



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

Autor opracowania:

dr inż. Joanna Szumigaj-Tarnowska

Opracowanie przygotowane w ramach zadania celowego nr 7.2:

„Opracowanie technologii produkcji warzyw i grzybów jadalnych w systemie ekologicznym”

finansowanego przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi

Wykonawcy zadania: 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

Skierniewice 2022

Spis treści

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

1. Cel zadania

Celem zadania była ocena występowania pozostałości środków ochrony roślin w podłożu pieczarkowym i owocnikach pieczarki z upraw ekologicznych. Kontrolę 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 m.in. prochlorazu, metrafenonu 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 oraz zapobieganie wprowadzeniu do obrotu żywności stwarzającej zagrożenia dla zdrowia konsumentów.

Przepisy prawa obowiązujące podmioty stosujące środki ochrony roślin to:

- 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 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/11312/2021 „Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed” z dnia 01 stycznia 2022 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-24; European Commission’s Proficiency Test on Pesticide Residues in Fruit and Vegetables, CRL-MRM, University of Almeria, Spain;
- CF-16; CRL Cereals and Feedingstuff, National Food Institute, Danish Technical University/ CRL
- SRM-17, EUPT on Residues of Pesticides Requiring Single Residue Methods, CVUA Stuttgart, Germany

We wszystkich badaniach biegłości przeprowadzonych w roku 2022 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. Cztery chromatografy cieczkowe Agilent z podwójnym detektorem masowym (LC/MS/MS), zastosowanie: analiza jakościowa i ilościowa pozostałości środków ochrony roślin metodą PN-EN 15662:2008 oraz metody pojedyncze zgodnie z metodyką QuPPE-PO (Laboratoria Referencyjne UE).

Metody badawcze użyte do oceny pozostałości środków ochrony roślin obejmowały:

1. Metoda 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 289 substancji wyszczególnionych w Tabeli 1.
2. Metoda 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 230 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 – materiał roślinny i żywność o wysokiej zawartości wody.

Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji	GO mg/kg	Lp.	Nazwa substancji
1.	Acetochlor	0,005	73.	Deltametryna	0,005	145.	Flucytrynat	0,005	217.	Oksyfluorfen
2.	Akrynatryna	0,005	74.	Demeton-S	0,005	146.	Fludioksonil	0,005	218.	Paklobutrazol
3.	Alachlor	0,005	75.	Desmetryna	0,005	147.	Flumetralina	0,005	219.	Paration etylowy
4.	Aldryna	0,001	76.	Dialifos	0,005	148.	Flumiokszazyna	0,01	220.	Paration metylowy
5.	Alletryna	0,005	77.	Diazynon	0,005	149.	Fluorodifen	0,005	221.	Pencykuron
6.	Ametryna	0,005	78.	Dichlobenil	0,005	150.	Fluotrimazol	0,005	222.	Pendimetalina
7.	Aminokarb	0,005	79.	Dichlobutrazol	0,005	151.	Fluprimidol	0,01	223.	Penflufen
8.	Antrachinon	0,005	80.	Dichlofention	0,005	152.	Flurtamon	0,01	224.	Penkonazol
9.	Atrazyna	0,005	81.	Dichlofluaniid	0,005	153.	Flusilazol	0,005	225.	Pentachloroanilina
10.	Azakonazol	0,005	82.	Dichlorfos	0,005	154.	Flutriafol	0,005	226.	Permetryna
11.	Azoksystrobina	0,005	83.	Dichloroanilina-3,5	0,005	155.	Fluwalinat	0,005	227.	Pertan
12.	Azyzofos etylowy	0,005	84.	Dichlorobenzamid-2,6	0,01	156.	Folpet	0,005	228.	Petoksamid
13.	Azyzofos metylowy	0,005	85.	Dichlorobenzofenon-p,p	0,005	157.	Fonofos	0,005	229.	Pikoksystrobina
14.	Beflbutamid	0,005	86.	Dieldryna	0,001	158.	Forat	0,005	230.	Pikolinafen
15.	Benalaksyl	0,005	87.	Dietofenkarb	0,005	159.	- sulfon	0,01	231.	Piperofos
16.	Benfluralina	0,005	88.	Difenokonazol	0,005	160.	- sulfotlenek	0,005	232.	Piperonylbutoksyd
17.	Benfurakarb	0,005	89.	Difenylomina	0,005	161.	Formotion	0,005	233.	Piraklostrobina
18.	Bifenazat	0,005	90.	Dikloran	0,005	162.	Fosalon	0,005	234.	Pirazofos
19.	Bifenoks	0,005	91.	Dikofol	0,005	163.	Fosfamidon	0,005	235.	Pirochilon
20.	Bifentryna	0,005	92.	Dimetachlor	0,005	164.	Fosmet	0,005	236.	Pirydaben
21.	Bifenyl	0,005	93.	Dimetoat	0,005	165.	Ftalimid	0,005	237.	Pirydalyl
22.	Bitertanol	0,005	94.	Dimetomorf	0,005	166.	Furalaksyl	0,005	238.	Pirydafention
23.	Boskalid	0,005	95.	Dimetylochlorotal	0,005	167.	Furatiokarb	0,005	239.	Pirymetanil
24.	Bromfenwinfos	0,005	96.	Dimoksystrobina	0,005	168.	Halfenproks	0,005	240.	Piryrafos etylowy
25.	Bromocyklien	0,005	97.	Dimikonazol	0,005	169.	HCb	0,001	241.	Piryrafos metylowy
26.	Bromofos etylowy	0,005	98.	Dinitramina	0,01	170.	HCH, alfa	0,005	242.	Pirykarb
27.	Bromofos metylowy	0,005	99.	Dinobuton	0,01	171.	HCH, beta	0,005	243.	Pirykarb desmetyl
28.	Bromopropylat	0,005	100.	Dioksabenzofos	0,005	172.	Heksakonazol	0,005	244.	Piryproksyfen
29.	Bupirymat	0,005	101.	Dioksakarb	0,005	173.	Heptachlor	0,001	245.	Procyimidon
30.	Buprofezyna	0,005	102.	Dioksation	0,005	174.	- cis-epoksyd	0,0025	246.	Profam
31.	Butachlor	0,005	103.	Disulfoton	0,001	175.	- trans-epoksyd	0,0025	247.	Profenofos
32.	Butafenacyl	0,005	104.	Ditalimfos	0,005	176.	Heptenofos	0,005	248.	Profuralina
33.	Butylat	0,005	105.	DMST	0,005	177.	Imazalil	0,005	249.	Prometon
34.	Chinalfos	0,005	106.	Dodemorf	0,005	178.	Iprodion	0,005	250.	Prometryna
35.	Chinoksyfen	0,005	107.	Edifenfos	0,005	179.	Iprobenfos	0,005	251.	Propyzamid
36.	Chinometionat	0,005	108.	Endosulfan, alfa	0,005	180.	Izofenfos etylowy	0,005	252.	Propachlor
37.	Chlomazon	0,005	109.	Endosulfan, beta	0,005	181.	Izofenfos metylowy	0,005	253.	Propargit
38.	Chlordan, -cis	0,005	110.	Endosulfan, siarczan	0,005	182.	Izokarbofos	0,005	254.	Propazyna
39.	Chlordan, -oxy	0,01	111.	Endryna	0,0025	183.	Jodofenfos	0,005	255.	Propetamfos
40.	Chlordan, -trans	0,01	112.	Endryna, keton	0,01	184.	Kaptafol	0,005	256.	Propikonazol
41.	Chlorfenapyr	0,005	113.	EPN	0,005	185.	Kaptan	0,005	257.	Protiofos
42.	Chlorfenson	0,005	114.	Epkokszonazol	0,005	186.	Karbaryl	0,005	258.	Protikonazol, destio
43.	Chlorfenwinfos	0,005	115.	Esfenwalerat	0,005	187.	Karboksyna	0,005	259.	Pyretryny
44.	Chlormefos	0,005	116.	Etakonazol	0,005	188.	Klodinafop propargilowy	0,005	260.	Pyrifenoks
45.	Chlorobenzylid	0,005	117.	Etalfluralina	0,005	189.	Krezoksym metylowy	0,005	261.	Resmetryna
46.	Chlorobenzylat	0,005	118.	Etion	0,005	190.	Krymidyna	0,005	262.	Silafluofen
47.	Chlorobufam	0,005	119.	Etofenproks	0,005	191.	Kumafos	0,005	263.	Spiromesifen
48.	Chloropiryfos	0,005	120.	Etofumesat	0,005	192.	Kwintozen	0,005	264.	Sulfotep
49.	Chloropiryfos metylowy	0,005	121.	Etoksychina	0,005	193.	Lindan	0,005	265.	Symazyna
50.	Chloroprofiam	0,005	122.	Etoprofos	0,005	194.	Malaokson	0,005	266.	Tebufenpirad
51.	Chloropropylat	0,005	123.	Etrimfos	0,005	195.	Malation	0,005	267.	Tebukonazol
52.	Chlorotalonil	0,005	124.	Fenamifos	0,005	196.	Mekarbam	0,005	268.	Technazen
53.	Chlortiofos	0,005	125.	Fenarymol	0,005	197.	Mepanipiryrim	0,005	269.	Teflutryna
54.	Chlortion	0,005	126.	Fenazachina	0,005	198.	Mepronil	0,005	270.	Terbacyl
55.	Cyflutryna	0,005	127.	Fenbukonazol	0,005	199.	Metakrifos	0,005	271.	Terbufos
56.	gamma-Cyhalotryna	0,005	128.	Fenchlorofos	0,005	200.	Metalaksyl	0,005	272.	Terbutryna
57.	lambda-Cyhalotryna	0,005	129.	Fenheksamid	0,005	201.	Metazachlor	0,005	273.	Tetrachlorwinfos
58.	Cyjanazyna	0,005	130.	Fenitrotion	0,005	202.	Metkonazol	0,005	274.	Tetradifon
59.	Cyjanofenfos	0,005	131.	Fenoksykarb	0,005	203.	Metoksychlor	0,005	275.	Tetrahydroftalimid
60.	Cyjanofos	0,005	132.	Fenpropatryna	0,005	204.	Metolachlor	0,005	276.	Tetrakonazol
61.	Cykloat	0,005	133.	Fenpropidyna	0,005	205.	Metrybuzyna	0,005	277.	Tetrametryna
62.	Cypermetyryna	0,005	134.	Fenpropimorf	0,005	206.	Metydation	0,005	278.	Tetrasul
63.	Cyprazyna	0,01	135.	Fenpyrazamina	0,01	207.	Mewinfos	0,005	279.	Tiobenkarb
64.	Cyprodynil	0,005	136.	Fention	0,005	208.	Molinat	0,01	280.	Tolilofuanid
65.	Cyprokonazol	0,005	137.	Fentoa	0,005	209.	Myklobutanil	0,005	281.	Tolklofos metylowy
66.	DDD-o,p	0,005	138.	Fenwalerat	0,005	210.	Nitralin	0,005	282.	Triadimefon
67.	DDD-p,p	0,005	139.	o-Fenylufenol	0,005	211.	Nitrapiryryna	0,005	283.	Triadimenol
68.	DDE-o,p	0,005	140.	Fipronil	0,001	212.	Nitrofen	0,001	284.	Triatlat
69.	DDE-p,p	0,005	141.	- desulfinyl	0,0025	213.	Nitrotal izopropylowy	0,005	285.	Triazofos
70.	DDM	0,005	142.	- sulfon	0,0025	214.	Nuarymol	0,005	286.	Trifloksystrobina
71.	DDT-o,p	0,005	143.	Fluchinkonazol	0,005	215.	Oksadiazon	0,01	287.	Triflumizol
72.	DDT-p,p	0,005	144.	Fluchloralina	0,005	216.	Oksadikyl	0,005	288.	Trifluralina
									289.	Winklozolina

Tabela 2. Wykaz analizowanych substancji i ich granic oznaczalności (GO - mg/kg) – LC-MS/MS – materiał roślinny i żywność o wysokiej zawartości wody.

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.	Etamsulfuron metylowy	0,005	115.	Izoprotiolan	0,01	173.	Prochloraz	
2.	Acefat	0,01	59.	Etiofenkarb	0,01	116.	Izoproturon	0,005	174.	- BTS 44595	
3.	Acetamipryd	0,005	60.	Etoksazol	0,005	117.	Izopyrazam	0,005	175.	- BTS 44596	
4.	Aklonifen	0,01	61.	Etrymol	0,01	118.	Jodosulfuron metylowy	0,01	176.	Prokwinazyd	
5.	Aldikarb	0,01	62.	Famoksadon	0,01	119.	Kadusafos	0,0025	177.	Propachizafop	
6.	- sulfon	0,01	63.	Fenamidon	0,005	120.	Karbaryl	0,005	178.	Propamokarb	
7.	- sulfotlenek	0,01	64.	Fenamifos	0,005	121.	Karbendazym	0,005	179.	Propoksar	
8.	Ametotradyna	0,005	65.	- sulfon	0,005	122.	Karbetamid	0,01	180.	Propoksykarbazon	
9.	Amidosulfuron	0,005	66.	- sulfotlenek	0,005	123.	Karbofuran	0,005	181.	Profufokarb	
10.	Amisulbrom	0,01	67.	Fenbukonazol	0,005	124.	Karbofuran 3-hydroksy	0,005	182.	Prosulfuron	
11.	Azadyrachytna	0,01	68.	Fenfuram	0,01	125.	Karbofuran 3-keto	0,01	183.	Pymetrozyna	
12.	Azoksystrobina	0,005	69.	Fenheksamid	0,01	126.	Karfenrazon etylowy	0,01	184.	Pyridafol	
13.	Azyprotryna	0,01	70.	Fenmedifam	0,01	127.	Klotianidyna	0,01	185.	Pyrifenoks	
14.	Beflubutamid	0,01	71.	Fenobukarb	0,01	128.	Lenacyl	0,01	186.	Pyrosulfalam	
15.	Bendiokarb	0,01	72.	Fenoksaprop-P-etylowy	0,005	129.	Linuron	0,005	187.	Rimsulfuron	
16.	Bentiawalikarb izopropylowy	0,01	73.	Fenpiroksymat	0,005	130.	Lufenuron	0,01	188.	Rotenon	
17.	Benzowindylflupyr	0,005	74.	Fenpropidyna	0,01	131.	Malaokson	0,005	189.	Saflufenacyl	
18.	Biksafen	0,01	75.	Fenpropimorf	0,005	132.	Malation	0,01	190.	Siltiofam	
19.	Boskalid	0,005	76.	Fensulfotjon	0,0025	133.	Mandipropamid	0,005	191.	Spinetoram	
20.	Bromacyl	0,01	77.	- okson	0,0025	134.	Metaflumizon	0,01	192.	Spinosad	
21.	Bromokonazol	0,01	78.	- sulfon	0,0025	135.	Metalaksyl	0,005	193.	Spirodiklofen	
22.	Chinchlorak	0,01	79.	- okson sulfon	0,0025	136.	Metamidofos	0,01	194.	Spirosamina	
23.	Chinoklamina	0,01	80.	Fention	0,01	137.	Metamitron	0,01	195.	Spirotetramat	
24.	Chizalofop etylowy	0,005	81.	- sulfotlenek	0,01	138.	Metiokarb	0,005	196.	- enol	
25.	Chlofentezyna	0,005	82.	Fentoat	0,005	139.	- sulfon	0,01	197.	- enol-glukozyd	
26.	Chlorantraniliprol	0,005	83.	Flazasulfuron	0,005	140.	- sulfotlenek	0,005	198.	- ketohydroksy	
27.	Chloridazon	0,005	84.	Flonikamid	0,005	141.	Metobromuron	0,01	199.	- monohydroksy	
28.	Chloropiryfos	0,01	85.	Florasulam	0,01	142.	Metoksuron	0,01	200.	Sulfksaiflor	
29.	Chlorosulfuron	0,005	86.	Flufenacet	0,005	143.	Metoksifyenozyd	0,005	201.	Sulfometuron metylowy	
30.	Chlorotoluron	0,005	87.	Flufenoksuron	0,005	144.	Metolachlor-S	0,005	202.	Sulfosulfuron	
31.	Chromafenozyd	0,01	88.	Fluksapyroksad	0,01	145.	Metomyl	0,01	203.	Tebufenozyd	
32.	Cyflufenamid	0,005	89.	Fluoksastrobina	0,005	146.	Metoprotetryna	0,01	204.	Tebufenpirad	
33.	Cyflumetofen	0,005	90.	Fluopikolid	0,005	147.	Metosulam	0,01	205.	Tebukonazol	
34.	Cyjanotranyliprol	0,01	91.	Fluopyram	0,005	148.	Metrafenon	0,005	206.	Teflubenzuron	
35.	Cyjazofamid	0,005	92.	Flupyradifuron	0,01	149.	Metsulfuron metylowy	0,005	207.	Tepaloksydym	
36.	Cykloksydym	0,01	93.	Flurochloridon	0,01	150.	Monokrotofos	0,005	208.	Terbufos	
37.	Cymiazol	0,01	94.	Flutolanil	0,005	151.	Monuron	0,01	209.	- sulfon	
38.	Cymoksanil	0,005	95.	Flutriafol	0,01	152.	Napropamid	0,005	210.	- sulfotlenek	
39.	Cyprokonazol	0,01	96.	Foksym	0,01	153.	Nikosulfuron	0,005	211.	Terbutylazyna	
40.	DEET	0,01	97.	Foramsulfuron	0,005	154.	Nitenpyram	0,01	212.	Tiabendazol	
41.	Demeton-S metylowy	0,0025	98.	Formetanat	0,01	155.	Nowaluron	0,005	213.	Tiachlopyrd	
42.	- sulfon	0,0025	99.	Fosmet	0,005	156.	Oksadiksyl	0,005	214.	Tiametoksam	
43.	- sulfotlenek	0,0025	100.	Fosmet okson	0,01	157.	Oksamyl	0,005	215.	Tienkarbazon metylowy	
44.	Desmedifam	0,01	101.	Fostiazat	0,01	158.	Oksykarboksyna	0,01	216.	Tifensulfuron metylowy	
45.	Dietiofenkarb	0,005	102.	Fuberidazol	0,005	159.	Ometoat	0,0025	217.	Tiodikarb	
46.	Diflubenzuron	0,005	103.	Heksafalumuron	0,005	160.	Paraokson metylowy	0,005	218.	Tiofanat metylowy	
47.	Diflufenikan	0,01	104.	Heksytiazoks	0,005	161.	Paration etylowy	0,01	219.	Tiometon	
48.	Dikrotofos	0,01	105.	Imazalil	0,01	162.	Paration metylowy	0,01	220.	Tolifenpirad	
49.	Dimetenamid	0,005	106.	Imazapik	0,01	163.	Pencykuron	0,005	221.	Topramezon	
50.	Dimetoat	0,005	107.	Imidachlopyrd	0,01	164.	Pendimetalina	0,005	222.	Tralkoksydym	
51.	Dinotefuran	0,01	108.	Indoksakarb	0,005	165.	Penflufen	0,01	223.	Trichlorfon	
52.	Disulfoton, sulfon	0,005	109.	Iponazol	0,01	166.	Pentiopirad	0,01	224.	Tricyklazol	
53.	Disulfoton, sulfotlenek	0,005	110.	Iprowalikarb	0,005	167.	Petoksamid	0,01	225.	Tridemorf	
54.	Diuron	0,01	111.	Izoksaben	0,005	168.	Pinoksaden	0,005	226.	Triflumuron	
55.	DMF Amitraz	0,005	112.	Izoksafutol	0,005	169.	Piperonylobutoksyd	0,01	227.	Triflusaluron metylowy	
56.	DMPF Amitraz	0,005	113.	Izoksation	0,005	170.	Pirochilon	0,01	228.	Tritikonazol	
57.	Emamektyna	0,01	114.	Izoprokarb	0,01	171.	Pirydaben	0,005	229.	Tritosulfuron	
						172.	Piryproksyfen	0,01	230.	Zoksamid	

3. Wyniki badań

W roku 2022 przebadano 34 próbki podłoża pieczarkowego, w tym 15 próbek podłoża ekologicznego oraz 42 próbki owocników, z czego 15 pochodziło z upraw ekologicznych. W ramach zadania oceniano również próbki podłoża przygotowywanego konwencjonalnie oraz owocniki z upraw konwencjonalnych, w celu porównania obu upraw i oceny pozostałości środków ochrony roślin. W Polsce ekologiczne podłoże pieczarkowe jest produkowane przez jeden zakład w cyklu dwutygodniowym. 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 próbek podłoża ekologicznego, w 5 próbach podłoża (33% próbek) nie stwierdzono żadnych pozostałości środków ochrony roślin, natomiast w 10 pozostałych (67%) wykryto obecność różnych środków ochrony roślin. Warto dodać, że w roku 2021 uzyskano odmienne wyniki, tj. w 60% próbek nie stwierdzano żadnych pozostałości. W czterech próbkach wykryto chlorek chlormekwatu, na poziomie 0,006-0,011 mg/kg, wynikający ze stosowania regulatorów wzrostu w uprawie zbóż, zaś w 10 próbkach wykryto obecność fungicydów, stosowanych w ochronie zbóż przed chorobami grzybowymi. W siedmiu próbkach wykryto pozostałości chloranów, mogące wynikać ze stosowania środków dezynfekcyjnych w zakładach produkujących podłoże pieczarkowe (tabela 3).

Fungicydy, które zostały wykryte to m.in. folpet i ftalimid (33% próbek), tebukonazol (20% próbek). W pojedynczych próbkach wykryto antrachinon i epoksykonazol.

Podobnie, jak w roku 2021, w żadnej próbce nie występował chlorek mepikwatu. W roku 2022 nie wykryto też fluksapyroksadu, który w ubiegłym roku wystąpił w 13,3% próbek.

Tabela 3. Obecność środków ochrony roślin w próbach podłoża ekologicznego

Nr próby podłoża ekologicznego	Wykrywany środek ochrony roślin															
	Chlorek chlormekwatu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
6																
7																
18																
19																
20																
28										X	X					
29										X	X					
34	X	X			X		X		X	X						
35					X											
50	X				X											
51	X														X	
53	X				X											
57										X	X				X	
58					X					X	X				X	
67					X											

* numery odpowiadają następującym substancjom chemicznym:

1. Antrachinon
2. Azoksystrobina
3. Benzowindyflupyr
4. Boskalid
5. Chloran
6. Cyprokonazol
7. Epoksykonazol
8. Fluksapyroksad
9. Folpet
10. Ftalimid
11. Jon bromkowy
12. Piraklostrobina
13. Propikonazol
14. Tebukonazol
15. Tetrakonazol

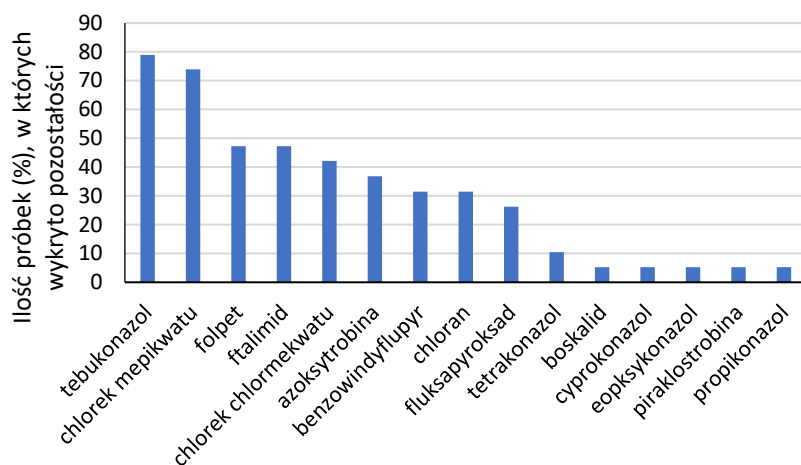
W każdej z 19 próbek podłoża konwencjonalnego wykrywano pozostałości środków ochrony roślin, a poszczególne środki chemiczne w badanych próbkach były wykrywane z różną częstotliwością (wykres 1). W większości próbek (73,6%) obecny był chlorek mepikwatu (regulator wzrostu zbóż), natomiast chlorek chlormekwatu wykryto w 8 próbach, tj. 42,1% próbek. W czterech próbkach (nr 8, 13, 60 i 72) nie wykryto tych substancji chemicznych, tj. chlorku chlormekwatu i chlorku mepikwatu, ale obecne były fungicydy grzybowe stosowane w ochronie zbóż. W próbkach podłoża konwencjonalnego nie wykryto antrachinonu i jonu bromkowego (tabela 4).

W badanych próbkach podłoża spośród fungicydów najczęściej wykrywany był tebukonazol, który był obecny w 78,9% próbkach, następnie folpet i ftalimid w 47,3% próbek oraz azoksytrobiną wykryta w 36,8% próbek. Stosunkowo często wystąpił benzowindyflupyr oraz fluksapyroksad (odpowiednio 31,5% i 26,3 próbek). W podobnej ilości próbek wykryto chloran (31,5%). Częstotliwość występowania pozostałości środków chemicznych przedstawiono na wykresie 1. W pojedynczych próbkach oznaczono tetrakonazol, boskalid, cyprokonazol i epoksykonazol, piraklostrobina i propikonazol. Porównując uzyskane dane z danymi z roku 2021 można zauważyć, że podobnie jak w roku ubiegłym tebukonazol i chlorek chlormekwatu były najczęściej wykrywane w próbkach podłoża, ale pojawiły się również nowe pestycydy. Ponadto w roku 2022 w próbkach nie wykryto triadimenolu, który występował blisko w 30% próbkach w roku 2021 (wykres 2). Należy zwrócić też uwagę, że epoksykonazol i propikonazol nie mają obecnie zezwolenia do stosowania na obszarze UE. Epoksykonazol posiadał zezwolenie 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.

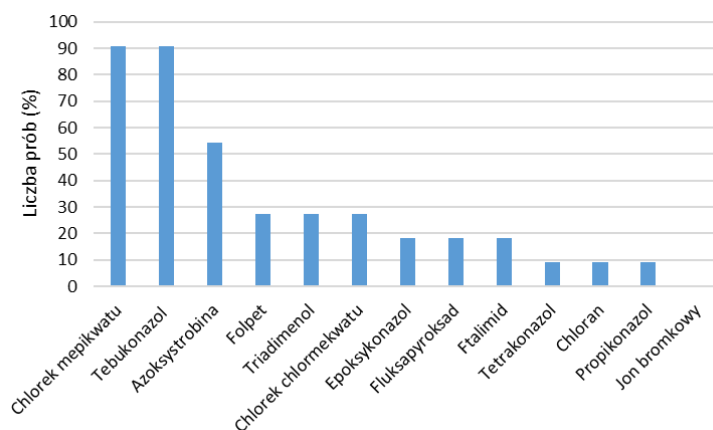
Tabela 4. Obecność środków ochrony roślin w próbkach podłoża konwencjonalnego, tj. ze słomy nieekologicznej.

Nr próby podłoża ekologicznego	Wykrywany środek ochrony roślin																	
	Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
5		x					x			x							x	
8							x											
12		x			x												x	
13				x	x												x	
14		x									x	x					x	
24		x		x													x	x
30		x		x							x	x					x	
32	x	x		x				x	x	x	x	x			x		x	
36		x									x	x					x	
37	x	x		x	x	x				x				x			x	
52	x			x							x							
54	x	x			x												x	
59	x	x					x				x	x					x	
60											x	x						
68		x		x			x			x							x	x
69	x	x					x										x	
72					x						x	x					x	
74	x	x			x						x	x						
76	x	x					x			x		x					x	

* numery odpowiadają substancjom chemicznym, tak jak w tabeli 3



Wykres 1. Częstotliwość występowania środków ochrony roślin w próbach podłoża konwencjonalnego w roku 2022



Wykres 2. Częstotliwość występowania środków ochrony roślin w próbach podłoża konwencjonalnego w roku 2021.

W ramach zadania prowadzono również badania pozostałości środków ochrony roślin w owocnikach z upraw ekologicznych (15 próbek) oraz dla porównania w owocnikach z upraw prowadzonych metodą konwencjonalną (27 próbek).

W próbkach owocników z upraw ekologicznych nie wykryto żadnych pozostałości środków ochrony roślin, natomiast tylko w trzech próbkach wykryto pozostałości chloranu na poziomie 0,017 – 0,041 mg/l. Dopuszczalna wartość dla tej substancji wynosi 0,7 mg/l, zatem wykryte wartości nie przekraczały dopuszczalnej normy.

W każdej próbce podłoża z upraw konwencjonalnych wykrywano obecności chlorku chlormekwatu i/lub chlorku mepikwatu. Ponadto w 16 próbkach z 27 (ok. 60%) oprócz ww. regulatorów wzrostu zbóż (pochodzących z podłoża uprawowego) wykrywano fungicydy stosowane w ochronie pieczarki bądź chloran, składnik preparatów dezynfekcyjnych. W 11 próbkach (40%) nie stwierdzono pozostałości środków ochrony roślin innych niż te pochodzących ze słomy. W trzech próbkach oprócz pozostałości regulatorów wzrostu zbóż, stwierdzono tylko pozostałości chloranu. W pozostałych 13 próbkach wykryto obecność prochlorazu (11 próbek), metrafenonu i cyromazyne po jednej próbce oraz chloranu w 5 próbkach (tabela 5).

Najczęściej, w 92,6% prób, obecne były pozostałości chlorku mepikwatu, a w 48,1% pozostałości chlorku chlormekwatu. W 40,7% próbek stwierdzono obecność prochlorazu i blisko w 30% próbek pozostałości chloranu (tabela 6). Poziom wykrywanych środków ochrony roślin nie przekraczał dopuszczalnych wartości dla pieczarki (tabela 7).

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

Numer próby	Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	Prochloraz	Metrafenon	Cyromazyna	Chloran
3	x	x	x	-	-	x
4	-	x	x	-	-	-
16	-	x	x	-	-	-
17	-	x	-	-	-	-
22	x	-	-	-	-	x
25	x	x	-	x	-	-
26	-	x	-	-	-	-
33	x	-	-	-	-	-
39	-	x	x	-	-	x
40	-	x	-	-	x	-
41	x	x	-	-	-	x
42	x	x	x	-	-	-
44	-	x	-	-	-	-
45	x	x	-	-	-	-
46	x	x	x	-	-	-
47	-	x	x	-	-	-
49	x	x	-	-	-	-
55	x	x	-	-	-	-
56	x	x	-	-	-	-
62	-	x	x	-	-	x
63	-	x	x	-	-	x
64	-	x	x	-	-	x
66	-	x	x	-	-	-
70	-	x	-	-	-	-
71	-	x	-	-	-	-
73	x	x	-	-	-	-
75	x	x	-	-	-	x

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

Substancja czynna	Liczba prób	Próby zawierające pozostałości	
		Liczba	%
Chlorek mepikwatu	27	25	92,6
Chlorek chlormekwatu	27	13	48,1
Prochloraz	27	11	40,7
Chloran	27	8	29,6
Cyromazyna	27	1	3,7
Metrafenon	27	1	3,7

Tabela 7. 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 – 0,050	0,09	zgodny
Chlorek chlormekwatu	0,005 – 0,010	0,9	zgodny
Prochloraz	0,009 – 0,055	3,0	zgodny
Chloran	0,008 – 0,61	0,7	zgodny
Metrafenon	0,007	0,5	zgodny
Cyromazyne	0,12	10	zgodny

1. NDP 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/11312/2021. Wynik zgodny z wymaganiem, jeśli $x - U \leq \text{NDP}$; wynik niezgodny z wymaganiem, jeśli $x - U > \text{NDP}$.

4. Podsumowanie

1. W roku 2022 badania pozostałości środków ochrony roślin objęły 34 próbki podłoża pieczarkowego, w tym 15 próbek podłoża ekologicznego oraz 42 próbki owocników pieczarki, w tym 15 próbek pochodzących z upraw ekologicznych.
2. Spośród 15 prób podłoża ekologicznego, w 5 próbach podłoża (33% próbek) nie stwierdzono żadnych pozostałości środków ochrony roślin, natomiast w 10 pozostałych (67%) wykryto obecność różnych środków ochrony roślin.
3. W czterech próbkach wykryto chlorek chlormekwatu, na poziomie 0,006–0,011 mg/kg, wynikający ze stosowania regulatorów wzrostu w uprawie zbóż, natomiast chlorek mepikwatu nie został wykryty w żadnej próbce.
4. W 10 próbkach podłoża ekologicznego wykryto obecność fungicydów, stosowanych w ochronie zbóż przed chorobami grzybowymi. W siedmiu próbkach wykryto pozostałości chloranów, które wynikają prawdopodobnie ze stosowania środków dezynfekcyjnych w zakładach.
5. Fungicydy, które zostały wykryte w próbkach podłoża to m.in. folpet i ftalimid (33% próbek), tebukonazol (20% próbek). W pojedynczych próbkach wykryto antrachinon i epoksykonazol.
6. Podłoże do upraw konwencjonalnych zawierało przede wszystkim pozostałości chlorku mepikwatu (73,6% prób) oraz chlorku chlormekwatu (42,1% prób). W czterech próbkach nie wykryto pozostałości tych regulatorów wzrostu zbóż.
7. W próbkach podłoża konwencjonalnego wykrywano fungicydy stosowane w ochronie zbóż, a najczęściej wykrywany był tebukonazol (78,9% próbek), następnie folpet i ftalimid (47,3% próbek) oraz azoksytrobina (36,8%). W około 30% próbek wykryto benzowindyflupyr, fluksapyroksad oraz chloran.
8. W 15 próbkach owocników z upraw ekologicznych nie stwierdzono pozostałości środków ochrony roślin, natomiast w trzech próbkach wykryto tylko pozostałości chloranu na poziomie 0,017 – 0,041 mg/l, wartości te nie przekraczały dopuszczalnej normy.
9. W każdej próbce owocników z upraw konwencjonalnych wykrywano obecności chlorku chlormekwatu (92,6% próbek) i/lub chlorku mepikwatu (48,1%), a w 16

próbkach z 27 oprócz regulatorów wzrostu zbóż wykryto jeszcze fungicydy stosowane w ochronie pieczarki bądź chloran, składnik preparatów dezynfekcyjnych.

10. W 11 próbkach owocników z upraw konwencjonalnych nie stwierdzono pozostałości środków ochrony roślin innych niż regulatory wzrostu zbóż.
11. W pozostałych 13 próbkach owocników (z 16 próbek) wykryto obecność prochlorazu (11 próbek), metrafenonu i cyromazyny po jednej próbce oraz chloranu w 5 próbkach. W trzech próbkach oprócz pozostałości regulatorów wzrostu zbóż, stwierdzono tylko pozostałości chloranu.
12. Poziom wykrywanych środków ochrony roślin w owocnikach pieczarki nie przekraczał dopuszczalnych wartości.