



MINISTERSTWO
ROLNICTWA
I ROZWOJU WSI

InHort
INSTYTUT OGRODNICTWA



OCENA WYSTĘPOWANIA POZOSTAŁOŚCI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN W PRÓBACH PODŁOŻA PIECZARKOWEGO I OWOCNIKACH PIECZARKI

Autor opracowania:

dr inż. Joanna Szumigaj-Tarnowska

Zakład Uprawy i Nawożenia Roślin Ogrodniczych

Pracownia Uprawy Warzyw i Grzybów Jadalnych

Opracowanie przygotowane w Instytucie Ogrodnictwa – PIB
w ramach zadania celowego nr 7.2. „**Opracowanie technologii produkcji warzyw
i grzybów jadalnych w systemie ekologicznym**”

finansowanego przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi

Skierniewice, 2021 r.

Wykonawcy zadania:

dr inż. Joanna Szumigaj-Tarnowska

mgr Joanna Augustyniak

mgr inż. Zbigniew Uliński

dr Artur Miszczak

mgr inż. Katarzyna Zagibajło

mgr Krzysztof Rudziński

mgr inż. Jadwiga Czajkowska

inż. Katarzyna Kubik

inż. Małgorzata Mozga

Spis treści

1. Cel zadania	3
2. Zakres i metoda badań.....	3
3. Wyniki badań	6
5. Podsumowanie.....	11

1. Cel zadania

Celem zadania jest ocena występowania pozostałości środków ochrony roślin w podłożu pieczarkowym i owocnikach pieczarki z upraw ekologicznych. Celem zadania jest ocena prawidłowości stosowania środków ochrony roślin zgodnie z obowiązującymi przepisami oraz zapobieganie wprowadzeniu do obrotu żywności stwarzającej zagrożenia dla zdrowia konsumentów. Kontrola owocników pieczarki i podłoża pieczarkowych prowadzono pod kątem występowania składników aktywnych preparatów wykorzystywanych jako regulatory wzrostu zbóż. Podłoże pieczarkowe, do którego produkcji wykorzystywana jest słoma, może zawierać pozostałości substancji aktywnych takich jak chlorek chlormekwatu i chlorek mepikwatu. Dodatkowo podłoże pieczarkowe oraz owocniki pieczarki badano pod kątem występowania pozostałości prochlorazu-Mn, metrafenonu, tiofanatu metylowego oraz cyromazyny, tj. substancji wchodzących w skład środków ochrony roślin dopuszczonych do uprawy pieczarki, prowadzonej metodą konwencjonalną.

Badania mają na celu kontrolę prawidłowości stosowania środków ochrony roślin, zgodnie z obowiązującymi przepisami prawa:

- ustawa z dnia 8 marca 2013 o środkach ochrony roślin (Dz.U. poz. 455 z późn. zm.);
- ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz.U. z 2010 nr 136 poz. 914 z późn. zm.);
- rozporządzenie nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady „ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności”;
- rozporządzenie nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady „w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG”.

2. Zakres i metoda badań

Zakład Badania Bezpieczeństwa Żywności Instytutu Ogrodnictwa-PIB w Skierniewicach posiada certyfikat akredytacji laboratorium badawczego nr AB 757 nadany przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA), potwierdzający spełnienie wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Równocześnie Zakład wprowadził procedury kontroli jakości zgodne z dokumentem SANTE/11813/2017 „Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed” z dnia 01 stycznia 2018 r.

W celu potwierdzenia kompetencji w zakresie oznaczania pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego oraz zapewnienia kontroli jakości analiz Zakład prowadzi politykę systematycznego uczestnictwa w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych w ramach m.in. systemów:

- FV-20; European Commission’s Proficiency Test on Pesticide Residues in Fruit and Vegetables, CRL-MRM, University of Almeria, Spain;
- CF-12; CRL Cereals and Feedingstuff, National Food Institute, Danish Technical University/ CRL

We wszystkich badaniach biegłości ZBBŻ uzyskał satysfakcjonujące wyniki, co potwierdza wiarygodność akredytowanych metod analitycznych stosowanych w Zakładzie.

Zakład wykonał analizy jakościowe i ilościowe środków ochrony roślin wykorzystując opisaną poniżej aparaturę analityczną:

1. Dwa chromatografy gazowe Agilent z podwójnym detektorem masowym (GC/MS/MS) zastosowanie: analiza jakościowa i ilościowa pozostałości środków ochrony roślin metodą PN-EN 15662:2008
2. Chromatograf gazowy Agilent wyposażony w detektor FDP (czuły na siarkę) i μ ECD; zastosowanie: analiza ilościowa pozostałości fungicydów ditiokarbaminianowych oznacznych metodą PN-EN 12396-2:2002 + I-01/PN-EN 12396-2:2002
3. Chromatograf gazowy Agilent z detektorem masowym (GC/MS) zastosowanie: analiza ilościowa pozostałości fungicydów ditiokarbaminianowych oznacznych metodą PN-EN 12396-2:2002 + I-01/PN-EN 12396-2:2002
4. Dwa chromatografy cieczkowe Agilent z podwójnym detektorem masowym (LC/MS/MS); zastosowanie: analiza jakościowa i ilościowa pozostałości środków ochrony roślin metodą PN-EN 15662:2008

Metody badawcze użyte do oceny pozostałości środków ochrony roślin obejmowały:

1. Metodę PN-EN 15662:2008 – technika GC/MS-MS (metoda akredytowana w zakresie elastycznym – dopuszcza się aktualizację metody w ramach obiektu i badanej cechy ze zmianą zakresu badań). Metoda oparta na ekstrakcji pozostałości środków ochrony roślin z próbki acetonitrylem (QuEChERS) i ich analizie przy użyciu chromatografu gazowego wyposażonego w podwójny detektor masowy. Metoda pozwala na oznaczenie 280 substancji wyszczególnionych w Tabeli 1.
2. Metodę PN-EN 15662:2008 – technika LC-MS/MS (metoda akredytowana w zakresie elastycznym – dopuszcza się aktualizację metody w ramach obiektu i badanej cechy ze zmianą zakresu badań). Metoda oparta na ekstrakcji pozostałości środków ochrony roślin (m.in. prochloraz wraz z jego metabolitami, metrafenon, tiofanatu metylu, karbendazym) z próbki acetonitrylem (QuEChERS) i ich analizie przy użyciu chromatografu cieczkowego wyposażonego w podwójny detektor masowy). Metoda pozwala na oznaczenie 226 substancji wyszczególnionych w Tabeli 2.
3. Metoda „QuPPE”- Zestaw pojedynczych metod analitycznych QuPPE: „Quick Method for the Analysis of Residues of numerous Highly Polar Pesticides in Food of Plant Origin involving Simultaneous Extraction with acidified Methanol”. Jakościową i ilościową analizę pozostałości pestycydów wykonuje się przy użyciu systemu LC-MS/MS (Agilent 1200 Series HPLC System + 6460 Triple Quad LC-MS detector). Metodą tą oznaczano chlorek chlormekwatu i chlorek mepikwatu (GO = 0,005 mg/kg), cyromazynę (GO = 0,01 mg/kg), a także fosetyl GO - 0,01 mg/kg, kwas fosfonowy i jego sole GO - 0,1 mg/kg, fosetyl-Al (suma fosetylu, kwasu fosfonowego i jego soli wyrażona jako fosetyl), chlorany/nadchlorany GO - 0,01 mg/kg i jon bromkowy GO - 0,2 mg/kg.

Poniżej w tabelach przedstawiono oznaczane substancje wraz z ich dolnymi granicami oznaczalności (DGO).

Tabela 1. Wykaz analizowanych substancji i ich granic oznaczalności (GO - mg/kg) – **GC-MS/MS** – owoce, warzywa.

Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg
1.	Acetochlor	0,005	71.	Deltametryna	0,005	141.	Fluchloralina	0,005	211.	Oksyfluorofen	0,005
2.	Akrynaryna	0,005	72.	Demeton-S	0,005	142.	Flucytrynat	0,005	212.	Paklobutrazol	0,005
3.	Alachlor	0,005	73.	Desmetryna	0,005	143.	Fludioksonil	0,005	213.	Paration	0,005
4.	Aldryna	0,001	74.	Dialifos	0,005	144.	Flumetralina	0,005	214.	Paration metylu	0,005
5.	Alletryna	0,005	75.	Diazynon	0,005	145.	Flumioksazyne	0,01	215.	Pencykuron	0,005
6.	Ametryna	0,005	76.	Dichlobenil	0,005	146.	Fluorodifen	0,005	216.	Pendimetalina	0,005
7.	Aminokarb	0,005	77.	Dichlobutrazol	0,005	147.	Fluotrimazol	0,005	217.	Penflufen	0,01
8.	Antrachinon	0,005	78.	Dichlofention	0,005	148.	Flurtamon	0,01	218.	Penkonazol	0,005
9.	Atrazyna	0,005	79.	Dichlofluanid	0,005	149.	Flusilazol	0,005	219.	Pentachloroanilina	0,01
10.	Azokonazol	0,005	80.	Dichlorfos	0,005	150.	Flutriafol	0,005	220.	Pertmetryna	0,005
11.	Azynofos etylu	0,005	81.	3,5-Dichloroanilina	0,005	151.	Fluwalinat	0,005	221.	Pertan	0,005
12.	Azynofos metylu	0,005	82.	2,6-Dichlorobenzamid	0,01	152.	Folpet	0,005	222.	Petoksamid	0,01
13.	Azoksystrobina	0,005	83.	p,p-Dichlorobenzofenon	0,005	153.	Fonofos	0,005	223.	Pikoksystrobina	0,005
14.	Beflubutamid	0,005	84.	Dieldryna	0,001	154.	Forat	0,005	224.	Pikolinafen	0,005
15.	Benalaksyl	0,005	85.	Dietofenkarb	0,005	155.	- siarczan	0,01	225.	Piperofos	0,005
16.	Benfluralina	0,005	86.	Difenokonazol	0,005	156.	- sulfotenek	0,005	226.	Piperonylobutoksyd	0,005
17.	Benfurakarb	0,005	87.	Difenyloamina	0,005	157.	Formotion	0,005	227.	Piraklostrobina	0,005
18.	Bifenazat	0,005	88.	Dikloran	0,005	158.	Fosalon	0,005	228.	Pirazofos	0,005
19.	Bifenoks	0,005	89.	Dikofol	0,005	159.	Fosfamidon	0,005	229.	Pirochilon	0,005
20.	Bifentryna	0,005	90.	Dimetachlor	0,005	160.	Fosmet	0,005	230.	Pirydaben	0,005
21.	Bifenyl	0,005	91.	Dimetotat	0,005	161.	Ftalimid	0,005	231.	Pirymetanil	0,005
22.	Bitertanol	0,005	92.	Dimetomorf	0,005	162.	Furalaksyl	0,005	232.	Pirykofos etylu	0,01
23.	Boskalid	0,005	93.	Dimetylochlorotal	0,005	163.	Furatiokarb	0,005	233.	Pirykofos metylu	0,005
24.	Bromfenwinfos	0,005	94.	Dimoksystrobina	0,005	164.	Halfenproks	0,005	234.	Piryfikarb	0,005
25.	Bromocyklien	0,005	95.	Dinikonazol	0,005	165.	alfa-HCH	0,005	235.	Piryfikarb, desmetyl	0,005
26.	Bromofos etylu	0,005	96.	Dinitramina	0,01	166.	beta-HCH	0,005	236.	Piryproksyfen	0,005
27.	Bromofos metylu	0,005	97.	Dinobuton	0,01	167.	HCB	0,001	237.	Procymidon	0,005
28.	Bromopropylat	0,005	98.	Dioksabenzofos	0,005	168.	Heksakonazol	0,005	238.	Profam	0,005
29.	Bupirymat	0,005	99.	Dioksakarb	0,005	169.	Heptachlor	0,001	239.	Profenfos	0,005
30.	Buprofezyna	0,005	100.	Dioksation	0,005	170.	- trans-epoksyd	0,0025	240.	Profluralina	0,005
31.	Butachlor	0,005	101.	Disulfoton	0,001	171.	- cis-epoksyd	0,0025	241.	Prometon	0,005
32.	Butafenacyl	0,005	102.	Ditalimfos	0,005	172.	Heptenofos	0,005	242.	Prometryna	0,005
33.	Butylat	0,005	103.	DMST	0,005	173.	Imazail	0,005	243.	Propyzamid	0,005
34.	Chinalfos	0,005	104.	Dodemorf	0,005	174.	Iprodion	0,005	244.	Propachlor	0,005
35.	Chinoksyfen	0,005	105.	Edifenfos	0,005	175.	Iprobenfos	0,005	245.	Propargit	0,005
36.	Chinometionat	0,005	106.	alfa-Endosulfan	0,005	176.	Izofenfos etylu	0,005	246.	Propazyna	0,005
37.	Chlomazon	0,005	107.	beta-Endosulfan	0,005	177.	Izofenfos metylu	0,005	247.	Propetamfos	0,005
38.	Chlorbenzyd	0,005	108.	Endosulfan, siarczan	0,005	178.	Izokarbofos	0,005	248.	Propikonazol	0,005
39.	Chlordan	0,01	109.	Endryna	0,0025	179.	Jodofenfos	0,005	249.	Protiofos	0,005
40.	Chlorfenapyr	0,005	110.	EPN	0,005	180.	Kaptafol	0,005	250.	Protikonazol, destio	0,005
41.	Chlorfenson	0,005	111.	Epoksykonazol	0,005	181.	Kaptan	0,005	251.	Pyretryny	0,05
42.	Chlorfenwinfos	0,005	112.	Esfenwalerat	0,005	182.	Karbaryl	0,005	252.	Pyrifenoks	0,005
43.	Chlorobenzylat	0,005	113.	Etakonazol	0,005	183.	Karboksyna	0,005	253.	Resmetryna-cis	0,005
44.	Chlorobufam	0,005	114.	Etalfluralina	0,005	184.	Klodynafof propargil	0,005	254.	Spiromesifen	0,005
45.	Chloromefos	0,005	115.	Etion	0,005	185.	Krezoksym metylu	0,005	255.	Sulfotep	0,005
46.	Chloropiryfos	0,005	116.	Etiofenproks	0,005	186.	Krymidyna	0,005	256.	Symazyna	0,01
47.	Chloropiryfos metylu	0,005	117.	Etiofumezat	0,005	187.	Kumafos	0,005	257.	Tebufenpirad	0,005
48.	Chloroprofam	0,005	118.	Etoksychina	0,005	188.	Kwintozen	0,005	258.	Tebukonazol	0,005
49.	Chloropropylat	0,005	119.	Etoprofos	0,005	189.	Lindan	0,005	259.	Technazen	0,005
50.	Chlorotalonil	0,005	120.	Etrimfos	0,005	190.	Malaokson	0,005	260.	Teflutryna	0,005
51.	Chloriofos	0,005	121.	Fenamifos	0,005	191.	Malation	0,005	261.	Terbacyl	0,005
52.	Chlorion	0,005	122.	Fenarymol	0,005	192.	Mekarbam	0,005	262.	Terbufos	0,001
53.	Cyflutryna	0,005	123.	Fenazachina	0,005	193.	Mepanipiryrim	0,005	263.	Terbutryna	0,005
54.	gamma-Cyhalotryna	0,005	124.	Fenbukonazol	0,005	194.	Mepronil	0,005	264.	Tetrachlorwinfos	0,005
55.	lambda-Cyhalotryna	0,005	125.	Fenchlorofos	0,005	195.	Metakrifos	0,005	265.	Tetradifon	0,005
56.	Cyjanazyne	0,005	126.	Fenheksamid	0,005	196.	Metalaksyl	0,005	266.	Tetrahydroftalimid	0,005
57.	Cyjanofenfos	0,005	127.	Fenitroton	0,005	197.	Metazachlor	0,005	267.	Tetrakonazol	0,005
58.	Cyjanofos	0,005	128.	Fenoksykarb	0,005	198.	Metkonazol	0,005	268.	Tetrametryna	0,005
59.	Cykloat	0,005	129.	Fenpropatryna	0,005	199.	Metoksychlor	0,005	269.	Tetrasul	0,005
60.	Cypermetryna	0,005	130.	Fenpropidyna	0,005	200.	Metolachlor	0,005	270.	Tiobenkarb	0,01
61.	Cyprazyna	0,01	131.	Fenpropimorf	0,005	201.	Metrybuzyna	0,005	271.	Tolilfluanid	0,005
62.	Cyprodynil	0,005	132.	Fenpyrazamina	0,01	202.	Metydation	0,005	272.	Tolklofos metylu	0,005
63.	Cyprokonazol	0,005	133.	Fention	0,005	203.	Mewinofos	0,005	273.	Triadimefon	0,005
64.	DDD-o,p	0,005	134.	Fentotat	0,005	204.	Myklobutanil	0,005	274.	Triadimenol	0,005
65.	DDD-p,p	0,005	135.	Fenwalerat	0,005	205.	Nitalin	0,005	275.	Trialat	0,005
66.	DDE-o,p	0,005	136.	o-Fenylfenol	0,005	206.	Nitrapiryne	0,005	276.	Triazofos	0,005
67.	DDE-p,p	0,005	137.	Fipronil	0,001	207.	Nitrofen	0,005	277.	Trifloksystrobina	0,005
68.	DDM	0,005	138.	- desulfinyl	0,0025	208.	Nitrotal izopropylu	0,001	278.	Trifluralina	0,005
69.	DDT-o,p	0,005	139.	- sulfon	0,0025	209.	Nuarymol	0,005	279.	Trifluralina	0,005
70.	DDT-p,p	0,005	140.	Fluchinkonazol	0,005	210.	Oksadiksyd	0,005	280.	Winklozolina	0,005

Tabela 2. Wykaz analizowanych substancji i ich granic oznaczalności (GO - mg/kg) – LC-MS/MS – owoce, warzywa.

Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg
1.	Abamektyna	0,01	58.	Etametsulfuron metylu	0,005	115.	Izoproturon	0,005	171.	Prochloraz	0,005
2.	Acefat	0,01	59.	Etiofenkarb	0,01	116.	Izopirazam	0,005	172.	- BTS 44595	0,01
3.	Acetamipryd	0,005	60.	Etoksazol	0,005	117.	Jodosulfuron metylu	0,01	173.	- BTS 44596	0,01
4.	Aklonifen	0,01	61.	Etrymol	0,01	118.	Kadusafos	0,0025	174.	Prokwinazyd	0,005
5.	Aldikarb	0,01	62.	Famoksadon	0,01	119.	Karbaryl	0,005	175.	Propachizafop	0,005
6.	- sulfon	0,01	63.	Fenamidon	0,005	120.	Karbendazym	0,005	176.	Propamokarb	0,005
7.	- sulfotlenek	0,01	64.	Fenamifos	0,005	121.	Karbetamid	0,01	177.	Propoksur	0,01
8.	Ametoktradyna	0,005	65.	- sulfon	0,005	122.	Karbofuran	0,005	178.	Propoksykarbazon	0,01
9.	Amidosulfuron	0,005	66.	- sulfotlenek	0,005	123.	Karbofuran 3-hydroksy	0,005	179.	Prosulfokarb	0,005
10.	Amisulbrom	0,01	67.	Fenbukonazol	0,005	124.	Karbofuran 3-keto	0,01	180.	Prosulfuron	0,005
11.	Azadyrachtyna	0,01	68.	Fenfuram	0,01	125.	Karfentrazon etylu	0,01	181.	Pymetrozyna	0,02
12.	Azoksystrubina	0,005	69.	Fenheksamid	0,01	126.	Lenacyl	0,01	182.	Pyridafol	0,01
13.	Azyprotryna	0,01	70.	Fenmedifam	0,01	127.	Linuron	0,005	183.	Pyrifenoks	0,01
14.	Beflubutamid	0,01	71.	Fenobukarb	0,01	128.	Lufenuron	0,01	184.	Pyroksulam	0,005
15.	Bendiokarb	0,01	72.	Fenoksaprop-p-etylu	0,005	129.	Malaokson	0,005	185.	Rimsulfuron	0,01
16.	Bentiawalikarb izopropylu	0,01	73.	Fenpiroksymat	0,005	130.	Malation	0,01	186.	Rotenon	0,01
17.	Benzowindyflupyr	0,005	74.	Fenpropidyna	0,01	131.	Mandipropamid	0,005	187.	Saflufenacyl	0,005
18.	Biksafen	0,01	75.	Fenpropimorf	0,005	132.	Metaflumizol	0,01	188.	Siltiofam	0,005
19.	Boskalid	0,005	76.	Fensulfotion	0,0025	133.	Metalakosyl	0,005	189.	Spinetoram	0,01
20.	Bromacyl	0,01	77.	- okson	0,0025	134.	Metamidofos	0,01	190.	Spinosad	0,005
21.	Bromokonazol	0,01	78.	- sulfon	0,0025	135.	Metamitron	0,01	191.	Spirodiklofen	0,005
22.	Chinchlorak	0,01	79.	- sulfonokson	0,0025	136.	Metiokarb	0,005	192.	Spirosamina	0,005
23.	Chinoklamina	0,01	80.	Fention	0,01	137.	- sulfon	0,01	193.	Spirotetramat	0,005
24.	Chizalofop etylu	0,005	81.	- sulfotlenek	0,01	138.	- sulfotlenek	0,005	194.	- Enol	0,005
25.	Chlofentezyna	0,005	82.	Fentoat	0,005	139.	Metobromuron	0,01	195.	- Enol-glukozyd	0,005
26.	Chlorantraniliprol	0,005	83.	Flonikamid	0,005	140.	Metoksuron	0,01	196.	- Ketohydroksy	0,005
27.	Chloridazon	0,005	84.	Florasulam	0,01	141.	Metoksyfenozyd	0,005	197.	- Monohydroksy	0,005
28.	Chloropiryfos	0,01	85.	Flufenacet	0,005	142.	Metolachlor-S	0,005	198.	Sulfosafloor	0,01
29.	Chlorosulfuron	0,005	86.	Flufenoksuron	0,005	143.	Metomyl	0,01	199.	Sulfometuron metylu	0,005
30.	Chlorotoluron	0,005	87.	Fluksapyroksad	0,01	144.	Metoprotryna	0,01	200.	Sulfosulfuron	0,01
31.	Chlotianidyna	0,01	88.	Fluoksastrobina	0,005	145.	Metosulam	0,01	201.	Tebufenozyd	0,005
32.	Chromafenozyd	0,01	89.	Fluopikolid	0,005	146.	Metrafenon	0,005	202.	Tebufenpyrad	0,005
33.	Cyflufenamid	0,005	90.	Fluopyram	0,005	147.	Metsulfuron metylu	0,005	203.	Tebukonazol	0,01
34.	Cyflumetofen	0,005	91.	Flupyradifuron	0,01	148.	Monokrotofos	0,005	204.	Teflubenzuron	0,01
35.	Cyjanotraniliprol	0,01	92.	Flurochloridon	0,01	149.	Monuron	0,01	205.	Tepraloksydym	0,01
36.	Cyjazofamid	0,005	93.	Flutolanil	0,005	150.	Napropamid	0,005	206.	Terbufos	0,01
37.	Cykloksydym	0,01	94.	Flutriafol	0,01	151.	Nikosulfuron	0,005	207.	- sulfon	0,01
38.	Cymiazol	0,01	95.	Foksym	0,01	152.	Nitenpyram	0,01	208.	- sulfotlenek	0,005
39.	Cymoksanil	0,005	96.	Foramsulfuron	0,005	153.	Nowaluron	0,005	209.	Terbutylazyna	0,005
40.	Cyprokonazol	0,01	97.	Formetanat	0,01	154.	Oksadiksyd	0,005	210.	Tiabendazol	0,005
41.	DEET	0,01	98.	Fosmet	0,005	155.	Oksamyl	0,005	211.	Tiachlopyrd	0,005
42.	Demeton-S metylu	0,0025	99.	Fosmet okson	0,01	156.	Oksykarboksyna	0,01	212.	Tiametoksam	0,005
43.	- sulfon	0,0025	100.	Fostiazat	0,01	157.	Ometoat	0,0025	213.	Tienkarbazon metylu	0,005
44.	- sulfotlenek	0,0025	101.	Fuberidazol	0,005	158.	Paraokson metylu	0,005	214.	Tifensulfuron metylu	0,01
45.	Desmedifam	0,01	102.	Heksafalumuron	0,005	159.	Paration	0,01	215.	Tiodikarb	0,005
46.	Dietofenkarb	0,005	103.	Heksytiazoks	0,005	160.	Paration metylu	0,01	216.	Tiofanat metylu	0,005
47.	Diflubenzuron	0,005	104.	Imazalil	0,01	161.	Pencykuron	0,005	217.	Tiometon	0,01
48.	Diflufenikan	0,01	105.	Imazapik	0,01	162.	Pendimetalina	0,005	218.	Topramezon	0,01
49.	Dikrotofos	0,01	106.	Imidachlopyrd	0,01	163.	Penflufen	0,01	219.	Tralkodyksym	0,01
50.	Dimetenamid	0,005	107.	Indoksakarb	0,005	164.	Pentiopirad	0,01	220.	Trichlorfon	0,01
51.	Dimetoat	0,005	108.	Ipkonazol	0,01	165.	Petoksamid	0,01	221.	Tricyklazol	0,01
52.	Disulfoton, sulfon	0,005	109.	Iprowalikarb	0,005	166.	Pinoksadon	0,005	222.	Tridemorf	0,01
53.	Disulfoton, sulfotlenek	0,005	110.	Izoksaben	0,01	167.	Piperonylobutoksyd	0,01	223.	Triflumuron	0,01
54.	Diuron	0,01	111.	Izoksafutol	0,005	168.	Pirochilon	0,01	224.	Triflusaluron metylu	0,01
55.	DMF Amitraz	0,005	112.	Izoksation	0,005	169.	Pirydaben	0,005	225.	Tritikonazol	0,01
56.	DMPF Amitraz	0,005	113.	Izoprokarb	0,01	170.	Piryproksyfen	0,01	226.	Zoksamid	0,005
57.	Emame	0,01	114.	Izoprotiolan	0,01						

3. Wyniki badań

W roku 2021 przebadano 26 prób podłoża pieczarkowego, w tym 15 prób podłoża ekologicznego oraz 53 próby owocników, w tym 23 próby pochodzące z upraw ekologicznych. W ramach zadania oceniano również próby podłoża przygotowywanego konwencjonalnie oraz owocniki z upraw konwencjonalnych, w celu porównania obu upraw i oceny pozostałości środków ochrony roślin. Z tego względu, że w Polsce pieczarkowe podłoże ekologiczne jest produkowane przez jeden zakład w cyklu dwutygodniowym, pozyskanie wielu próbek nie było niemożliwe. Istnieją natomiast zakłady pieczarkarskie, które mimo, że nie wykorzystują do upraw podłoża ekologicznego (ze względu na trudność jego pozyskania) uprawiają pieczarkę bez środków ochrony roślin. W ramach zadania badano zatem owocniki z pieczarkarni (jako próby porównawcze dla upraw ekologicznych

z odpowiednim certyfikatem), które nie stosowały podłoża ekologicznego, ale do uprawy nie wykorzystywały środków ochrony roślin bądź stosowały je w ograniczonym zakresie.

Spośród 15 prób podłoża ekologicznego, w 9 próbach podłoża (60% prób) nie stwierdzono żadnych pozostałości środków ochrony roślin, natomiast w 6 próbach (40%) wykryto obecność środków ochrony roślin. W dwóch próbach był to chlorek chlormekwatu, na poziomie 0,007-0,012 mg/kg, wynikający ze stosowania regulatorów wzrostu w uprawie zbóż, zaś w 5 próbach wykryto obecność fungicydów, stosowanych w ochronie zbóż przed chorobami grzybowymi. W dwóch próbach wykryto pozostałości chloranów, mogące wynikać ze stosowania środków dezynfekcyjnych w zakładach produkujących podłoże pieczarkowe (tabela 3).

Fungicydy, które zostały wykryte to m.in. fluksapyroksad (13,3% prób), ftalimid (13,3% prób) i folpet (13,3% prób), w pojedynczych próbach został wykryty tebukonazol, tetrakonazol i jon bromkowy. Chlorek mepikwatu nie został wykryty w żadnej próbie.

Tabela 3. Obecność środków ochrony roślin w próbach podłoża ekologicznego.

Nr próby podłoża ekologicznego	Wykrywany środek ochrony roślin												
	Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15													
33													
38									x	x			
48				x	x		x	x					
49				x			x						
50													
51													
56	x								x	x			
59	x												
62													
66						x							
75													
76													
77													
78													

* numery odpowiadają następującym substancjom chemicznym

1. Azoksystrobina
2. Fluksapyroksad
3. Tebukonazol
4. Tetrakonazol
5. Chloran
6. Jon bromkowy
7. Ftalimid
8. Folpet
9. Triadimenol
10. Epoksykonazol
11. Propikonazol

W każdej z 11 prób podłoża konwencjonalnego wykrywano pozostałości środków ochrony roślin, a poszczególne środki chemiczne w badanych próbkach były wykrywane z różną częstotliwością (wykres 1). W większości prób (90,9%) obecny był chlorek mepikwatu (regulator wzrostu zbóż), natomiast chlorek chlormekwatu wykryto w 3 próbach, tj. 27,3%

prób. Tylko w jednej próbie (nr 43) nie wykryto tych substancji chemicznych, tj. chlorku chlormekwatu i chlorku mepikwatu, ale obecne były fungicydy grzybowe stosowane w ochronie zbóż. W jednej próbie podłoża wykryto pozostałości chloranu (tabela 4).

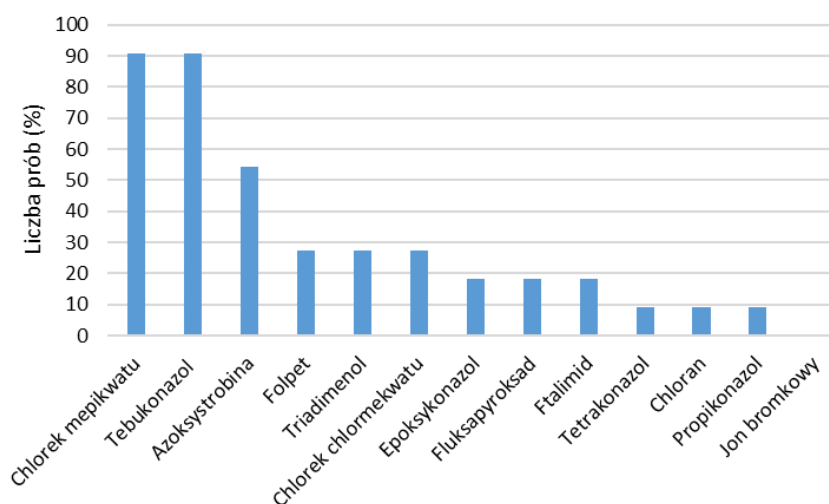
W badanych próbach podłoża spośród fungicydów najczęściej wykrywany był tebukonazol, tj. w 90,9% prób, a także azoksystrobina wykryta w 45,4% prób, następnie folpet i triadimenol w 27,2% (wykres 1).

Należy zwrócić uwagę, że triadimenol, epoksykonazol i propikonazol nie mają obecnie zezwolenia do stosowania na obszarze UE. Triadimenol posiadał zezwolenie do 31.08.2019, epoksykonazol do 30.04.2020, a propikonazol do 19.12.2018. Substancje te znajdowały się w preparatach służących m.in. do zwalczania chorób grzybowych w uprawach zbóż.

Tabela 4. Obecność środków ochrony roślin w próbach podłoża konwencjonalnego, tj. ze słomy pochodzącej w upraw konwencjonalnych.

Nr próby podłoża konwencjonalnego	Środek ochrony roślin												
	Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8		x											
13	x	x	x		x				x	x	x		
14		x	x		x					x	x		
20		x			x							x	
34		x		x	x							x	
42	x	x	x		x								
43			x	x	x	x							
47		x			x								
57	x	x			x				x	x			
60	x	x	x		x		x				x		x
63		x			x								

* numery odpowiadają następującym substancjom chemicznym, tak jak w tabeli 3



Wykres 1. Częstotliwość występowania środków ochrony roślin w próbach podłoża konwencjonalnego.

Badania pozostałości środków ochrony roślin prowadzono w owocnikach z upraw ekologicznych (23 próby) oraz dla porównania w owocnikach z upraw prowadzonych metodą konwencjonalną (30 prób).

W 60,9% prób owocników z upraw ekologicznych nie wykryto żadnych pozostałości środków ochrony roślin, natomiast w pozostałych 39,1% wykrywano obecność najczęściej chlorku mepikwatu, chlorku chlormekwatu, a także chloranów. W jednej próbie owocników wykryto pozostałość obydwu regulatorów wzrostu dla zbóż oraz fungicydów używanych w ochronie upraw pieczarki (tabela 5 i tabela 6). Wykryte pozostałości w próbach owocników z upraw ekologicznych nie przekraczały dopuszczalnych norm (Tabela 6). Najwyższa dopuszczalna pozostałość (NDP) chlorku chlormekwatu dla pieczarki wynosi 0,9 mg/kl, a dla chlorku mepikwatu 0,09 mg/kg.

Tabela 5. Wykryte pozostałości środków ochrony roślin w próbach owocników z upraw ekologicznych.

Numer próby	Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	Prochloraz	Metrafenon	Cyromazyna	Chloran
4	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
9	-	x	-	-	-	-
17	-	x	-	-	-	-
22	x	x	x	x	x	-
23	-	x	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-
39	-	-	-	-	-	-
45	x	-	-	-	-	-
46	-	-	-	-	-	x
52	-	-	-	-	-	-
55	-	-	-	-	-	-
58	x	x	-	-	-	-
61	-	-	-	-	-	-
65	-	x	-	-	-	x
69	-	-	-	-	-	x
70	-	-	-	-	-	-
71	-	-	-	-	-	-
73	x	-	-	-	-	-
74	-	-	-	-	-	-

Tabela 6. Częstotliwość wykrywania środków ochrony roślin w próbach owocników z upraw ekologicznych.

Substancja czynna	Liczba prób	Próby zawierające pozostałości	
		Liczba	%
Chlorek mepikwatu	23	6	26,1
Chlorek chlormekwatu	23	4	17,4
Chloran	23	3	13,0
Metrafenon	23	1	4,3
Cyromazyna	23	1	4,3
Prochloraz-Mn	23	1	4,3

Tabela 7. Wyniki pozostałości środków ochrony roślin w owocnikach pieczarki z upraw ekologicznych.

Substancja czynna	Poziom pozostałości w próbce (mk/kg)	Zakres norm i ocena	
		NDP (mg/kg)	Wynik Zgodny / niezgodny
Chlorek mepikwatu	0,005 – 0,012	0,09	zgodny
Chlorek chlormekwatu	0,006 – 0,009	0,9	zgodny
Chloran	0,020 – 0,052	0,7	zgodny
Metrafenon	0,022 ± 0,011	0,5	zgodny
Cyromazyna	0,75 ± 0,38	10	zgodny
Prochloraz-Mn	0,038 ± 0,019	3,0	zgodny

1)- Najwyższy Dopuszczalny Poziom, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.02.2005 z późn. zm.

2) - Zasada podejmowania decyzji przy stwierdzeniu zgodności/niezgodności, wg. dokumentu SANTE/12682/2019.

Wynik zgodny z wymaganiami, jeśli $x - U \leq \text{NDP}$; wynik niezgodny z wymaganiami, jeśli $x - U > \text{NDP}$;

W 30 próbach podłoża z upraw konwencjonalnych, tylko w jednej próbce nie stwierdzono pozostałości środków ochrony roślin, pochodzących ze słomy, w pozostałych zaś wykrywano obecności chlorku chlormekwatu i/lub chlorku mepikwatu. Poza tym pozostałości fungicydów wykryto w 13 próbach, zaś w trzech innych pozostałości chloranu (tabela 8).

Najczęściej, w 86,7% prób, obecne były pozostałości chlorku mepikwatu, a w 33,3% pozostałości chlorku chlormekwatu. W 33% prób stwierdzono obecność prochlorazu-Mn, natomiast cyromazyna i metrafenon wykryto w 13,3% prób (tabela 9). Poziom wykrywanych środków ochrony roślin nie przekraczał dopuszczalnych wartości dla pieczarki (tabela 10).

Tabela 8. Wykryte pozostałości środków ochrony roślin w próbach owocników z upraw konwencjonalnych.

Numer próby	Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	Prochloraz	Metrafenon	Cyromazyna	Chloran
1	-	x	-	x	-	-
2	-	x	-	x	-	-
3	-	x	x	-	-	-
5	-	x	-	-	-	-
7	-	x	-	-	-	-
10	-	x	x	-	-	-
11	x	x	x	-	-	-
12	x	-	x	-	-	-
16	-	x	x	x	-	-
18	x	x	-	+	-	-
19	x	x	-	+	-	-
21	x	x	-	+	-	-
24	-	x	-	-	-	-
27	-	x	-	-	x	-
28	-	x	-	-	-	-
30	x	x	-	x	x	-
31	-	x	-	-	x	-
32	-	x	-	-	-	-
35	-	x	-	-	-	-
36	x	-	x	-	x	-
40	-	x	-	-	-	-
41	-	x	x	-	+	-
44	-	x	x	-	+	-
53	-	-	-	-	-	x
54	x	x	-	+	-	x
64	x	x	-	-	-	x
68	-	x	x	-	-	-
72	x	-	-	-	-	-
79	-	x	x	-	-	-

Tabela 9. Częstotliwość wykrywania środków ochrony roślin w próbach owocników z upraw konwencjonalnych.

Substancja czynna	Liczba prób	Próby zawierające pozostałości	
		Liczba	%
Chlorek mepikwatu	30	26	86,7
Chlorek chlormekwatu	30	10	33,3
Prochloraz-Mn	30	10	33,3
Cyromazyna	30	4	13,3
Metrafenon	30	4	13,3
Chloran	30	3	10,0

Tabela 10. Wyniki poziomu pozostałości środków ochrony roślin wykrywanych w owocnikach pieczarki z upraw konwencjonalnych.

Substancja czynna	Poziom pozostałości w próbce (mk/kg)	Zakres norm i ocena	
		NDP (mg/kg)	Wynik Zgodny / niezgodny
Chlorek mepikwatu	0,005 – 0,039	0,09	zgodny
Chlorek chlormekwatu	0,005 – 0,016	0,9	zgodny
Prochloraz-Mn	0,008 – 0,055	3,0	zgodny
Metrafenon	0,008 – 0,020	0,5	zgodny
Cyromazyna	0,21 – 1,47	10	zgodny
Chloran	0,026 – 0,55	0,7	zgodny

1)- Najwyższy Dopuszczalny Poziom, zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23.02.2005 z późn. zm.

2) - Zasada podejmowania decyzji przy stwierdzeniu zgodności/niezgodności, wg. dokumentu SANTE/12682/2019.

Wynik zgodny z wymaganiami, jeśli $x - U \leq \text{NDP}$; wynik niezgodny z wymaganiami, jeśli $x - U > \text{NDP}$;

4. Podsumowanie

1. W 2021 r. badania pozostałości środków ochrony roślin objęły 26 prób podłoża pieczarkowego, w tym 15 prób podłoża ekologicznego oraz 53 próby owocników pieczarki, w tym 23 próby pochodzące z upraw ekologicznych.
2. Spośród 15 prób podłoża ekologicznego, w 9 próbach podłoża (60% prób) nie stwierdzono żadnych pozostałości środków ochrony roślin, natomiast w 6 próbach (40%) wykryto obecność środków ochrony roślin.
3. W dwóch próbach podłoża ekologicznego wykryto chlorek chlormekwatu, wynikający ze stosowania regulatorów wzrostu w uprawie zbóż, natomiast chlorek mepikwatu nie został wykryty w żadnej próbce.
4. W 5 próbach podłoża ekologicznego wykryto fungicydy stosowane w ochronie zbóż i były to fluksapyroksad, ftalimid i folpet, które są stosowane jako środki grzybobójcze w ochronie zbóż.
5. Podłoże do upraw konwencjonalnych zawierało pozostałości chlorku mepikwatu (90,9% prób) oraz chlorku chlormekwatu (27,3% prób). W jednej próbce nie wykryto pozostałości regulatorów wzrostu zbóż.
6. W próbach podłoża konwencjonalnego wykrywano fungicydy stosowane w ochronie zbóż, a najczęściej wykrywany był tebukonazol, tj. w 90,9% prób, a także azoksytrobina wykryta w 45,4% prób, następnie folpet i triadimenol w 27,2%.

7. Spośród 23 prób owocników z upraw ekologicznych w 7 wykryto pozostałości chlorku mepikwatu, a w 3 – chlorku chlormekwatu. W jednej próbie owocników wykryto pozostałość obydwu regulatorów wzrostu zbóż oraz fungicydów używanych w ochronie upraw pieczarki.
8. W 30 próbach podłoża z upraw konwencjonalnych, tylko w jednej próbie nie stwierdzono pozostałości środków ochrony roślin, pochodzących ze słomy, w pozostałych zaś wykrywano obecność chlorku chlormekwatu i/lub chlorku mepikwatu. Poza tym pozostałości fungicydów wykryto w 13 próbach, zaś w trzech innych pozostałości chloranu.
9. W owocnikach z upraw konwencjonalnych najczęściej, bo w 86,7% prób, obecne były pozostałości chlorku mepikwatu, a w 33,3% pozostałości chlorku chlormekwatu. W 30% prób stwierdzono obecność prochlorazu-Mn, natomiast cyromazyna i metrafenon były wykrywane w 13,3% prób.
10. Poziom wykrywanych środków ochrony roślin w owocnikach pieczarki nie przekraczał dopuszczalnych wartości.