

WYSTĘPOWANIE POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W OWOCACH JAGODOWYCH W WARUNKACH NIETYPOWEGO PRZEBIEGU POGODY W 1992 ROKU

STANISŁAW SADŁO

Terenowa Stacja Doświadczalna IOR,
ul. Langiewciza 28, 35-101 Rzeszów

A b s t r a c t. 87 samples of strawberry, 32 samples of raspberry, and 56 samples of black currant were analysed. It was noted that residues of dichlofluanid in strawberry can change in a broad range depending on course of rainfall. In samples of black currant residues of α and β endosulfan and the product of its oxidation were found most often.

K e y w o r d s: Pesticides, residues, strawberry, raspberry, currant

I. WSTĘP

Przebieg warunków atmosferycznych od dnia wykonania na danej uprawie zabiegu preparatem grzybo- czy owadobójczym aż do zbioru plonów bez wątpienia kształtuje jego pozostałości. Duży wpływ, zwłaszcza na zawartość substancji chemicznych o charakterze ochronnym, powinny mieć opady deszczu. Intensywność, a tym samym skutki oddziaływania tego czynnika, można jednak ocenić tylko poprzez porównanie wyników dużej liczby analiz uzyskanych w latach o diametralnie różnym przebiegu pogody. Wydaje się, iż badania pozostałości pestycydów w owocach jagodowych z terenu województwa rzeszowskiego wykonane w 1992 roku spełniają te warunki i mogą stanowić dobry materiał porównawczy.

Rok 1992 bowiem charakteryzował się nietypowym przebiegiem pogody. Jedynie w maju częstotliwość i ilość opadów deszczu nie odbiegała specjalnie od przeciętnej. Począwszy zaś od pierwszych dni lipca panowała susza a jedyny, aczkolwiek intensywny, deszcz wystąpił 17 czerwca, tzn. bezpośrednio przed rozpoczęciem poboru prób truskawek.

Celem niniejszego opracowania jest zaprezentowanie, jak w takich warunkach kształtowały się pozostałości pestycydów w truskawkach, malinach i czarnych porzeczkach.

II. METODY BADAŃ

Terminy poboru prób do badań w zakresie pozostałości pestycydów zamieszczono w tabeli 1. Do analiz chemicznych odważano 100 g malin i czarnych porzeczek

Tabela 1

Porównanie przebiegu opadów deszczu i średnich maksymalnych temperatur powietrza, zarejestrowanych przez Lotniskowe Biuro Meteorologiczne w Jasionce koło Rzeszowa
Comparison of the course of rainfall and average maximal temperatures of the air, registered by Airport Meteorological Bureau in Jasionka near Rzeszów

Miesiąc : dekada	Rok 1990 — Rok 1992		
	liczba dni z deszczem	ilość opadów deszczu w mm	średnie temperatury powietrza w °C
Maj : I	0 — 2	0 — 4,6	21 — 19
	5 — 3	11,5 — 17,1	21 — 19
	6 — 6	26,0 — 48,8	20 — 19
Czerwiec : I	6 — 3	15,1 — 9,3	21 — 22
	7 — 3	7,4 — 45,3	23 — 23
	6 — 1	30,8 — 2,7	26 — 25
Lipiec : I	9 — 5	109,5 — 20,0	22 — 25
	5 — 4	8,9 — 28,7	22 — 25
	1 — 3	10,2 — 1,2	26 — 30
Okresy poboru prób:	1990 r.:	6 do 26 czerwca	— truskawki,
	1992 r.:	17 do 22 czerwca	— truskawki,
		8 lipca	— maliny,
		7 do 14 lipca	— czarne porzeczki

w całości oraz połówek truskawek, homogenizowano je z 200 ml acetonu, sączono pod próżnią a następnie 1/5 przesącza przenoszono do rozdzielacza i pestycydy przeprowadzono do dwuchlorometanu (Ambrus i in. 1981). Uzyskane w ten sposób ekstrakty materiału roślinnego analizowano za pomocą chromatografu gazowego Pye Unicam 104, wyposażonego w detektory wychwyty elektronów i termojonowy, na kolumnie o wymiarach 90 cm x 0,4 cm z fazą stacjonarną 3% OV 101 a uzyskane wyniki potwierdzano stosując kolumnę o wymiarach 90 cm x 0,2 cm z mieszaną fazą stacjonarną 1,5% OV 17 + 1,95% QF 1. W tych samych ekstraktach określano również zawartości karbendazymu przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej i bioautografii za pomocą zarodników *Penicillium* (Murawska 1980).

Dwutiokarbaminiany oznaczano metodą kolorymetryczną lecz w innej porcji tej samej, uśrednionej próby (Chmiel 1979).

III. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Podstawowym zagrożeniem dla plantacji truskawek jest pospolicie występująca szara pleśń (*Botrytis cinerea* Pers.). Aby uniknąć strat spowodowanych tą chorobą, wykonywano w okresie kwitnienia zabiegi chemiczne preparatami grzybobójczymi. Najczęściej stosowano w tym celu Euparen WP 50 (składnik aktywny — dichlofluanid) rzadziej Ronilan (s.a. — winklozolina), Rowral (s.a. — iprodion) i Sumilex (s.a. — procimidon). Składniki aktywne wymienionych preparatów są substancjami chemicznymi o działaniu ochronnym a zatem lokalizują się na powierzchni roślin i są podatne na spłukiwanie.

Przeprowadzone analizy chemiczne wykazały, iż w truskawkach najczęściej występowały pozostałości dichlofluanidu (46% prób). Jednak, pomimo iż zabiegi Euparenem wykonywano niekiedy nawet trzykrotnie, kształtowały się one na niskim poziomie (dopuszczalna zawartość dla dichlofluanidu wynosi 5 mg/kg) (tab. 2).

Tabela 2

Pozostałości pestycydów w owocach jagodowych z terenu województwa rzeszowskiego w 1992 roku
Pesticide residues in berry fruits from the area of Rzeszów district in 1992

Nazwa pestycydu	n	Min. – Max.	Średnia	Mediana
		mg/kg		
Truskawki :N = 87 (49)				
dichlofluanid	40	0,005 – 0,25	0,038	0,020
winklozolina	12	0,006 – 0,084	0,044	0,052
iprodion	2	0,17 – 0,24	X	X
procimidon	1	0,006	X	X
Maliny :N = 32 (12)				
dichlofluanid	6	0,011 – 0,057	0,030	0,030
winklozolina	4	0,005 – 0,020	0,009	0,007
procimidon	2	0,23 – 1,13	X	X
iprodion	1	0,06	X	X
Czarne porzeczki :N = 56 (33)				
endosulfan (suma)	25	0,017 – 0,534	0,083	0,068
dwutiokarbaminiany	7	0,1 – 1,2	0,5	0,3
fenitroton	6	0,010 – 0,060	0,027	0,021
bromopropylat	2	1,33 – 1,67	X	X
karbendazym	1	0,01	X	X
1990 rok				
Truskawki :N = 136 (94)				
dichlofluanid	85	0,02 – 4,80	0,25	0,11
winklozolina	5	0,05 – 0,16	0,10	0,07
procimidon	3	0,10 – 0,87	X	X
iprodion	1	0,50	X	X

N = liczba analizowanych prób (zawierających pozostałości pestycydów),

n — liczby prób zawierających pozostałości danego pestycydu

Spośród 40 prób zawierających dichlofluamid tylko w nielicznych przypadkach jego pozostałości przekroczyły poziom 0,1 mg/kg a więc były, podobnie jak zawartość średnia, zdecydowanie niższe również od stwierdzanych w niektórych wcześniejszych latach (Dąbrowski 1986; Sadło 1991).

Wyjaśnienia takiego stanu pozostałości fungicydów w truskawkach z terenu województwa rzeszowskiego w 1992 roku należy upatrywać w przebiegu pogody a zwłaszcza opadów deszczu, które wystąpiły w ostatniej dekadzie maja, czyli już po wykonaniu zabiegów chemicznych. Znaczący wpływ mógł mieć również intensywny, choć krótkotrwały, deszcz w dniu rozpoczęcia poboru prób do badań.

Dla porównania i oceny uzyskanych wyników podano również zawartości fungicydów w truskawkach z województwa rzeszowskiego oraz przebieg opadów deszczu na tym terenie w 1990 roku (tab. 1 i 2). Na podstawie tych informacji i w oparciu o badania prowadzone wcześniej (Sadło 1991) można uznać za dowiedzione, iż przebieg opadów deszczu po wykonaniu zabiegów chemicznych niesystemicznym Euparenem w istotny sposób kształtuje pozostałości dichlofluamidu w truskawkach. Mogą się one zmieniać w szerokim zakresie, sięgającym nawet, jak to miało miejsce w latach 1990 i 1992, rzędu wielkości.

Maliny pochodziły od większych producentów, dostawców tych owoców dla zakładów przetwórczych. Pozostałości fungicydów wykryto w 37% badanych prób i zasadniczo, podobnie jak w truskawkach, na niskim poziomie (tab. 2). Tylko w jednym przypadku stwierdzono zawartość procimidonu zdecydowanie wyższą od średniej dla dichlofluamidu. Związek ten wystąpił razem z niewielkimi ilościami winklozolinyl (tab. 3). Tak wielka różnica pomiędzy zawartościami w tej samej próbie obu, o podobnym charakterze, fungicydów, które wg zaleceń Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu stosuje się w tych samych dawkach, mogła być skutkiem zabiegu chemicznego, wykonanego na początku czerwca a więc już w okresie praktycznie bezdeszczowej pogody.

Zupełnie odrębne zagadnienie stanowią pozostałości pestycydów w czarnej porzeczce, której kwitnienie przypadało na deszczowy i chłodny maj zaś dojrzewanie na okres suszy. Wyjątkowo często wykrywano w próbach tych owoców pozostałości insektycydów, a zwłaszcza składników aktywnych Thiodanu a więc α i β endosulfan (w preparacie pozostające w stosunku 4 : 1) oraz produkt ich utlenienia (tab. 2). W największych ilościach występowała trwalsza postać, tzn. izomer β , co wraz z obecnością siarczanu jednoznacznie dowodzi, że metabolizm składników aktywnych Thiodanu do momentu zbioru czarnych porzeczek w dużym stopniu już nastąpił. Nie sposób jednak oszacować jaki był udział w tym procesie przemiany α izomeru w bardziej stabilną formę β , powolnego ich utleniania do siarczanu lub hydrolizy do alkoholu endosulfanu.

Pozostałości trzech wymienionych związków w jednej z analizowanych prób zdecydowanie różniły się od średnich ich zawartości i łącznie przekroczyły dopuszczalny poziom 0,5 mg/kg. W pozostałych 24 próbach sumy endosulfanu zawierały się w przedziale od 0,017 do 0,165 mg/kg i układały się równomiernie wokół średniej, identycznej dla tych przypadków z medianą. Uznając w tym kontekście wynik 0,534 mg/kg za

przypadek incydentalny należy stwierdzić, iż zwalczanie wielkopąkowca porzeczkowego (*Cecidophyopsis ribis* Westw.) za pomocą Thiodanu prowadzone było poprawnie. Nawet bowiem najwyższe pozostałości kształtowały się na poziomie trzykrotnie niższym od dopuszczalnego. Nie zmienia to w niczym faktu, że czarne porzeczki, pochodzące z niektórych plantacji chronionych wymienionym preparatem, nie nadawały się do produkcji przetworów dla dzieci, którym stawia się inne, bardziej rygorystyczne wymagania.

Bezpośrednią przyczyną częstego wykrywania endosulfanu w czarnych porzeczkach było przede wszystkim rosnące zagrożenie, spowodowane występowaniem wielkopąkowca porzeczkowego, a w konsekwencji i koniecznością jego zwalczania także środkami chemicznymi. Opryski Thiodanem wykonywano, podobnie jak w przypadku zwalczania szarej pleśni w truskawkach, w okresie kwitnienia, które rozpoczynało się w fazie bezlistnej krzewów. Pozostałości wszystkich form endosulfanu w owocach czarnej porzeczki były zatem złożoną funkcją przebiegu opadów deszczu w maju, wysokich temperatur oraz suszy w czerwcu i lipcu, a także terminu wykonania zabiegu. Dowodzą one, iż nawet w tak nietypowych warunkach pogodowych, nie nastąpił całkowity ich zanik i kształtowały się one na poziomie dwukrotnie wyższym od zawartości dichlofluanidu w truskawkach.

W próbach pochodzących z dwu dużych plantacji czarnej porzeczki wykryto niedopuszczalne zawartości niesystemicznego bromopropylatu, składnika aktywnego akaricydu o nazwie Neoron, który zastosowano wg oświadczenia producentów również w maju, tj. w okresie deszczowym. Wskazują one na znaczną trwałość również i tego związku. Dzięki jednak systematycznym kontrolom, jakie Terenowa Stacja Doświadczalna IOR w Rzeszowie od wielu lat prowadzi, udało się nie dopuścić do zakupu od tych plantatorów surowca przeznaczonego do produkcji wyrobów dla dzieci. Te dwa przykłady dobitnie dowodzą, iż tego rodzaju badania, a w efekcie także wiedza o producentach, z uwagi na dużą liczbę plantacji, są bardzo pomocne i umożliwiają ingerencję we właściwym momencie.

Inne insektycydy (fenitroton), a także fungicydy (dwutiokarbaminiany, karbendazym), wykrywano rzadziej i na poziomach, w świetle aktualnej wiedzy, bezpiecznych dla zdrowia konsumenta.

W objętych badaniami owocach jagodowych wykrywano również pozostałości dwu pestycydów (tab. 3). Najczęściej były to składniki aktywne preparatów grzybobójczych, które dany producent zastosował, realizując program ochrony np. plantacji truskawek przed wystąpieniem szarej pleśni. Najwyższe jednak zawartości dwutiokarbaminianów i bromopropylatu, które wystąpiły razem ze względnie wysokimi (dwukrotnie powyżej przeciętnej) pozostałościami endosulfanu, mogą wskazywać na skłonność do przedawkowywania środków chemicznych przez niektórych producentów. Ocena tych wyników jest jednak utrudniona z uwagi na brak ustaleń dotyczących występowania w danej uprawie dwu i więcej pestycydów, zwłaszcza jeśli pozostałości każdego z nich bliskie są dopuszczalnym poziomom.

Tabela 3

Występowanie pozostałości dwu pestycydów w owocach jagodowych w 1992 roku
Occurrence of residues of two pesticides in berry fruits in 1992

Nazwa pestycydu	Zawartość pestycydów w mg/kg
Truskawki:	
dichlofluanid + iprodion	0,02 + 0,08
dichlofluanid + winklozolina	0,02 + 0,01; 0,02 + 0,02; 0,02 + 0,05
winklozolina + iprodion	0,06 + 0,24; 0,06 + 0,17
Maliny:	
winklozolina + procimidon	0,02 + 1,13
Czarne porzeczki:	
endosulfan + bromopropylat	0,15 + 1,33
endosulfan + fenitroton	0,03 + 0,06; 0,07 + 0,03; 0,07 + 0,02
endosulfan + karbendazym	0,02 + 0,01
endosulfan + dwutiokarbaminiany	0,17 + 1,2; 0,02 + 0,1; 0,15 + 0,8

IV. WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania wykazały, iż pozostałości dichlofluanidu w truskawkach, zależnie od przebiegu pogody, mogą kształtować się na zmiennym poziomie i różnić się od zawartości stwierdzanych w innych latach nawet o rząd wielkości.
2. W owocach czarnej porzeczki, pomimo nietypowego przebiegu pogody w 1992 roku, nie nastąpił całkowity zanik składników aktywnych Thiodanu a ich średnia łączna zawartość wraz z siarczanem endosulfanu kształtowała się na poziomie dwukrotnie wyższym od pozostałości dichlofluanidu w truskawkach.
3. Stwierdzono długotrwałe pozostawanie w owocach czarnej porzeczki bromopropylatu, składnika aktywnego akarycydu o nazwie Neoron.

V. LITERATURA

1. Ambrus A., Lantos J., Csatlos I., Sarvari L. 1981. General method for determination of pesticide residues in samples of plant origin, soil and water. I. Extraction and Cleanup. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64: 733–742.
2. Chmiel Z. 1979. Spektrometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. Chemia Analityczna 24: 505–512.
3. Dąbrowski J. 1986. Obraz skażeń pozostałościami pestycydów upraw rolnych w Polsce w latach 1981 – 1985. Materiały XXVI Sesji Nauk. Inst. Ochr. Roślin, cz. — I: 313–336.
4. Murawska M. 1980. Metoda bioautografii w zastosowaniu do oznaczania śladowych ilości fungicydów benzimidazolowych. Prace Nauk. Inst. Ochr. Roślin 22 (1): 139–146.
5. Sadło S. 190. Pozostałości niektórych fungicydów w truskawkach z województwa rzeszowskiego w latach 1986 – 1989. Materiały XXX Sesji Nauk. Inst. Ochr. Roślin, cz. — II: 255–257.

Stanisław Sadło

OCCURRENCE OF PESTICIDE RESIDUES IN BERRY FRUITS
IN NOT TYPICAL WEATHER CIRCUMSTANCES

SUMMARY

In 1992, which was characterized by not typical course of the weather, residues of pesticides in strawberries, raspberries and black currant were discovered respectively in 56%, 37% and 59% of samples. The content of dichlofluanid in strawberries exceptionally exceeded 0,1 mg/kg and was lower for almost one order of magnitude than that noted in 1990. In black currant residues of α and β endosulfan and product of its oxydation were discovered most often. Excessive contaminations were stated in 3 samples of black currant and they concerned bromopropylate (1,33 and 1,67 mg/kg) and sum of endosulfan (0,534 mg/kg).