

## POZOSTAŁOŚCI HERBICYDÓW W WYBRANYCH ROŚLINACH UPRAWNYCH – BADANIA Z LAT 2000–2008

MARIUSZ KUCHARSKI, KRZYSZTOF DOMARADZKI

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach  
Zakład Herbologii i Techniki Uprawy Roli we Wrocławiu*

m.kucharski@iung.wroclaw.pl

**Synopsis.** Monitoring pozostałości herbicydów umożliwia jakościową kontrolę płodów rolnych. Celem prowadzonych badań była ocena występowania pozostałości herbicydów w materiale roślinnym głównych upraw rolniczych z terenu południowo-zachodniej Polski. Materiał do badań, gromadzony w latach 2000–2008, pochodził z plantacji ziemniaka, kukurydzy, rzepaku ozimego, buraka cukrowego i pszenicy ozimej. Próbkę pobierano w czasie zbioru uprawianej rośliny. Analizę pozostałości substancji aktywnych herbicydów wykonano technikami chromatograficznymi HPLC/UV, GLC/ECD i GLC/MS. Z przeprowadzonych badań wynika, że 88% próbek nie zawierało oznaczanych pozostałości herbicydów lub ich stężenie było na granicy oznaczalności metod analitycznych. W przypadku pozostałych 12% próbek oznaczone pozostałości były wyższe od 0,001 mg·kg<sup>-1</sup>. W żadnej z analizowanych próbek roślinnych nie stwierdzono pozostałości, których stężenie przekraczało wartości dopuszczalne (NDP).

**Słowa kluczowe** – *key words*: herbicydy – *herbicides*, pozostałości – *residues*, monitoring – *monitoring*

### WSTĘP

Herbicydy, podobnie jak i inne środki ochrony roślin, po ich zastosowaniu, pod działaniem czynników środowiska ulegają różnym procesom biologicznym i fizykochemicznym, w wyniku których następuje zanikanie substancji aktywnych, związane z częściowym rozkładem związku. Poza rozkładem chemicznym i mikrobiologicznym, udział w procesie zanikania substancji aktywnej w glebie ma sorpcja, przemieszczanie w głębsze warstwy gleby (poniżej strefy korzeniowej, a nawet do wód gruntowych) oraz pobieranie przez roślinę [Drożdżyński 2006, Koskinen i in. 2006, Sadowski i Kucharski 2006, Sekutowski i in. 2008].

Ocena zagrożenia dla zdrowia konsumentów oraz środowiska ma zasadnicze znaczenie przy podejmowaniu decyzji o dopuszczeniu (rejestracji) środka ochrony roślin do obrotu i stosowania w krajowej praktyce rolniczej. Dla oceny takiego ryzyka niezbędne są m.in. informacje o poziomie pozostałości substancji aktywnych zawartych w preparacie, jakie mogą wystąpić w żywności, paszach czy środowisku. Dane takie uzyskuje się z kontrolowanych doświadczeń na wydzielonych uprawach roślin, z użyciem badanego środka zgodnie z przewidywaną instrukcją stosowania. W doświadczeniach tych muszą być uwzględnione przede wszystkim warunki ekstremalne, sprzyjające wystąpieniu najwyższych możliwych stężeń pozostałości. Niestety, zgodnie z obecnie obowiązującymi przepisami badania takie nie muszą być wykonywane w każdym państwie, w którym dokonywana jest rejestracja środka ochrony roślin [Dąbrowski i in. 1997].

Równoległe z rozwojem nowoczesnych metod ochrony roślin, konieczne jest więc prowadzenie badań nad wpływem agrochemikaliów na środowisko. Prace te, z jednej strony, mają za zadanie podnoszenie efektywności stosowania substancji chemicznych, z drugiej zaś stanowią

element ochrony środowiska i jakościowej kontroli produktów rolnych. Związane jest to z koniecznością identyfikacji bezpośrednich i pośrednich zagrożeń, jakie dla człowieka i środowiska stwarzać mogą środki ochrony roślin po ich zastosowaniu w praktyce rolniczej.

Oprócz prac związanych z rejestracją nowych środków ochrony roślin, wykonywane są badania mające na celu określenie wpływu, jaki stosowane agrochemikalia (w zależności od warunków pogodowych, glebowych i sposobu aplikacji) wywierają na środowisko wodne, glebowe i roślinne (stężenie pozostałości, dynamika rozkładu) [Cao i in. 2008, Kaushik i Neera 2007, Sondhia 2008]. Prowadzone są również systematyczne badania pozostałości substancji aktywnych środków ochrony roślin w żywności, paszach, wodach śródpolnych, ujęciach wody pitnej, jak również w glebie - tzw. monitoring, dostarczający najbardziej wyczerpujących, a zarazem wiarygodnych i reprezentatywnych danych o poziomach i rozmiarach występowania ewentualnych skażeń tą grupą środków chemicznych [Gnusowski i in. 2007, Kucharski i Sadowski 2004].

Celem prowadzonych badań była ocena poziomu pozostałości herbicydów w materiale roślinnym głównych upraw rolniczych pochodzącym z terenu południowo-zachodniej Polski.

## MATERIAŁ I METODY

Badania poziomu pozostałości substancji aktywnych herbicydów prowadzono w latach 2000–2008. Materiał do analiz pochodził z plantacji buraka cukrowego, kukurydzy, rzepaku, ziemniaka i pszenicy ozimej. Próbkę do analiz chemicznych pobierano z poletek doświadczalnych, które zakładano w układzie losowanych bloków, w 4 powtórzeniach, na polach uprawnych Dolnego Śląska. Uprawa, nawożenie oraz aplikacja herbicydów była zgodna z wymogami dla danej rośliny uprawnej oraz z zaleceniami producenta herbicydu (etykieta preparatu).

Próby materiału roślinnego pobierano w momencie zbioru uprawianej rośliny. Wstępnie przygotowane próby (oczyszczone, rozdrobnione i wymieszane) przechowywano do momentu wykonania analiz chemicznych w zamkniętych pojemnikach z tworzywa, w temperaturze minus 20°C.

Pozostałości nie rozłożonych substancji aktywnych herbicydów analizowano ilościowo i jakościowo, stosując technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją UV (zestaw Shimadzu: DGU-4A, LC-10AT, SPD-10A) i chromatografii gazowej (GLC) z detekcją ECD (Shimadzu GC-17A). Zastosowane metody analityczne opracowano w Laboratorium Analiz Pozostałości Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowego Instytutu Badawczego. Niektóre z nich zostały opublikowane jako Polskie Normy lub w innych czasopiśmie naukowych [Kucharski 2007, PN-92/R-04100, PN-93/R-04104, PN-R-04108:1997, PN-R-04111:1997, PN-R-04113:1997, PN-R-04116:1997, PN-R-04118:1997, PN-R-04123:1997]. Wszystkie metody podlegały procesowi walidacji, głównie z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detekcją MS (Varian CP-3800, Varian Saturn 2200 GC/MS/MS). Wszystkie niezbędne analizy statystyczne wykonano w programie Statgraphics Centurion wersja XV.

## WYNIKI BADAŃ

W latach 2000–2008 przeprowadzono analizę 3155 próbek. Z plantacji ziemniaka przebadano 126 próbek bulw, kukurydzy 311, a z rzepaku ozimego 243 próbki materiału roślinnego, oznaczając pozostałości 9 substancji aktywnych herbicydów (tab. 1). Najwięcej analiz wykonano w próbkach pochodzących z plantacji buraka cukrowego (1865) i pszenicy ozimej (619).

Tabela 1. Liczba analizowanych próbek oraz maksymalne wykryte pozostałości substancji aktywnych (s.a.) herbicydów

Table 1. Number of tested samples and maximum detected residues of herbicides active ingredient (a.i.)

Substancja aktywna <i>Active ingredient</i>	Liczba próbek <i>Number of samples</i>	Pozostałości s.a. <i>Residue of a.i.</i> mg·kg <sup>-1</sup>
<i>bulwy ziemniaka – potato tubers</i>		
Metribuzin	52	0,0067
Linuron	46	0,0092
MCPA	28	0,0087
<i>ziarno kukurydzy – maize grain</i>		
Atrazine	208	0,0137
Metolachlor	64	0,0362
Pendimethalin	39	0,0096
<i>nasiona rzepaku ozimego – winter rape seed</i>		
Alachlor	31	0,0129
Metazachlor	163	0,0094
Clomazone	49	0,0038
<i>korzeń buraka cukrowego – sugar beet root</i>		
Phenmedipham	654	0,0093
Desmedipham	521	0,0084
Ethofumesate	445	0,0068
Metamitron	236	0,0185
<i>ziarno pszenicy ozimej – winter wheat grain</i>		
2,4-D	270	0,0126
MCPA	182	0,0117
Chlortoluron	72	0,0124
Isoproturon	57	0,0067
Diflufenican	38	0,0069

O ewentualnym zagrożeniu, czy skażeniu produktów rolnych możemy mówić dopiero wtedy, gdy oznaczone stężenia pozostałości substancji aktywnych herbicydów przekraczają lub są zbliżone do wartości dopuszczalnych, określonych w normach. Obecnie wartości najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) zostały ujednocnione dla wszystkich państw Unii Europejskiej i zamieszczono je w Rozporządzeniu Komisji WE nr 839/2008 [2008].

W opracowaniu przedstawiono maksymalne, wykryte pozostałości substancji aktywnych w roślinach uprawnych, których stężenie wynosiło od 0,0038 do 0,0362 mg·kg<sup>-1</sup>, w zależności

od rodzaju materiału próbki i substancji aktywnej herbicydu (tab. 1). W żadnej z analizowanych próbek roślinnych nie stwierdzono pozostałości, których stężenie przekraczało wartości dopuszczalne NDP (wartość średnia to 0,1 mg·kg<sup>-1</sup>).

Dla oceny i interpretacji wyników badań autorzy uszeregowali uzyskane dane w czterech grupach. Dwie pierwsze to próbki, w których nie wykryto pozostałości substancji aktywnych herbicydów lub pozostałości były na granicy oznaczalności zastosowanych metod analitycznych (pozostałości 100 i więcej razy niższe od wartości NDP (tab. 2). Pozostałe grupy to te,

Tabela 2. Podział analizowanych próbek na grupy  
Table 2. Grouping of analyzed samples

Substancja aktywna <i>Active ingredient</i>	% udział próbek w grupach – % of samples in groups			
	NW*	0,0002–0,001 mg·kg <sup>-1</sup>	>0,001–0,001 mg·kg <sup>-1</sup>	>0,001 mg·kg <sup>-1</sup>
<i>bulwy ziemniaka – potato tubers</i>				
Metribuzin	61,5	23,1	15,4	0
Linuron	58,7	34,8	6,5	0
MCPA	67,9	21,4	10,7	0
<i>ziarno kukurydzy – maize grain</i>				
Atrazine	46,2	38,5	11,5	3,8
Metolachlor	37,5	25,0	29,7	7,8
Pendimethalin	59,0	25,6	15,4	0
<i>nasiona rzepaku ozimego – winter rape seed</i>				
Alachlor	58,1	9,7	19,3	12,9
Metazachlor	56,4	31,3	12,3	0
Clomazone	61,3	26,5	12,2	0
<i>korzeń buraka cukrowego – sugar beet root</i>				
Phenmedipham	62,8	28,9	8,3	0
Desmedipham	75,8	17,7	6,5	0
Ethofumesate	74,2	21,3	4,5	0
Metamitron	57,2	25,0	12,7	5,1
<i>ziarno pszenicy ozimej – winter wheat grain</i>				
2,4-D	55,6	28,9	11,8	3,7
MCPA	65,9	14,9	15,9	3,3
Chlortoluron	63,9	11,1	18,1	6,9
Isoproturon	52,7	19,3	17,5	10,5
Diflufenican	52,6	34,2	13,2	0

\* – pozostałości nie wykryto (poniżej progu oznaczalności) – residues did not detect (below detection limit)

w których oznaczone pozostałości były wyższe od  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (od kilku do 100 razy niższe od NDP). Zgodnie z przyjętym podziałem (tab. 2), stwierdzono, że procentowy udział próbek w poszczególnych grupach wynosił odpowiednio dla: bulw ziemniaka 61,9; 27,0; 11,1 i 0%, ziarna kukurydzy 46,0; 34,0; 15,8 i 4,4%, nasion rzepaku ozimego 57,6; 27,6; 13,2 i 1,6%, dla korzeni buraka cukrowego 68,5; 23,4; 7,5 i 0,6% oraz dla ziarna pszenicy ozimej 59,1; 22,1; 14,4 i 4,4%.

## DYSKUSJA

Przedstawione w pracy wyniki badań pozostałości substancji aktywnych herbicydów w podstawowych uprawach rolniczych wskazują, że stosowanie herbicydów nie stanowi zagrożenia dla ludzi i środowiska rolniczego (w odniesieniu do norm NDP). Jednak pobrane próbki roślinne pochodziły z pól, na których wszystkie zabiegi agrotechniczne oraz aplikacja herbicydów była kontrolowana i zgodna z zaleceniami. Opublikowane wcześniej wyniki badań monitoringowych, obejmujące te same rośliny uprawne oraz region kraju [Sadowski i Kucharski 2005] nie mogą być bezpośrednio porównywane ze względu na brak charakterystyki zabiegów agrotechnicznych, rzeczywistej dawki zastosowanych herbicydów oraz ze względu na to, że przez ostatnie dziesięciolecie nastąpiło wiele zmian w analityce pozostałości, co umożliwiło obniżenie progu ich wykrywalności i mogło spowodować przesunięcia pomiędzy poszczególnymi grupami prób. Nie można jednak ustrzec się sporadycznych wypadków przekroczeń dopuszczalnych wartości NDP. Przypadki takie spowodowane są zwykle niewiedzą rolników, złym stanem sprzętu opryskującego, przekraczaniem dawki zalecanej, stosowaniem środków podrabianych lub przemyślanym działaniem farmera, który celowo niszczy plantację licząc na odszkodowanie [Kucharski i Sadowski 2003].

Podobne badania prowadzone są dla innych upraw polowych, warzyw i owoców. Wyniki tych prac również potwierdzają obecność pozostałości środków ochrony roślin, a podział procentowy na poszczególne grupy jest różny i zależy od przyjętej metodyki badań i sposobu ich interpretacji [Boobis i in. 2008, Dąbrowski i in. 2001, Gnusowski i in. 2007, Nowacka i in. 2005, Singh i in. 2008].

## PODSUMOWANIE

Na podstawie wieloletnich badań pozostałości substancji aktywnych herbicydów w bulwach ziemniaka, nasionach rzepaku ozimego, korzeniach buraka cukrowego, ziarnie kukurydzy i pszenicy ozimej stwierdzono, że:

- średnio w 88% próbek roślinnych nie wykryto pozostałości analizowanych substancji lub oznaczone stężenie pozostałości było na poziomie oznaczalności zastosowanych metod analitycznych (100 i więcej razy niższe od NDP),
- w przypadku pozostałych 12% próbek oznaczone pozostałości były wyższe od  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (od kilku do 100 razy niższe od NDP),
- w żadnej z analizowanych próbek roślinnych nie stwierdzono pozostałości, których stężenie przekraczało wartości dopuszczalne NDP.

## PIŚMIENNICTWO

- Boobis A.R., Ossendorp B.C., Banasiak U., Hamey P.Y., Sebestyen I., Moretto A. 2008. Cumulative risk assessment of pesticide residues in food. *Toxicol. Lett.* 180: 137–150.
- Dąbrowski J., Nowacka A., Spieszalski W., Drożdżyński D., Walorczyk S., Martinek B., Gierschendorf Z. 1997. Badanie pozostałości środków ochrony roślin dla potrzeb rejestracji preparatów w Polsce. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 37(2): 131–134.
- Dąbrowski J., Nowacka A., Martinek B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Schwarz K., Kudła M., Gierschendorf Z., Chmielewska E., Barylska E., Ziółkowski A., Giza I., Murawska M., Sztwiertnia U., Morzycka B., Sadło S., Rupa J., Langowska B., Michel M. 2001. Obraz skażeń pozostałościami chemicznych środków ochrony roślin upraw rolniczych w Polsce w latach 1996–2000. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 41(1): 95–109.
- Drożdżyński D. 2006. Residues and transfer of triazine herbicides in ground waters of intensively exploited arable land in Wielkopolska province of Poland. *J. Plant Protect. Res.* 46(2): 145–151.
- Gnusowski B., Nowacka A., Giza I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Szpyrka E., Rupa J., Rogozińska K., Kuźmenko A., Sadło S. 2007. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w paszach pochodzenia roślinnego w roku 2006. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 47(4): 38–41.
- Cao J., Guo H., Zhu H.M., Jiang L., Yang H. 2008. Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils. *Chemosphere* 70: 2127–2134.
- Kaushik M., Neera S. 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soil. *Chemosphere* 66: 630–637.
- Koskinen W.C., Calderon M.J., Rice P.J., Cornejo J. 2006. Sorption-desorption of flucarbazone and propoxycarbazono and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. *Pest Manag. Sci.* 62: 598–602.
- Kucharski M. 2007. Impact of adjuvants on: phenmedipham, desmedipham and ethofumesate residues in soil and plant. *Pestycydy/Pesticides* 3–4: 53–59.
- Kucharski M., Sadowski J. 2003. Pozostałości herbicydów w materiale roślinnym i glebie w Polsce na tle norm krajów Unii Europejskiej. *Pam. Puł.* 132: 253–261.
- Kucharski M., Sadowski J. 2004. Pozostałości substancji aktywnych herbicydów w ziarnie zbóż. *Pam. Puł.* 135: 129–135.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Morzycka B., Giza I., Sztwiertnia U., Sadło S., Rupa J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A. 2005. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2004). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 45(1): 305–316.
- PN-92/R-04100: 1992. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – diflufenikan.
- PN-93/R-04104: 1993. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – klomazone.
- PN-R-04108: 1997. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – pochodne chloroacetanilidów.
- PN-R-04111: 1997. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – pochodne kwasów fenoksyalkanokarboksylowych.
- PN-R-04113: 1997. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – metamitron.
- PN-R-04116: 1997. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – pendimetalina.
- PN-R-04118: 1997. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – pochodne triazyn.
- PN-R-04123: 1997. Gleba i materiał roślinny. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – pochodne fenylomocznika.
- Rozporządzenie Komisji WE nr 839/2008 z dn. 31 lipca 2008. *Dz.U.* nr L 234 z 30.08.2008: ss. 216.
- Sadowski J., Kucharski M. 2005. Skutki niewłaściwego, w tym celowego stosowania herbicydów. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 45(1): 429–434.

- Sadowski J., Kucharski M. 2006. Herbicide residues of water in the water-collecting area of Widawa river. *Pol. J. Environ. Stud.* 15(5): 441–445.
- Singh D.K., Singh G., Srivastava A., Sand N.K. 2008. Harvest time residue of isoproturon in soil, wheat grain and straw. *Pantnagar J. Res.* 6: 125–127.
- Sekutowski T., Sadowski J. Kucharski M. 2008. Dynamika rozkładu i przemieszczania się w glebie chlorosulfuronu. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 48(4): 1250–1254.
- Sondhia S. 2008. Terminal residues of imazethapyr in soybean grains, straw and soil. *Pestic. Res. J.* 20(1): 128–129.

M. KUCHARSKI, K. DOMARADZKI

**RESIDUES OF HERBICIDE ACTIVE SUBSTANCES IN CROPS  
– RESEARCHES FROM 2000–2008**

**Summary**

Monitoring of herbicidal residues allowed on the quality control of soil and agricultural products. The results from monitoring researches are comparable with acceptable values showed in standards (MRL). Researches were carried out during 2000–2008 on arable field located in South-Western Poland. Materials for analyses were taken at harvest time included potatoes, winter oilseed rape, maize, sugar beet and winter wheat. The determination of herbicide a.i. residues were conducted using the high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection and gas liquid chromatography (GLC) with ECD and MS detection. Monitoring researches showed that 88% of tested plant samples did not contain detectable residues of herbicide a.i. or concentration of residues was on detection limit level. The residues of active ingredient of herbicides determined in 12% of potatoes, oil seed rape, maize, sugar beet and winter wheat samples were higher than 0.001 mg·kg<sup>-1</sup>. In tested samples did not detect residues, which exceed acceptable values showed in EU standards (MRL).