

**Mariusz Kucharski, Marek Badowski**

Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa we Wrocławiu

## **Pozostałości wybranych herbicydów w glebie i nasionach rzepaku ozimego**

### **Residues of selected herbicides in soil and seeds of winter rape**

Słowa kluczowe: rzepak ozimy, pozostałości, herbicydy, HPLC, GLC

Celem prowadzonych badań było określenie poziomu zanieczyszczeń herbicydowych w glebie i nasionach rzepaku ozimego. Na wyznaczonych polkach aplikowano herbicydy (zawierające takie substancje aktywne jak: chlorypyralid, chlomezone, alachlor, benazolina, trifluralina, chizalofop-P-etylowy i fluazifop-P-butyloowy) w zalecanych dawkach i terminach stosowania. Próbkę nasion rzepaku i gleby pobierano w czasie zbioru uprawianej rośliny. Oznaczenie pozostałości wykonano techniką chromatografii ciekłej i gazowej.

Stężenia pozostałości substancji aktywnych herbicydów wykrywane w glebie były wyższe w porównaniu do tych, które oznaczono w nasionach rzepaku ozimego. W żadnej z analizowanych próbek nasion rzepaku nie stwierdzono przekroczeń względem wartości dopuszczalnych (normy UE). Średnio w 54% przebadanych próbkach nasion i 82% próbkach gleby wykryto pozostałości.

Key words: winter rape, residue, herbicide, HPLC, GLC

The aim of investigations was to understand the effect of herbicide applications on residues in soil and in seeds of winter rape.

Field experiments were carried out during five-year-period (1998-2002) on an arable field near Wrocław. Herbicides to weed control in winter rape (containing active ingredients such as: clopyralid, clomazone, alachlor, benazoline, quizalofop-P-ethyl and fluazifop-P-buthyl) were applied at recommended dose. Samples of soil and seeds of winter rape were taken for analyses at the day of harvest.

Determination of residues consisted of three elementary processes: extraction of active ingredients from samples, chemical cleaning of extract (and esterification if needed) and quantitative determination. All samples were analysed for herbicide residues using the high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV-detection or gas liquid chromatography (GLC) with ECD and NPD detection.

Analyses for residues of all active ingredients of herbicides were made in soil and in seed samples. The level of residues depended on the kind and dosage of herbicide and on weather conditions during vegetation.

Residues of all active ingredient of herbicide detected in soil were higher than in seeds of winter rape. The residues of active ingredient of herbicides determined in seeds of winter rape did not exceed acceptable amounts according EU standards. At the harvest time, about 82% of soil and 54% of seeds samples contained detectable residues of herbicide active components.

## Wstęp

---

Informacje dotyczące pozostałości i szybkości rozkładu herbicydów pozwalają na selekcję substancji, które mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego i zdrowia ludzi. Wprowadzanie nowych, „przyjaznych dla środowiska” substancji oraz zmniejszanie stosowanych dawek herbicydów nie gwarantuje braku zagrożeń ze strony środków ochrony roślin. W niektórych przypadkach rośliny wrażliwe narażone są na uszkodzenia po aplikacji herbicydów w dawce mniejszej niż 1% dawki zalecanej (Bayer i in. 1987). Niskie stężenie pozostałości w glebie i uprawianej roślinie stwarza problem w ich wykrywaniu i oznaczaniu, jak również utrudnia ocenę wpływu środków ochrony roślin na uprawy następcze, środowisko i zdrowie konsumentów.

Ocena ryzyka dla zdrowia konsumentów oraz środowiska ma zasadnicze znaczenie przy podejmowaniu decyzji o dopuszczeniu (rejestracji) środka ochrony roślin do legalnego stosowania w praktyce rolniczej. Dla oceny takiego ryzyka niezbędne są m.in. informacje o poziomie pozostałości preparatu, jakie mogą wystąpić w żywności, paszach czy środowisku. Dane takie uzyskuje się z kontrolowanych doświadczeń, w których zastosowano środek zgodnie z instrukcją (zaleceniami producenta) (Dąbrowski i in. 1997).

Oprócz prac związanych z rejestracją nowych środków ochrony roślin, prowadzone są również systematyczne badania pozostałości, dostarczające dane o występowaniu i ewentualnych skażeniach tą grupą środków chemicznych (Dąbrowski i in. 1996, 2001; Kucharski i in. 1999; Kostowska i Piasecka-Grzeszek 1982).

Celem prowadzonych badań było określenie poziomu zanieczyszczeń herbicydowych w glebie i nasionach rzepaku ozimego.

## Material i metody

---

Badania pozostałości substancji czynnych herbicydów prowadzono w latach 1998–2002. Materiał do analiz pochodził z plantacji rzepaku ozimego. Doświadczenia polowe zakładano metodą losowanych bloków, w czterech powtórzeniach, na plantacjach produkcyjnych zlokalizowanych na Dolnym Śląsku. Przedplon, uprawa i nawożenie były zgodne z zaleceniami agrotechnicznymi dla uprawianej rośliny. Na wyznaczonych poletkach, o powierzchni 25 m<sup>2</sup>, aplikowano herbicydy (zawierające takie substancje aktywne jak: chlopyralid, chlomazone,alachlor, benazolina, trifluralina, chizalofop-P-etylowy i fluazifop-P-butyłowy) w zalecanych dawkach i terminach stosowania.

Próbki nasion rzepaku i gleby pobierano zgodnie z obowiązującymi normami (PN-78/R-04011, PN-83/R-04012) w czasie zbioru uprawianej rośliny. Wstępnie przygotowane próby (oczyszczone, rozdrobnione i wymieszane) przechowywano

do momentu wykonania analiz chemicznych w zamkniętych pojemnikach z tworzywa, w temperaturze minus 18°C.

Proces analityczny oznaczania pozostałości składał się z trzech etapów: ekstrakcji oznaczanego składnika z próbki, oczyszczania ekstraktu i analizy ilościowej.

Oznaczenie wykonano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją UV lub chromatografii gazowej (GLC) z detekcją ECD i NPD. Zastosowane procedury analityczne oznaczania pozostałości opracowano w Zakładzie Ekologii i Zwalczania Chwastów Instytutu Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa (Kostowska i in. 1980, 1981; PN-93/R-04104; PN-94/R-04109).

## Wyniki

---

W momencie zbioru rzepaku ozimego, w glebie i nasionach wykryto pozostałości wszystkich badanych substancji aktywnych. Poziom pozostałości był zróżnicowany w zależności od rodzaju substancji, dawki i warunków pogodowych w danym sezonie wegetacyjnym.

### Pozostałości w glebie (tab. 1)

W glebie stężenia pozostałości substancji aktywnych badanych herbicydów wynosiły od <0,001 do 0,114 mg kg<sup>-1</sup>. Najwyższe stężenia pozostałości stwierdzono na obiektach, gdzie zastosowano benazolinę (0,114 mg kg<sup>-1</sup>) i chlomazon (0,128 mg kg<sup>-1</sup>). Najniższe pozostałości wykryto w przypadku chlopyralidu, chizalofopu-P-etylowego i fluazifopu-P-butyłowego (od <0,001 do około 0,070 mg kg<sup>-1</sup>). Na obiektach, gdzie stosowano herbicydy w najniższych zalecanych dawkach stwierdzono spadek poziomu pozostałości o kilka do blisko 50%. Pozostałości badanych substancji aktywnych herbicydów wykryto w 82% analizowanych próbkach gleby, w stężeniu przekraczającym próg oznaczalności — 0,001–0,005 mg kg<sup>-1</sup>.

### Pozostałości w nasionach rzepaku ozimego (tab. 2)

W nasionach stężenia pozostałości substancji aktywnych badanych herbicydów były niższe od tych, które wykryto w glebie i wynosiły od <0,001 do 0,083 mg kg<sup>-1</sup>. Podobnie, jak w przypadku próbek gleby, najwyższe stężenia pozostałości stwierdzono na obiektach, gdzie zastosowano benazolinę (0,083 mg kg<sup>-1</sup>). Maksymalne, wykryte pozostałości alachloru, chlomazonu, chizalofopu-P-etylowego, fluazifopu-P-butyłowego i trifluraliny kształtowały się na poziomie 0,026–0,041 mg kg<sup>-1</sup>. Najniższe pozostałości wykryto w przypadku chlopyralidu (do 0,010 mg kg<sup>-1</sup>). Na obiektach, gdzie stosowano herbicydy w najniższych zalecanych dawkach stwierdzono spadek poziomu pozostałości o kilka do blisko 50%. Pozostałości badanych substancji aktywnych herbicydów wykryto w 54% analizowanych próbkach nasion rzepaku, w stężeniu przekraczającym próg oznaczalności — 0,001–0,005 mg kg<sup>-1</sup>.

Tabela 1

Pozostałości substancji aktywnych herbicydów w glebie  
*Herbicide active ingredient residues in soil*

Substancja aktywna (s.a.) <i>Active ingredient (a.i.)</i>	Dawka s.a. <i>Dose of a.i. [g ha<sup>-1</sup>]</i>	Pozostałości — <i>Residues</i> [mg kg <sup>-1</sup> ]				
		1998*	1999	2000	2001	2002
clopyralid	90	0,012 (0,0021)	NW	NW	0,042 (0,0064)	0,023 (0,0045)
	120	0,023 (0,0032)	0,003 (0,0012)	0,005 (0,0010)	0,069 (0,0084)	0,032 (0,0029)
clomazone	96	0,063 (0,0082)	0,087 (0,0110)	0,004 (0,0012)	0,009 (0,0011)	0,028 (0,0039)
	120	0,090 (0,0105)	0,128 (0,0273)	0,010 (0,0029)	0,014 (0,00027)	0,046 (0,0072)
alachlor	1900	0,009 (0,0012)	0,062 (0,0087)	0,027 (0,0069)	NB	NB
	2400	0,017 (0,0047)	0,078 (0,0086)	0,041 (0,0059)	NB	NB
benazoline	450	0,024 (0,0039)	0,012 (0,0032)	0,083 (0,0109)	0,058 (0,0098)	NB
	675	0,039 (0,0048)	0,025 (0,0038)	0,114 (0,0411)	0,076 (0,0092)	NB
trifluralin	750	0,019 (0,0027)	0,010 (0,0019)	0,044 (0,0083)	0,052 (0,0096)	NB
	875	0,035 (0,0049)	0,026 (0,0047)	0,062 (0,0085)	0,089 (0,0104)	NB
quizalofop-P-ethyl	100	NW	0,002 (0,0006)	0,011 (0,0019)	0,049 (0,0072)	0,032 (0,0041)
	125	0,005 (0,0016)	0,012 (0,0034)	0,023 (0,0049)	0,069 (0,0098)	0,042 (0,0056)
fluazifop-P-bythyl	300	0,009 (0,0013)	NW	0,023 (0,0027)	0,058 (0,0084)	0,039 (0,0057)
	375	0,019 (0,0029)	0,005 (0,0011)	0,035 (0,0042)	0,072 (0,0108)	0,056 (0,0068)

\* — wartości średnie dla n = 4, w nawiasach podano odchylenie standardowe  
*mean values for n = 4, ( ) – standard deviation*

NB — nie badano — *not tested*

NW — pozostałości nie wykryto (<0,001 mg kg<sup>-1</sup>) — *residues not detected*

Tabela 2

Pozostałości substancji aktywnych herbicydów w nasionach rzepaku ozimego  
*Herbicide active ingredient residues in winter rape seeds*

Substancja aktywna (s.a.) <i>Active ingredient (a.i.)</i>	Dawka s.a. <i>Dose of a.i. [g ha<sup>-1</sup>]</i>	Pozostałości — <i>Residues</i> [mg kg <sup>-1</sup> ]				
		1998*	1999	2000	2001	2002
clopýralid	90	NW	0,001 (0,0007)	NW	0,005 (0,0025)	0,001 (0,0005)
	120	0,003 (0,0013)	0,005 (0,0018)	0,001 (0,0006)	0,010 (0,0018)	0,004 (0,0013)
clomazone	96	0,011 (0,0027)	0,017 (0,0018)	0,001 (0,0004)	0,002 (0,0010)	NW
	120	0,019 (0,0026)	0,029 (0,0032)	0,005 (0,0015)	0,009 (0,0012)	0,005 (0,0012)
alachlor	1900	0,009 (0,0016)	0,015 (0,0046)	0,004 (0,0011)	NB	NB
	2400	0,014 (0,0023)	0,026 (0,0031)	0,007 (0,0016)	NB	NB
benazoline	450	0,008 (0,0021)	0,011 (0,0026)	0,023 (0,0017)	0,057 (0,0049)	NB
	675	0,012 (0,0024)	0,021 (0,0032)	0,036 (0,0042)	0,083 (0,0074)	NB
trifluralin	750	0,005 (0,0011)	0,027 (0,0036)	0,017 (0,0021)	0,009 (0,0018)	NB
	875	0,011 (0,0023)	0,041 (0,0038)	0,026 (0,0025)	0,019 (0,0029)	NB
quizalofop-P-ethyl	100	NW	0,002 (0,0009)	0,005 (0,0012)	0,025 (0,0034)	0,016 (0,0021)
	125	0,004 (0,0012)	0,011 (0,0024)	0,016 (0,0033)	0,034 (0,0046)	0,029 (0,0039)
fluazifop-P-bythyl	300	NW	0,004 (0,0009)	0,011 (0,0020)	0,029 (0,0036)	0,011 (0,0016)
	375	0,004 (0,0011)	0,015 (0,0029)	0,023 (0,0052)	0,037 (0,0072)	0,019 (0,0042)

\* — wartości średnie dla n = 4, w nawiasach podano odchylenie standardowe  
*mean values for n = 4, ( ) – standard deviation*

NB — nie badano — *not tested*

NW — pozostałości nie wykryto (<0,001 mg kg<sup>-1</sup>) — *residues not detected*

W żadnej z analizowanych próbek nasion rzepaku ozimego nie stwierdzono pozostałości przekraczających wartości dopuszczalne, określone w normach UE (Dyrektywa UE 90/642). Maksymalne wykryte pozostałości były w większości przypadków kilkakrotnie niższe od dopuszczalnych (tab. 3).

Tabela 3  
Maksymalne pozostałości substancji aktywnej herbicydów w nasionach rzepaku ozimego  
*Maximum residues of herbicide active ingredient in seeds of winter rape (1998–2002)*

Substancja aktywna <i>Active ingredient</i>	Pozostałości — <i>Residues</i> [mg kg <sup>-1</sup> ]	
	norma UE — <i>UE Standard</i>	nasiona — <i>seeds</i>
clopyralid	0,1	0,010
clomazone	0,05	0,029
alachlor	0,1	0,026
benazoline	0,1	0,083
trifluralin	0,1	0,041
quizalofop-P-ethyl	0,1	0,034
fluazifop-P-bythyl	0,1	0,037

## Dyskusja

Negatywnym skutkiem chemicznej regulacji zachwaszczenia w uprawach jest możliwość występowania zanieczyszczeń herbicydowych w glebie, produktach roślinnych i ich przetworach. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono obecność pozostałości substancji aktywnych wszystkich badanych herbicydów w glebie i nasionach rzepaku ozimego. Wyższe pozostałości wykryto w próbkach gleby. Podobne wyniki uzyskano z wcześniejszych, prowadzonych w Zakładzie Ekologii i Zwalczenia Chwastów w latach 1980–1992, badań pozostałości substancji czynnych herbicydów w rzepaku (Kostowska i in. 1982, Kostowska i Piasecka-Grzeszek 1982, Kostowska i Sadowski 1992). W pracach tych częściej stwierdzano brak wykrywalnych pozostałości, szczególnie w nasionach rzepaku. Obecnie rozwój technik analitycznych umożliwia oznaczanie znacznie niższych stężeń pozostałości.

Z uwagi na zdrowie ludzi i zwierząt oraz działania proekologiczne, najważniejszym rezultatem przeprowadzonych badań jest to, że w żadnej z badanych próbek nasion rzepaku ozimego nie wykryto pozostałości, których stężenie przekracza wartości dopuszczalne określone w normach UE. Badania pozostałości w glebie i materiale roślinnym prowadzone są również dla innych upraw (Kucharski i in. 1999; Kucharski 2003; Kucharski i Sadowski 2003; Dąbrowski i in. 1996, 2001). Wyniki tych prac informują o występowaniu pozostałości w badanym materiale, jednakże ich poziom nie przekracza wartości dopuszczalnych, określonych dla danej rośliny uprawnej.

## Wnioski

---

1. Stężenia pozostałości substancji aktywnych herbicydów wykrywane w glebie były wyższe w porównaniu do tych, które oznaczono w nasionach rzepaku ozimego.
2. W żadnej z analizowanych próbek nasion rzepaku nie stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnych (normy UE).
3. Średnio w 54% przebadanych próbkach nasion i 82% próbkach gleby wykryto pozostałości (w stężeniu przekraczającym próg oznaczalności 0,001–0,005 mg kg<sup>-1</sup>). Maksymalne oznaczone pozostałości były w większości przypadków kilka razy mniejsze od dopuszczalnych.

## Literatura

---

- Bayer E.M., Brown H.H., Duffy M.J. 1987. Sulfonylurea herbicide soil relations. In: Proc. British Crop Protection Conference – Weeds. Brighton, UK: 531-540.
- Dąbrowski J., Gąsior J., Janda T., Krause A., Morzycka B., Murawska M., Sadło S., Barylska E., Gierschendorf Z., Giza I., Langowska B., Martinek B., Michel M., Rupar J. 1996. Obraz skażeń pozostałościami pestycydów upraw rolnych i gleb w Polsce w latach 1991-1995. Prog. Plant Protection / Post. Ochr. Roślin, 36 (1): 379-390.
- Dąbrowski J., Nowacka A., Martinek B., Walorczyk S., Drozdzyński D., Schwarz K., Kudła M., Gierschendorf Z., Chmielewska E., Barylska E., Ziółkowski A., Giza I., Murawska M., Sztwiertnia U., Morzycka B., Sadło S., Rupar 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.
- Dąbrowski J., Nowacka A., Spieszalski W., Drozdzyński 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.
- Dyrektywa Rady Wspólnoty Europejskiej nr 90/642. Najwyższe dopuszczalne pozostałości substancji aktywnych herbicydów w materiale roślinnym i jego przetworach.
- Kostowska B., Kramer H., Piasecka-Grzeszek A. 1981. Metoda oznaczania pozostałości benazoliny w glebie i materiale roślinnym. Chem. Anal., 26 (3): 449-453.
- Kostowska B., Kramer H., Piasecka-Grzeszek A. 1982. Wpływ terminu stosowania preparatu Cresopur na pozostałości benazoliny w glebie i rzepaku. Pam. Puł., 78: 179-188.
- Kostowska B., Piasecka-Grzeszek A. 1982. Rozkład trifluraliny w glebie i rzepaku ozimym. Pam. Puł., 78: 167-178.
- Kostowska B., Piasecka-Grzeszek A., Sadowski J. 1980. Oznaczanie pozostałości trifluraliny w glebie oraz słomie i ziarnie rzepaku. Chem. Anal., 25: 1105-1108.
- Kostowska B., Sadowski J. 1992. Metoda oznaczania pozostałości clomazone w glebie, roślinie i wodzie. Mat. XXXII Sesji Nauk. IOR, cz. 2: 180-183.

- Kucharski M. 2003. Influence of herbicide and adjuvant application on residues in soil and plant of sugar beet. *J. Plant Protection Res.*, 43 (3): 225-232.
- 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., Domaradzki K. 1999. Pozostałości graminydów w roślinach buraka cukrowego. *Prog. Plant Protection / Post. Ochr. Roślin*, 39 (2): 565-567.
- Polska Norma PN-78/R-04011. Materiał roślinny i gleba. Pobieranie próbek do ilościowego oznaczania pozostałości pestycydów. Wyd. Norm., Warszawa 1978.
- Polska Norma PN-83/R-04012. Materiał roślinny. Pobieranie próbek do analiz chemicznych. Wyd. Norm., Warszawa 1983.
- Polska Norma PN-93/R-04104. Materiał roślinny i gleba. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – klomazone. Wyd. Norm., Warszawa 1993.
- Polska Norma PN-94/R-04109. Materiał roślinny i gleba. Oznaczanie pozostałości herbicydów. Substancja aktywna – chlopyralid. Wyd. Norm., Warszawa 1994.