $0,01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, ale w większości krajów od $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W 10 krajach, w których reprezentacja prób była większa (powyżej 30 prób), pozostałości ditiokarbaminianów stwierdzono w 19% prób jabłek. W żadnym przypadku oznaczone stężenie ditiokarbaminianów nie było większe od najwyższej dopuszczalnej pozostałości (NDP)(EFSA 2009).

Wyniki uzyskane w czteroletnich badaniach są porównywalne z wynikami analiz pozostałości ditiokarbaminianów uzyskanymi zarówno w badaniach prowadzonych w kraju (Nowacka i in. 2006, 2008, 2009), jak i za granicą (EFSA 2009).

Mimo wielu zabiegów stosowanych m.in. w celu zwalczania chorób grzybowych w uprawach jabłoni, pozostałości ditiokarbaminianów nie przekraczały dopuszczalnych poziomów. Fakt ten może wynikać z prawidłowo prowadzonej, ochrony, zgodnie z etykietą.

W Zakładzie Badania Bezpieczeństwa Żywności co roku odnotowuje się wzrost liczby prób żywności analizowanych pod kątem pozostałości środków ochrony roślin. Świadczy to o dużym zainteresowaniu zagadnieniem bezpieczeństwa żywności w Polsce.

WNIOSKI

Pozostałości fungicydów ditiokarbaminianowych w jabłkach były na niskim poziomie. W badanych owocach nie zanotowano przekroczeń Najwyższych Dopuszczalnych Poziomów (Rozporządzenie Komisji (WE) nr 396/2005). Pomimo występowania pozostałości ditiokarbaminianów w jabłkach, nie stanowią one zagrożenia dla zdrowia konsumentów.

Istnieje potrzeba kontynuowania prowadzonej kontroli pozostałości środków ochrony roślin w owocach.

Kontrola pozostałości ditiokarbaminianów w produktach żywnościowych stanowi podstawę do oceny jakości badanych produktów i stopnia narażenia konsumentów na spożycie pozostałości z tej grupy związków.

Literatura

- EFSA 2009. 2007 Annual Report on Pesticide Residues according to Article 32 of Regulation (EC) No 396/2005 Prepared by Pesticides Unit (PRAPeR) of EFSA (Question No EFSA-Q-2008-714).
<http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/305r.htm>
- Česník H.B., Gregorčič A. 2006. Validation of the method for the determination of dithiocarbamates and thiuram disulphide on apple, lettuce, potato, strawberry and tomato matrix. *Acta Chim. Slov.* 53: 100-104.
- GUS 2012. Zbiory owoców z drzew w 2012 roku. http://www.sadownictwo.com.pl/18300_GUS--zbiory-owocow-z-drzew-w-2012-roku
- Łozowicka B., Kaczyński P. 2009. Pozostałości ditiokarbaminianów w żywności oraz potencjalne ryzyko narażenia konsumentów. *Bromat. Chem. Toksykol.* 42: 1155-1160.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D. i inni 2006. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2006). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 47: 79-89.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D. i inni 2008. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2007). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 48: 1221-1234.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A. i inni 2009. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2008). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 49: 1904-1917.
- Polska Norma PN-78/R-04011. 1979. Materiał roślinny i gleba. Pobieranie próbek do ilościowego oznaczania pozostałości pestycydów. PKNiM.
- Polska Norma PN-EN 12396-2. 2002. Żywność o niskiej zawartości tłuszczu. Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu. Część 2: Metoda z wykorzystaniem chromatografii gazowej. PKN. Warszawa.
- Program Ochrony Roślin Sadowniczych. 2012. Hortpress Sp. z o.o. Warszawa.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. w sprawie pobierania próbek żywności w celu oznaczania poziomów pozostałości pestycydów (Dz. U. Nr 207, poz. 1502).