

Strategia PIORiN na lata 2022-2027

Innowacje wspierające polską gospodarkę

Nowe podejście do badania jakości środków ochrony roślin

Kierownik Zadania: mgr Patrycja Marczevska

Koordynator: dr Tomasz Stobiecki



Warszawa, 16.11.2021r.

Urzędowa kontrola jakości środków ochrony roślin

Badanie jakości śor w Polsce rozpoczęto na początku lat 60

Podstawa prawna

- Rozporządzenie PEiR z dnia 21.10.2009 Nr 1107/2009 Rozdział VIII Art 68 Monitorowanie i kontrole:
„Państwa członkowskie przeprowadzają urzędowe kontrole w celu zapewnienia zgodności z niniejszym rozporządzeniem”

Cel zadania

- Sprawdzenie czy środki ochrony roślin znajdujące się w obrocie handlowym w Polsce są odpowiedniej jakości czyli czy spełniają wymagania techniczne ustalone w procesie ich rejestracji
- Zapobieganie użyciu środków ochrony roślin złej jakości, których zastosowanie może wywołać niewłaściwy efekt dla roślin uprawnych, ludzi, zwierząt i środowiska.



Urzędowa kontrola jakości środków ochrony roślin

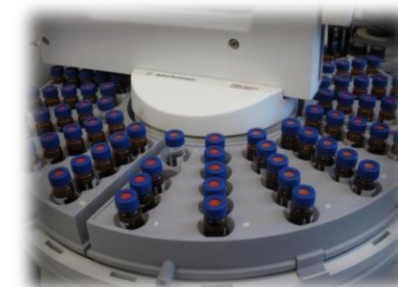
Program Wieloletni/Dotacja Celowa: Zadanie 1.8

„Wykonywanie analiz jakości substancji czynnych i środków ochrony roślin na rzecz kontroli obrotu środkami ochrony roślin”

LABORATORIUM BADANIA JAKOŚCI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN

SYSTEM JAKOŚCI DPL

Certyfikat od 2008 roku



Nowe obowiązki dotyczące systemów jakości: ISO 17025

Zgodnie z przepisami art. 37 ust. 4 lit. e rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady 2017/625 w sprawie kontroli urzędowych, laboratoria urzędowe wykonujące badania na potrzeby kontroli urzędowych w łańcuchu żywnościowym są zobowiązane do funkcjonowania zgodnie z normą EN ISO/IEC 17025 oraz posiadać akredytację krajowej jednostki akredytującej działającej zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 765/2008.

Powyższe przepisy, zgodnie z art. 167 ust. 2 rozporządzenia 2017/625 będą obowiązywały od dnia 29 kwietnia 2022 r.

Powyższe dotyczyć będzie także laboratoriów wykonujących badania jakości środków ochrony roślin, będące m.in. elementem kontroli mających na celu przeciwdziałanie fałszowaniu tych preparatów i przemytowi podrobionych środków ochrony roślin. Tym samym powyższe badania mają kluczowe znaczenie dla zapewnienia bezpieczeństwa środowiska i konsumentów.



Strategia PIORiN na lata 2022-2027. Innowacje wspierające polską gospodarkę.
Warszawa, 16.11.2021r.

Urzędowa kontrola jakości środków ochrony roślin

System kontroli jakości ś.o.r.

Pobór próbek przez Inspektorów PIORiN zgodnie z planem

- **260 próbek** w kontroli podstawowej, których badanie ma na celu sprawdzenie jakości środków ochrony roślin pobranych z sieci handlowej w sposób celowy (zgodnie z wytycznymi GIORiN) - podział na 13-16 grup i pobór wg dokładnego schematu (plan opracowany w ramach Zadania 1.6)
- **50 próbek** w kontroli interwencyjnej - analizy mające na celu rozpatrzenie skarg i reklamacji, spraw w toczących się postępowaniach administracyjnych, fałszerstw ś.o.r., dochodzeń – policji, prokuratury
 - Komputerowy system rejestracji i archiwizacji wyników
 - Internetowa informacja dla PIORiN o pobieranych środkach
 - Internetowy dostęp dla PIORiN do bazy danych zawierających wyniki analiz

Instytut Ochrony Roślin Państwowy Instytut Badawczy
Oddział Sosnowice

Próbki Wyniki Realizacja

Wyszukiwanie: użytkownik: Tomasz Słobodziński

Próbki Pobierz PDF Pobierz Excel

Środek ochrony roślin	Preparat	Numer partii	Numer partii	Status
	Miejscowość / Właściciel	Data pobrania	Data produkcji	
Wapno wodne	Praxator	2/2020/ORa	0021726377	Szczegółowy
	Rakocisz (śląskie)	30.12.2020	10.12.2019	WYM
	Seacul 5 GB	3/2020/OGI	L202069 PRO64652007026	Szczegółowy
	Olivex (śląskie)	30.12.2020	czerevec 2020	WYM
Miejscowość (Odst. Deleg.)	Mersan 80 WDG	31/2020/OBa	401238431	Szczegółowy
	Sandomierz (świętokrzyskie)	21.12.2020	27.08.2020	Zarejestrowana
Numer partii	Merplus 800 SC	2/2020/OOP	2001668001	Szczegółowy
	Ciopia Lubuskie (lubuskie)	18.12.2020	12.01.2020	Zarejestrowana
Rok produkcji	Pendiflin 400 SC	MZ 2/2020/OR	Q-ADA	Szczegółowy
	Orłec (mazowieckie)	18.12.2020	18.01.2020	Zarejestrowana
Numer partii	Pendiflin 400 SC	MZ 3/2020/OR	H-ADC	Szczegółowy
	Orłec (mazowieckie)	18.12.2020	09.01.2020	Zarejestrowana
	Pendiflin 400 SC	MZ 4/2020/OR	H-ADB	Szczegółowy
	Orłec (mazowieckie)	18.12.2020	18.12.2020	Zarejestrowana
Rok daty pobrania	Pendiflin 400 SC	18/2020/OB	Q-ADC	Szczegółowy
Od: 2016 Do: 2020	Balsgard (zachodniopomorskie)	09.12.2020	07.01.2020	Zarejestrowana
Status próbki	Agrosar 360 SL	1/2020/ORA	202007199	Szczegółowy
	Fasceev (lubuskie)	10.11.2020	lipiec 2020	WYM
Próbki z całego kraju	Tazer 250 SC	1/2020/OLE	FRAG6442	Szczegółowy
Rodzaj kontroli	Chelan AL	1/2020/OLE	kwiecień 2020	WYM
	Lebork (pomorskie)	05.11.2020	07/2020/1902	Szczegółowy
	Solider	8/2020/DPT	R1DCQ14	Szczegółowy
Grupa w testowaniu	Pielonów Tryb (śląskie)	05.11.2020	majec 2019	WYM
	Solider	8/2020/DPT	INND 02	Szczegółowy
Rodzaj pozwolenia	Pielonów Tryb (śląskie)	05.11.2020	lip 2020	WYM
	Prokurb 650 EC	1/2020/OCH	202002004	Szczegółowy
	Choplica (pomorskie)	02.11.2020	lip 2020	Zarejestrowana
Rodzaj ŚOR	Master Power 42,5 OD	1/2020/OKO	EPK9002768	Szczegółowy
	Kalczymylna (pomorskie)	30.10.2020	październik 2019	WYM
Formulacja			Znaleziono 1554 pozycji	

Strona | Wyszukiwanie

IOR-PIB Oddział Sosnowice ul. Galiwicka 29, 44-103 Sosnowice tel. +48 32 2367584, fax +48 32 2367503, ior@ib.ghisic.pl

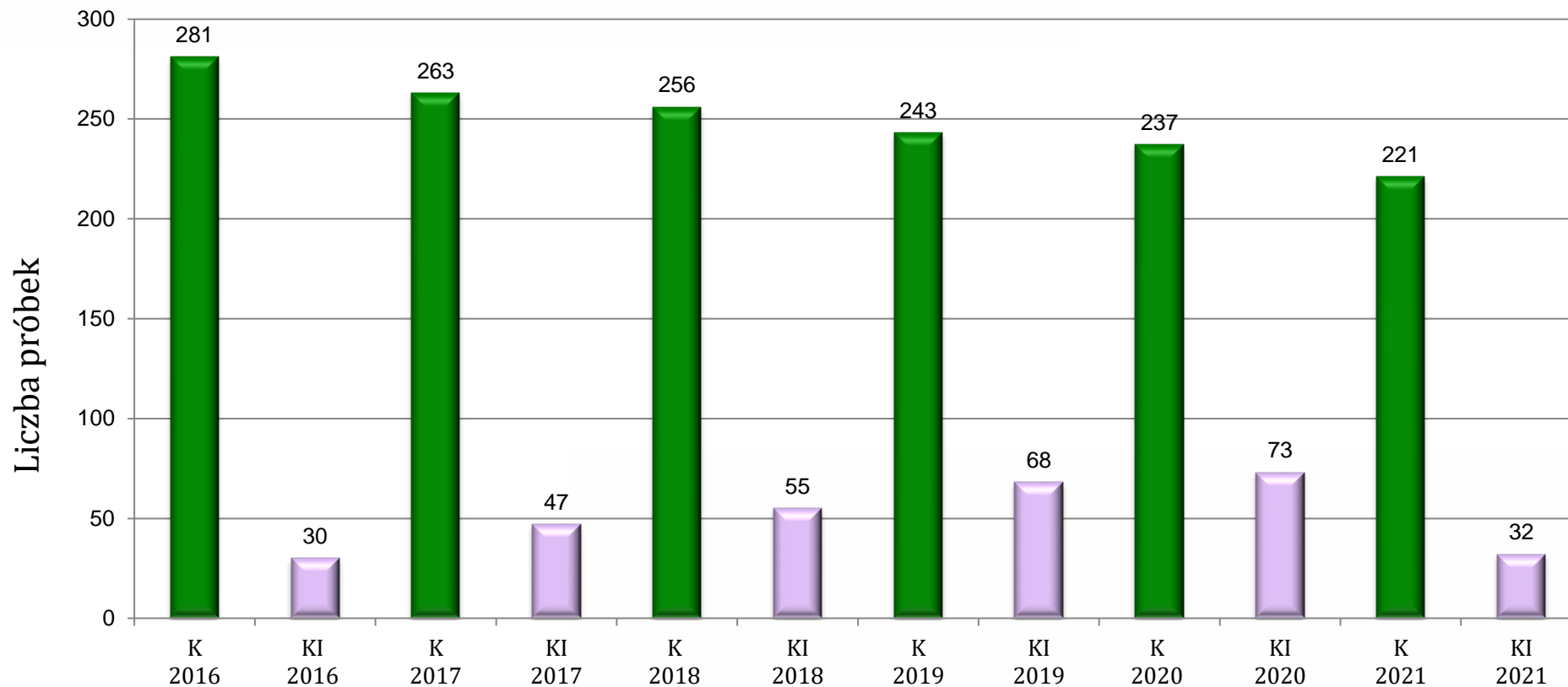
Copyright (c) IOR-PIB Oddział Sosnowice



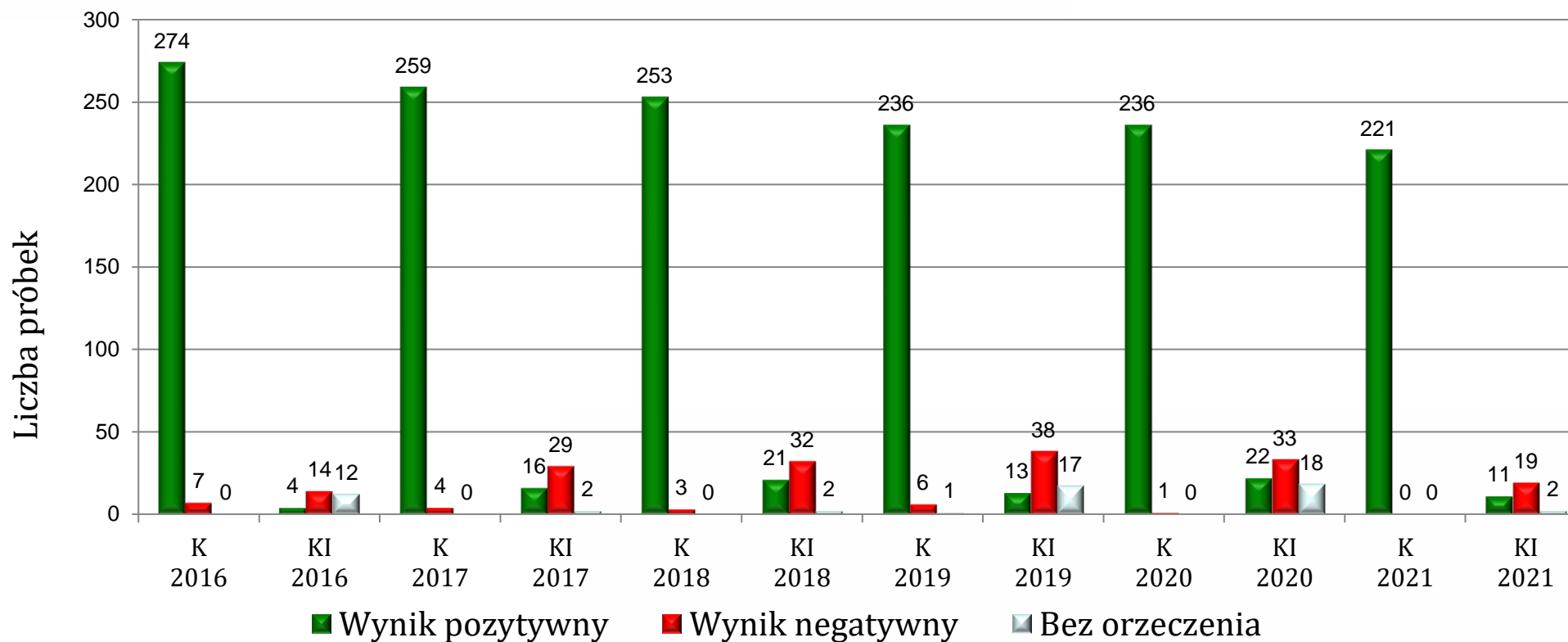
Pobór próbek z dużych opakowań



Liczba przebadanych próbek w latach 2016-2021 (do 15.11.2021)



Wyniki próbek w kontroli podstawowej i interwencyjnej w latach 2016-2021 (do 15.11.2021)



Urzędowa kontrola jakości środków ochrony roślin

Strategia analityczna, dla kontroli podstawowej oraz próbek przeterminowanych środków (gdy brak jest próbki referencyjnej)

obejmuje następujące etapy:

Ocena wyglądu.

Ocena tożsamości i zawartości substancji czynnej(-ych).

Badanie przesiewowe GC-MS

Badanie właściwości fizycznych, chemicznych i technicznych.

Ocena tożsamości składników obojętnych i ich zawartość.

Ocena tożsamości istotnych zanieczyszczeń i ich zawartość.

Strategia analityczna, gdy próbka środka, pochodzi z handlu równoległego lub w przypadku próbki interwencyjnej środka ochrony roślin podejrzanego (gdy w posiadaniu jest próbka referencyjna) obejmuje następujące etapy:

Ocena wyglądu.

Profilowanie odpowiednią techniką lub ich kombinacją: metodą GC-MS, HPLC, GC-FID, LC-MS.

Badanie właściwości fizycznych, chemicznych i technicznych.

Ocena tożsamości substancji czynnej i zawartości substancji czynnej(-ych).

Ocena tożsamości składników obojętnych i ich zawartość.

Ocena tożsamości istotnych zanieczyszczeń i ich zawartość.



Urzędowa kontrola jakości środków ochrony roślin

Laboratorium wykorzystuje do badań następujące metody:

- Metody własne (na podstawie wytycznych zawartych w SANCO/3030/99 rev.5 – Technical Active Substance and Plant protection products: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex (Section 4) of Regulation (EU) No 283/2013 and Annex (Section 5) of Regulation (EU) No 284/2013)
- Metody zawarte w przewodnikach CIPAC (Colaborative International Pesticides Analytical Council)
- Metody opisane w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. ustalającym metody badań zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) oparte na wytycznych OECD;
- Metody przedłożone przez posiadacza zezwolenia (producenta)

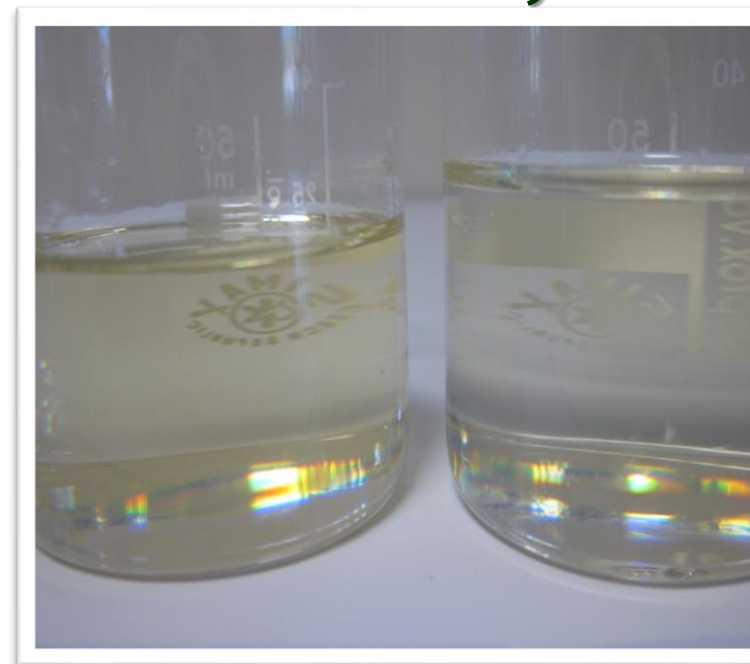


Nielegalne środki ochrony roślin

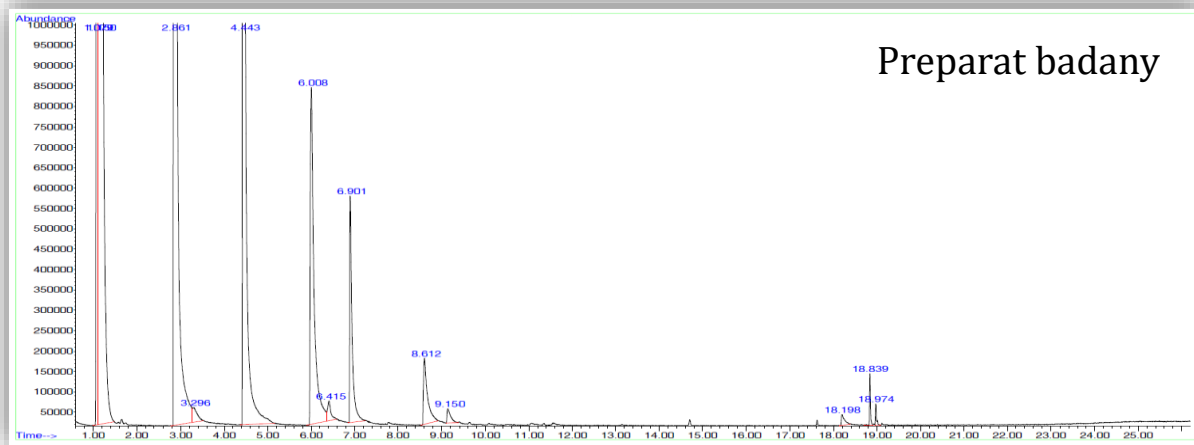
Kiedyś



Dzisiaj



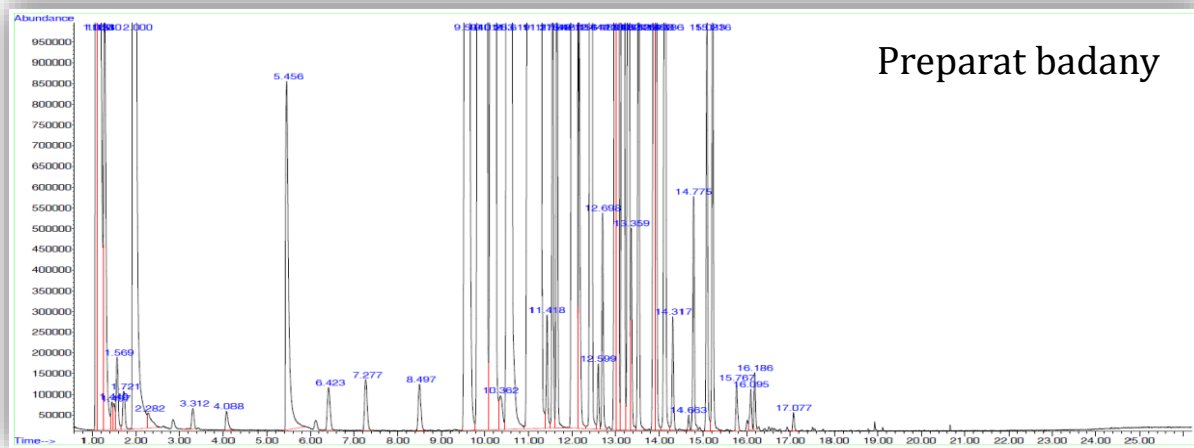
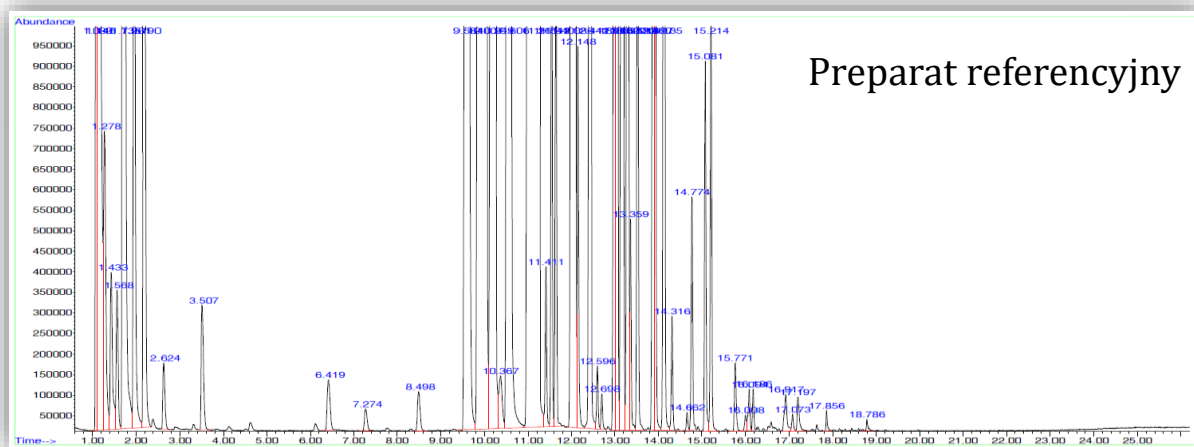
Weryfikacja oryginalności środków ochrony roślin



NEGATYWNA



Weryfikacja oryginalności środków ochrony roślin



WĄTPLIWA



Chemometria

Jest dziedziną nauki i techniki zajmującą się wydobywaniem użytecznej informacji z wielowymiarowych danych pomiarowych, wykorzystującą metody statystyki i matematyki.

Nowoczesne fizykochemiczne techniki pomiarowe dostarczają w krótkim czasie bardzo dużej liczby danych o badanym układzie i dlatego szczególne znaczenie ma komputeryzacja procesu pomiarowego oraz gromadzenia i przetwarzania danych.

Metody chemometryczne szeroko stosowane są w identyfikacji źródeł pochodzenia:

- alkoholu,
- narkotyków,
- paliw,
- leków,
- materiałów budowlanych,
- miodów.



Etapy realizacji zadania – faza A

- Wybór środków ochrony roślin narażonych na nieprawidłowości
- Pozyskanie próbek oryginalnych od producentów oraz próbek z rynku
- Oznaczenie wybranych składników formulacji i analiza profili chromatograficznych badanych preparatów
- Oznaczenie charakterystycznych dla danych formulacji parametrów fizykochemicznych
- Opracowanie i weryfikacja modeli identyfikacyjnych dla wybranych produktów
- Wybór 2 modeli identyfikacyjnych do weryfikacji oryginalności środków ochrony roślin



Pozyskanie preparatów do badań

Mospilan 20 SP

- 63 próbki oryginalne od producenta w tym 4 próbki podejrzane o fałszerstwo (archiwum producenta)
- 117 próbek zakupionych przez IOR-PIB
- Łącznie 360 opakowań jednostkowych
- Opakowania 1,25g – 1kg



Navigator 360 SL

- 41 próbek oryginalnych od producenta
- 74 próbki zakupione przez IOR-PIB
- Łącznie 360 opakowań jednostkowych
- Opakowania 500 ml – 5 l



Oznaczenie charakterystycznych parametrów fizykochemicznych

Badano najbardziej charakterystyczne a zarazem najistotniejsze parametry fizykochemiczne.*

Dla preparatu Mospilan 20 SP wykonano:

- trwałość piany dla wszystkich próbek po 1 minucie i po 12 minutach w 3 powtórzeniach – łącznie 1080 pomiarów
- czas zwilżania dla wszystkich próbek w 3 powtórzeniach – łącznie 540 pomiarów.
- stabilność roztworu wszystkich próbek w 3 powtórzeniach – łącznie 1080 pomiarów.
- pH 1% roztworu preparatu dla wszystkich próbek po 1 minucie 2 i 10 minutach w 3 powtórzeniach – łącznie 1620 pomiarów.

Dla preparatu Navigator 360 SL wykonano:

- trwałość piany dla wszystkich próbek po 1 minucie i po 12 minutach w 3 powtórzeniach - łącznie 690 pomiarów.
- gęstość dla wszystkich zgromadzonych próbek w 3 powtórzeniach – łącznie 345 pomiarów.
- stabilność rozcieńczenia dla wszystkich próbek w 3 powtórzeniach – łącznie 345 pomiarów.
- pH 1% roztworu preparatu dla wszystkich próbek w 3 powtórzeniach – łącznie 1035 pomiarów.
- lepkość dla wszystkich próbek w 3 powtórzeniach – łącznie 345 pomiarów.

RAZEM 7080 pomiarów

*Wybór na podstawie dokumentacji rejestracyjnych preparatów, zaleceń zamieszczonych przez Food and Agriculture Organization of the United Nations w Manual on development and use of FAO and WHO Specifications for Pesticides oraz wytycznych Komisji Europejskiej zawartych w dokumencie "Reference document illustrating best practices on analytical strategies and interpretation of results for the formulation analysis of plant protection products obtained during official market control".



Opracowanie i weryfikacja modelu identyfikacyjnego

W ostatnim etapie prac realizowanych w ramach fazy A projektu zebrano wszystkie otrzymane wyniki oznaczeń parametrów fizykochemicznych, w tym zawartości substancji czynnych, otrzymane sygnały chromatograficzne z zastosowaniem chromatografii cieczowej z detektorem z matrycą diodową oraz sygnały chromatograficzne otrzymane z zastosowaniem analizy fazy nadpowierzchniowej połączonej z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas.

Zebrane wyniki przekazano w ramach usługi eksperckiej do ekspertyzy w zakresie wyboru metod i dokonania analiz chemometrycznych w celu interpretacji wyników uzyskanych podczas przeprowadzonych badań jakości środków ochrony roślin.

Wyniki ekspertyzy pilotażowych badań pozwoliły określić możliwość i dalszy sposób postępowania w badaniach jakości środków ochrony roślin z zastosowaniem metod chemometrycznych.

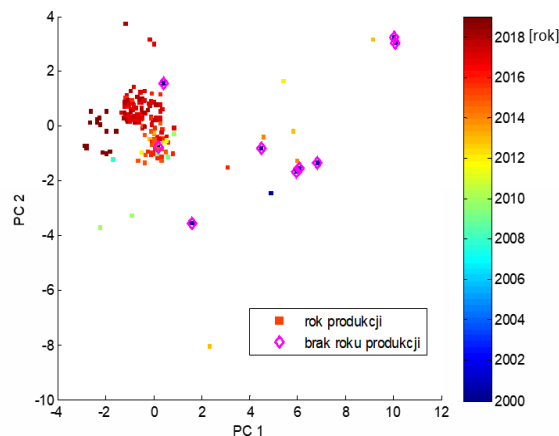
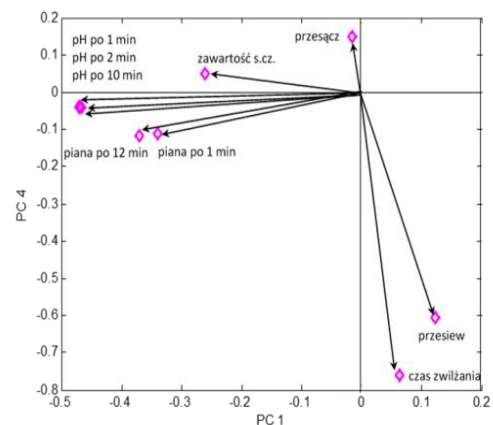
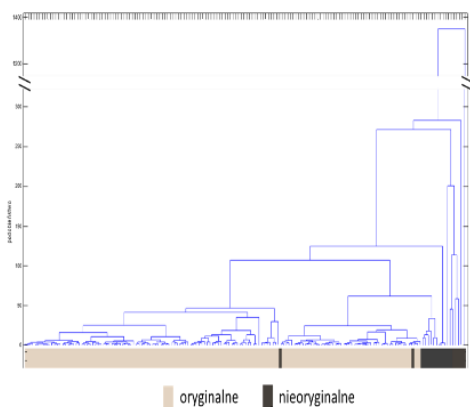


Opracowanie i weryfikacja modelu identyfikacyjnego

Zastosowanie metod uczenia bez nadzoru dla otrzymanych wyników pozwoliło na eksplorację struktury danych:

- identyfikację obiektów o odmiennej charakterystyce,
- ocenę wpływu poszczególnych parametrów w konstrukcję danych czynników,
- określenie występujących zależności.

Podczas interpretacji wyników można wykorzystać dodatkowe informacje, jak przynależność do jednej z określonych klas, rok produkcji czy wielkość opakowania. Takie postępowanie umożliwi wyciągnięcie wniosków na temat tendencji próbek do grupowania się względem wybranej cechy.



Przykłady otrzymanych wyników dla danych fizykochemicznych preparatu Mospilan 20 SP z zastosowaniem metod uczenia bez nadzoru:
a-analiza hierarchiczna,
b,c-analiza czynników głównych

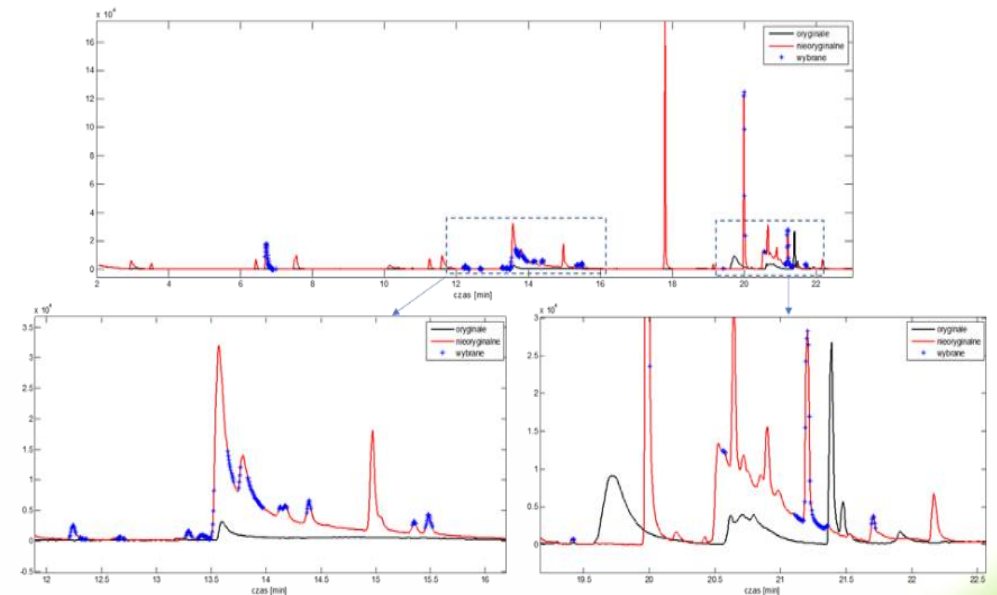


Opracowanie i weryfikacja modelu identyfikacyjnego

Zastosowanie metod uczenia z nadzorem dla otrzymanych wyników pozwoliło poprzez konstrukcję reguł logicznych na rozpoznanie próbek zaliczanych do grup – „oryginalne” i „nieoryginalne”. Jakość modelu dyskryminacyjnego PLS-DA oceniano na podstawie stopnia poprawnej dyskryminacji, czułości oraz specyficzności.

W przypadku uzyskania parametrów jakości modelu na poziomie wyższym niż 70% analiza danych została wzbogacona przy użyciu metody eliminacji zmiennych nieistotnych o wskazanie zmiennych, które mają największy wpływ na rozróżnienie próbek pomiędzy klasami „oryginalne” i „nieoryginalne”.

Uśrednione sygnały chromatograficzne zarejestrowane techniką HS-GC-MS dla próbek „oryginalnych” i „nieoryginalnych” preparatu Navigator 360 SL z zaznaczonymi fragmentami sygnałów wybranymi z pomocą techniki UVE-PLS-DA



Zastosowanie modeli identyfikacyjnych

Otrzymane w treści raportu wnioski i rekomendacje w zakresie wyboru metod i sposobu przeprowadzania analiz chemometrycznych w celu interpretacji wyników uzyskanych podczas badań jakości środków ochrony roślin pozwoliły na opracowanie dokumentacji wdrożeniowej w postaci dwóch konkretnych rozwiązań wspierających działania PIORiN.

Opracowane procedury zawierają opis działań jakie należy podjąć w celu wdrożenia innowacyjnego sposobu kontroli jakości środków ochrony roślin:

1. sposób wytypowania środków ochrony roślin do badań,
2. ilość niezbędnych próbek do badań,
3. wymagany stopnia zróżnicowania próbek do badań,
4. sposób pozyskiwania środków ochrony roślin,
5. sposób doboru oznaczanych parametrów fizykochemicznych,
6. sposób doboru rodzaju metod chemometrycznych jakie można zastosować w poszczególnych przypadkach.



Działania w fazie B

Wybór preparatu/preparatów do badania

Pozyskanie próbek do badań przez PIORiN oraz IOR-PIB

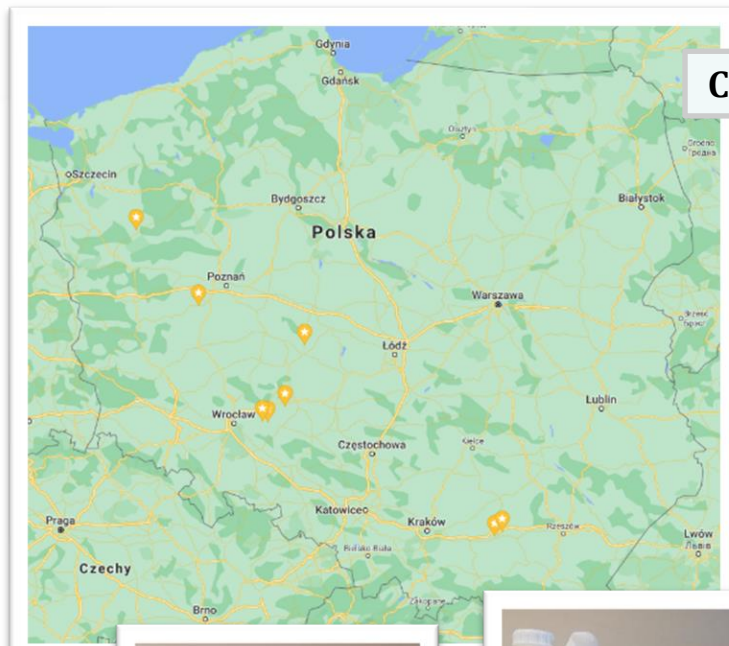
Przeprowadzenie walidacji metody oraz oznaczeń fizykochemicznych

Wybór i zastosowanie modelu identyfikacyjnego



Etapy realizacji zadania

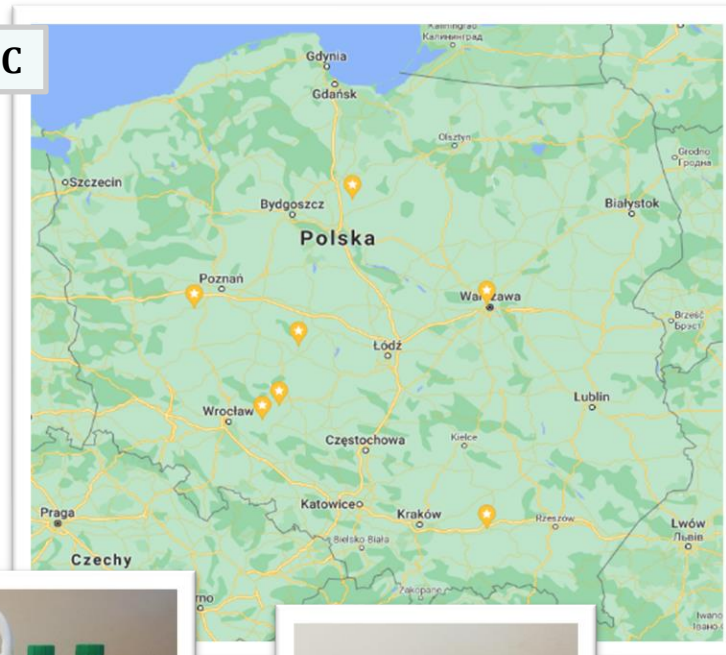
Wybór dwóch środków ochrony roślin szczególnie narażonych na nieprawidłowości związane z fałszerstwami



Coragen 200 SC

Moddus 250 EC

Rodzaj preparatu	Coragen 200 SC	Moddus 250 EC
oryginalny (referencyjny)	14	14
pochodzący z rynku (badany)	18	30



Oznaczenie charakterystycznych parametrów fizykochemicznych

Coragen 200 SC – 32 próbki

3 powtórzenia dla 6 parametrów fizykochemicznych = 567 oznaczeń

3 powtórzenia dla substancji czynnej i profilowania na HPLC = 96 oznaczeń

3 powtórzenia dla profilowania na HS-GC/MS = 96 oznaczeń

Sumarycznie: 759 oznaczeń

Moddus 250 EC – 44 próbki

3 powtórzenia dla 7 parametrów fizykochemicznych = 924 oznaczeń

3 powtórzenia dla substancji czynnej i profilowania na HPLC = 132 oznaczeń

3 powtórzenia dla profilowania na HS-GC/MS = 132 oznaczeń

Sumarycznie: 1188 oznaczeń

Razem Moddus 250EC i Coragen 200 SC: 1947 oznaczeń



Aktualne prace

Zastosowanie w Fazie B projektu Procedur opracowanych w Fazie A Projektu wykorzystujących metody chemometryczne w kontroli jakości środków ochrony roślin umożliwia ekstrakcję użytecznych informacji z wyników przeprowadzonych oznaczeń poprzez modelowanie i wizualizację struktury danych wieloparametrowych.

Opracowane podejście pozwoli to uzyskać odpowiedź na pytania:

- Które próbki są do siebie podobne w przestrzeni mierzonych parametrów?
- Które z mierzonych parametrów zawierają podobną informację o badanych próbkach (są zależne i które z parametrów mają największy wkład do obserwowanych podobieństw/różnic pomiędzy próbkami)?
- Która zmienna (np. parametr fizykochemiczny lub fragment profilu chromatograficznego) ma największy wkład, w stosunku którego następuje podział na preparaty oryginalne i zafałszowane?
- Z jakiego źródła pochodzą wprowadzane na rynek preparaty zafałszowane?



Wnioski

Uzyskanie odpowiedzi na powyższe pytania będzie miało bezpośredni wpływ na bardziej sprawną weryfikację autentyczności badanych próbek oraz możliwość ograniczenia ilości wykonywanych oznaczeń fizykochemicznych przekładając się bezpośrednio na szybkość procesu decyzyjnego.

Zastosowanie metod chemometrycznych w kontroli jakości środków ochrony roślin będzie wymagało oprócz przeprowadzenia oznaczenia charakterystycznych parametrów fizykochemicznych dla badanego środka ochrony roślin oraz uzyskanie „chemicznych odcisków palca” technikami instrumentalnymi skompletowania do badań minimum 30 próbek tego samego preparatu w tym:

- preparatów referencyjnych (posiadających różną datę produkcji, numery partii oraz gramaturę) -> wymagana współpraca
- preparatów testowych pochodzących z rynku z różnych terenów Polski w tym preparatów z handlu równoległego, dla których badany preparat w dokumentacji rejestracyjnej podany jest jako preparat referencyjny (uwzględniając różne wielkości opakowania, daty produkcji i numery partii) -> wymagana współpraca
- grupę preparatów nieoryginalnych -> wymagana współpraca



Dziękuję za uwagę

