



Ministerstwo Rolnictwa
i Rozwoju Wsi

InHort
INSTYTUT OGRODNICTWA

**OCENA WYSTĘPOWANIA POZOSTAŁOŚCI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN
W PRÓBKACH PODŁOŻA DO UPRAWY PIECZARKI I BOCZNIAKA
ORAZ W OWOCNIKACH TYCH GRZYBÓW**

Autor:

dr inż. Joanna Szumigaj-Tarnowska

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 2024

Wykonawcy zadania:

mgr inż. Zbigniew Uliński

mgr Patrycja Kotańska

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	6
4. Podsumowanie	10

1. Cel zadania

Celem zadania jest ocena występowania pozostałości środków ochrony roślin w podłożu do uprawy pieczarki i bocznika oraz w owocnikach tych grzybów pochodzących z upraw ekologicznych. Kontrolę owocników i podłoży prowadzono pod kątem występowania substancji aktywnych preparatów stosowanych jako regulatory wzrostu zbóż. Do produkcji podłoży do uprawy grzybów wykorzystywana jest przede wszystkim słoma, która może zawierać pozostałości substancji takich jak chlorek chlormekwatu i chlorek mepikwatu. Ponadto w uprawie zbóż wykorzystywane są fungicydy, dlatego ocena pozostałości środków ochrony roślin w podłożu pieczarkowym obejmuje również szereg substancji aktywnych, które są składnikami fungicydów. Podłoże pieczarkowe oraz owocniki pieczarki badano również pod kątem występowania pozostałości środków ochrony roślin wykorzystywanych w uprawie pieczarki metodą konwencjonalną, tj. metrafenonu.

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 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 2024 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 cieczowe 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. 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 cieczowego wyposażonego w podwójny detektor masowy). Metoda pozwala na oznaczenie 223 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), cyromazyne (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.

W tabelach 1-2 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	iO mg/kg
1.	Acetochlor	0,005	71.	Deltametryna	0,005	141.	Fluchloralina	0,005	211.	Oksyfluorofen	0,005
2.	Akrynatryna	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.	Flumiokszazyna	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.	Dichlofluamid	0,005	149.	Flusilazol	0,005	219.	Pentachloroanilina	0,01
10.	Azakonazol	0,005	80.	Dichlorfos	0,005	150.	Flutriafof	0,005	220.	Permetryna	0,005
11.	Azynofos etylu	0,005	81.	3,5-Dichloroanilina	0,005	151.	Fluwalimat	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.	- sulfotlenek	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.	Dimetooat	0,005	161.	Ftalimid	0,005	231.	Pirymetanil	0,005
22.	Bitertanol	0,005	92.	Dimetomorf	0,005	162.	Furalaksyl	0,005	232.	Piryrafos etylu	0,01
23.	Boskalid	0,005	93.	Dimetylochlorotal	0,005	163.	Furatiokarb	0,005	233.	Piryrafos metylu	0,005
24.	Bromfenwinfos	0,005	94.	Dimoksystrobina	0,005	164.	Halfenproks	0,005	234.	Piryfikarb	0,005
25.	Bromocyklen	0,005	95.	Dimikonazol	0,005	165.	alfa-HCH	0,005	235.	Piryfikarb, desmetryl	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.	Bupiryamat	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.	Imazalil	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.	Chinometonat	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.	Protiokonazol, destio	0,005
41.	Chlorfenson	0,005	111.	Epoksykonazol	0,005	181.	Kaptan	0,005	251.	Pytryny	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.	Klodynafop 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.	Etofenproks	0,005	186.	Krymidyna	0,005	256.	Symazyna	0,01
47.	Chloropiryfos metylu	0,005	117.	Etofumezat	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.	Chlortiofos	0,005	121.	Fenamifos	0,005	191.	Malation	0,005	261.	Terbacyl	0,005
52.	Chlortion	0,005	122.	Fenarmol	0,005	192.	Mekarbam	0,005	262.	Terbufos	0,001
53.	Cyflutryna	0,005	123.	Fenazachina	0,005	193.	Mepanipiryam	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.	Cyjanazyna	0,005	126.	Fenheksamid	0,005	196.	Metalaksyl	0,005	266.	Tetrahydroftalimid	0,005
57.	Cyjanofenfos	0,005	127.	Fenitrotyon	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.	Cypermetyryna	0,005	130.	Fenpropidyna	0,005	200.	Metolachlor	0,005	270.	Tiobenkarb	0,01
61.	Cyprazyna	0,01	131.	Fenpropimorf	0,005	201.	Metybuzyna	0,005	271.	Toilifluamid	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.	Mewinfos	0,005	273.	Triadimefon	0,005
64.	DDD-o,p	0,005	134.	Fentoat	0,005	204.	Myklobutanil	0,005	274.	Triadimenol	0,005
65.	DDD-p,p	0,005	135.	Fenwalerat	0,005	205.	Nitralin	0,005	275.	Trialat	0,005
66.	DDE-o,p	0,005	136.	o-Fenylfenol	0,005	206.	Nitrapiryryna	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.	Triflumizol	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.	Oksadiksyl	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.	Etyrymol	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.	Propoksar	0,01
8.	Ametotradylna	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.	Azadyrachityna	0,01	68.	Fenfuram	0,01	125.	Karfentrazon etylu	0,01	181.	Pymetrozyna	0,02
12.	Azoksystrobina	0,005	69.	Fenheksamid	0,01	126.	Lenacyl	0,01	182.	Pyridafof	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	0,005	73.	Fenpiroksymat	0,005	130.	Malation	0,01	186.	Rotenon	0,01
17.	Benzowindyflupyr	0,01	74.	Fenpropidyna	0,01	131.	Mandipropamid	0,005	187.	Saflufenacyl	0,005
18.	Biksafat	0,005	75.	Fenpropimorf	0,005	132.	Metaflumizol	0,01	188.	Siltiofam	0,005
19.	Boskalid	0,01	76.	Fensulfotion	0,0025	133.	Metalaksyl	0,005	189.	Spinetoram	0,01
20.	Bromacyl	0,01	77.	- okson	0,0025	134.	Metamidofos	0,01	190.	Spinosad	0,005
21.	Bromukonazol	0,01	78.	- sulfon	0,0025	135.	Metamitron	0,01	191.	Spirodlofen	0,005
22.	Chinchlorak	0,01	79.	- sulfonokson	0,0025	136.	Metiokarb	0,005	192.	Spiroksamina	0,005
23.	Chinoklamina	0,005	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	0,01	84.	Florasulam	0,01	141.	Metoksyfenozyd	0,005	197.	- Monohydroksy	0,005
28.	Chloropiryfos	0,005	85.	Flufenacet	0,005	142.	Metolachlor-S	0,005	198.	Sulfosafion	0,01
29.	Chlorosulfuron	0,005	86.	Flufenoksuron	0,005	143.	Metomyl	0,01	199.	Sulfometuron metylu	0,005
30.	Chlorotoluron	0,01	87.	Fluksapyroksad	0,01	144.	Metoprottryna	0,01	200.	Sulfosulfuron	0,01
31.	Chlotianidyna	0,01	88.	Fluoksastrobina	0,005	145.	Metosulam	0,01	201.	Tebufenazyd	0,005
32.	Chromafenozyd	0,005	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	0,01	91.	Flupyradifuron	0,01	148.	Monokrotosfos	0,005	204.	Teflubenzuron	0,01
35.	Cyjanotraniliprol	0,005	92.	Flurochloridon	0,01	149.	Monuron	0,01	205.	Tepraloksydym	0,01
36.	Cyjazofamid	0,01	93.	Flutolanil	0,005	150.	Napropamid	0,005	206.	Terbufos	0,01
37.	Cykloksydym	0,01	94.	Flutriafof	0,01	151.	Nikosulfuron	0,005	207.	- sulfon	0,01
38.	Cymiazol	0,005	95.	Foksym	0,01	152.	Nitenpyram	0,01	208.	- sulfotlenek	0,005
39.	Cymoksamil	0,01	96.	Foramsulfuron	0,005	153.	Nowaluron	0,005	209.	Terbutylazyna	0,005
40.	Cyprokonazol	0,01	97.	Formetanat	0,01	154.	Oksadiksyf	0,005	210.	Tiabendazol	0,005
41.	DEET	0,0025	98.	Fosmet	0,005	155.	Oksamyl	0,005	211.	Tiachlopyrad	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	0,01	101.	Fuberidazol	0,005	158.	Paraokson metylu	0,005	214.	Tifensulfuron metylu	0,01
45.	Desmedifam	0,005	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	0,01	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.	Dikrotosfos	0,005	106.	Imidachlopyrad	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.	Iprawalikarb	0,005	166.	Pinoksaden	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	0,005	111.	Izoksafutol	0,005	168.	Pirochilon	0,01	224.	Triflutsulfuron metylu	0,01
55.	DMF Amitraz	0,005	112.	Izoksation	0,005	169.	Pirydaben	0,005	225.	Triitkonazol	0,01
56.	DMPF Amitraz	0,01	113.	Izoprokarb	0,01	170.	Piryproksyfen	0,01	226.	Zoksamid	0,005
57.	Emaame		114.	Izoprotiolan	0,01						

3. Wyniki

W roku 2024 roku przebadano 32 próbki podłoża pieczarkowego (w tym 17 próbek podłoża ekologicznego), 28 próbek owocników pieczarki (w tym 10 próbek z upraw ekologicznych) pochodzących z wybranych pieczarkarni na terenie kraju, 11 próbek bocznika oraz 4 próbki podłoża bocznikowego.

W ramach zadania oceniano również próbki podłoża przygotowywanego konwencjonalnie oraz owocniki z upraw konwencjonalnych, w celu porównania obu upraw i jakości grzybów pod względem 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. Badano zatem owocniki z pieczarkarni, które nie wykorzystywały podłoża ekologicznego, ale w uprawie nie stosowały środków ochrony roślin bądź stosowały je w ograniczonym zakresie.

W przypadku upraw boczniaka, w Polsce ekologiczne podłoże boczniakowe jest trudne do nabycia, zatem boczniaki są uprawiane głównie na podłożu nieekologicznym.

W czterech próbkach ekologicznego podłoża pieczarkowego (24% próbek) nie stwierdzono żadnych pozostałości środków ochrony roślin. W pozostałych próbkach stwierdzono obecność substancji chemicznych, m.in. melaminy, folpetu i ftalimidu pochodzących ze słomy (substratu wykorzystywanego do produkcji podłoża pieczarkowego) (Tabela 3). W jednej próbce stwierdzono pozostałości chlorku chlormekwatu (0,005 mg/kg), tj. związku, który jest również wykorzystywany jako regulator wzrostu zbóż. W 42% próbek (7 próbek) wykryto melaminę, a 30% próbek zawierało chloran, prawdopodobnie pochodzący ze środków dezynfekcyjnych stosowanych w zakładach produkcyjnych (tabela 3).

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

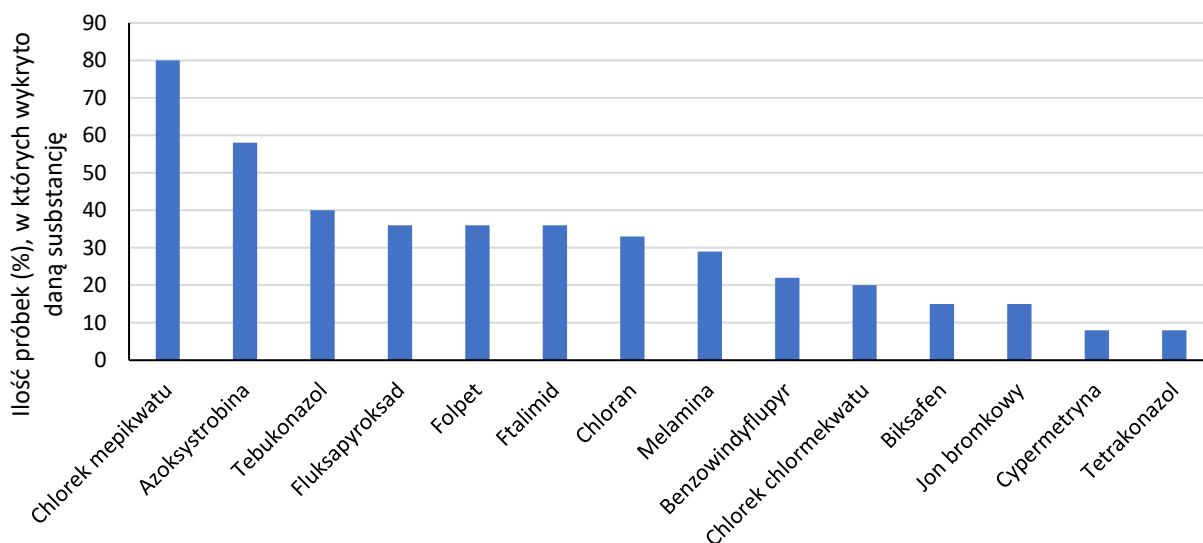
L.p.	Nr próbki podłoża	Wykrywany środek ochrony roślin							Suma środków
		Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	chloran	folpet	ftalimid	nachloran	melamina	
1	8	x			x	x		x	4
2	9				x	x		x	3
3	10							x	1
4	20							x	1
5	33							x	1
6	34							x	1
7	40								0
8	41								0
9	42							x	1
10	55						x		1
11	61			x			x		2
12	62			x			x		2
13	65			x			x		2
14	66			x					1
15	72								0
16	73								0
17	74			x					1
Suma		1	0	5	2	2	4	7	-

Badania pozostałości w próbkach podłoża pieczarkowego dla upraw konwencjonalnych wykazały obecność chlorku mepikwatu na poziomie 0,008–0,014 mg/kg (w 12 próbkach z 15) oraz chlorku chlormekwatu w trzech próbkach w ilości 0,006–0,009 mg/kg (tabela 4). Poza tym w próbkach podłoża wykryto 12 innych różnych substancji chemicznych, które występowały z różną częstotliwością (wykres 1). Najczęściej, poza chlorkiem mepikwatu, wykrywane były: azoksystrobina, tebukonazol, folpet, ftalimid i fluksapyroksad. Stwierdzono też pozostałości prochlorazu (1 próbka), metrafenonu (1 próbka) oraz w jednej próbce pozostałości obu tych substancji.

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

L.p.	Nr próbki podłoża	Wykrywany środek ochrony roślin												Suma środków			
		Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	
1	4			x						x	x						3
2	5		x	x						x	x			x			5
3	7		x						x								2
4	11				x				x	x	x						4
5	18		x	x			x		x				x				5
6	19		x				x										2
7	21		x	x						x	x			x	x		6
8	29		x	x		x				x	x	x	x	x			8
9	37		x	x		x											3
10	50		x				x		x								3
11	51	x	x		x		x	x	x				x				7
12	54																0
13	58		x	x		x						x		x			5
14	63	x	x	x									x	x			5
15	76	x	x				x						x	x			5

* numery odpowiadają następującym substancjom chemicznym: 1. Azoksystrobina; 2. Biksafen; 3. Benzowindyflupyr; 4. Chloran; 5. Cypermetryna; 6. Fluksapyroksad; 7. Folpet; 8. Ftalimid; 9. Jon bromkowy; 10. Melamina; 11. Tebukonazol; 12. Tetrakonazol



Wykres 1. Częstotliwość występowania środków ochrony roślin w próbach podłoża konwencjonalnego w roku 2024

W dwóch próbkach (20%) ekologicznych owocników pieczarki stwierdzono pozostałości chlorku mepikwatu na poziomie 0,006 mg/kg (poziom dopuszczalny 0,09 mg/kg²) oraz w jednej próbce pozostałości chlorku chlormekwatu na poziomie 0,009 mg/kg (poziom dopuszczalny 0,9 mg/kg²). Należy dodać, że w próbkach podłoża, z którego pochodziły pieczarki, chlorku mepikwatu nie stwierdzono, natomiast chlorek chlormekwatu został stwierdzony w jednym podłożu na poziomie 0,005 mg/kg. W każdej próbce owocników stwierdzano pozostałości melaminy (w zakresie 0,022-0,12 mg/kg), a w dwóch oprócz melaminy pozostałości chloranu na poziomie 0,015-0,35 mg/kg, w ilości nie przekraczającej dopuszczalnych poziomów.

W większości próbek owocników z upraw konwencjonalnych (z wyjątkiem jednej) stwierdzono obecność chlorku mepikwatu (w zakresie 0,006-0,024 mg/kg) oraz w pięciu próbkach - chlorku chlormekwatu (0,005-0,012 mg/kg). Ponadto w czterech próbkach stwierdzono obecność metrafenonu w zakresie 0,011-0,012 mg/kg (poziom dopuszczalny 0,5 mg/kg), w jednej prochlorazu w ilości 0,007 mg/kg oraz chloranu na poziomie 0,059 mg/kg (norma 0,7 mg/kg). Melaminę wykryto we wszystkich próbkach pieczarki w zakresie 0,013-0,56 mg/kg (tabele 5, 6 i 7). Należy dodać, że prochloraz stracił pozwolenie na stosowanie w uprawie pieczarki w dniu 01.10.2023 roku.

W jednej próbce owocników pieczarki obecny był tiametoksam w stężeniu 0,030 mg/kg, przewyższającym najwyższy dopuszczalny poziom (0,01 mg/kg). Ponadto tiametoksam miał pozwolenie na stosowanie do 30.04.2019 roku.

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

L.p.	Numer próby	Chlorek chlormekwatu	Chlorek mepikwatu	Prochloraz	Metrafenon	Chloran	Melamina
1	1	-	x	-	-	-	x
2	2	-	x	-	-	-	x
3	3	-	x	-	-	-	x
4	6	x	x	x	x	-	x
5	12	-	x	-	x	x	x
6	14	-	x	-	-	-	✗
7	17	-	x	-	-	-	✗
8	22	x	✗	-	-	-	x
9	23	-	x	-	-	-	x
10	28	-	x	-	-	x	x
11	31	x	x	-	x	-	x
12	32	-	x	-	-	-	x
13	35	-	x	-	-	-	x
14	38	-	x	-	-	-	x
15	44	-	x	-	-	-	x
16	52	-	x	-	-	-	x
17	53	x	x	-	-	-	x
18	69	x	-	-	x	-	x

Tabela 6. Częstotliwość wykrywania środków ochrony roślin w 18 próbach owocników z upraw konwencjonalnych.

Substancja czynna	Próbki zawierające pozostałości	
	Liczba	%
Chlorek mepikwatu	17	95
Chlorek chlormekwatu	5	28
Prochloraz	1	6
Metrafenon	4	23
Chloran	1	6

Tabela 7. Wyniki poziomu pozostałości środków ochrony roślin wykrywanych w owocnikach pieczarki z upraw konwencjonalnych.

Substancja czynna	Poziom pozostałości w próbce (mg/kg)	Zakres norm i ocena	
		NDP (mg/kg)	Wynik Zgodny / niezgodny
Chlorek mepikwatu	0,006 – 0,024	0,09	zgodny
Chlorek chlormekwatu	0,005 – 0,011	0,9	zgodny
Prochloraz	0,007±0,003	3,0	zgodny
Chloran	0,059±0,023	0,7	zgodny
Metrafenon	0,012±0,006	0,5	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/11312/2021. Wynik zgodny z wymaganiem, jeśli $x - U \leq \text{NDP}$; wynik niezgodny z wymaganiem, jeśli $x - U > \text{NDP}$;

Przeprowadzono również badania pozostałości środków ochrony roślin w próbkach owocników bocznika oraz próbkach podłoża do uprawy tych grzybów. W dwóch próbkach boczników nie stwierdzono żadnych pozostałości. W sześciu (55%) próbkach stwierdzono obecność chlorku chlormekwatu (0,008-0,42 mg/kg), a w dwóch chlorku mepikwatu (0,029-0,069 mg/kg). Poziom wykrywanych substancji nie przekraczał najwyższych dopuszczalnych poziomów. Trzy próbki zawierały chloran, jedna nadchloran oraz jedna melaminę i tiametoksam w stężeniach nie przekraczających dopuszczalnych norm.

W próbkach podłoża do uprawy bocznika, tylko w jednej stwierdzono chlorek chlormekwatu na poziomie 0,006 mg/kg, a poza tym w próbkach tych stwierdzano: azoksytrobinę, karbendazym, klotanidynę, tebukonazol, tetrakonazol, jon bromkowy, folpet i ftalimid (tabela 8). Przy czym jedna próbka zawierała 5 z tych substancji, w tym karbendazym i klotanidyna, które nie mają pozwolenia na stosowanie w uprawach rolniczych od 19.10.2020 r. Wykrywane substancje pochodzą z substratu (słomy) wykorzystywanego do produkcji podłoża bocznikowego.

Tabela 8. Wykaz pozostałości w podłożu do uprawy bocznika

Nr próbki	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Suma
1								x		x	2
2			x				x	x	x	x	5
3						x			x		2
4	x			x	x						3

* 1 - chlorek chlormekwatu; 2 - chlorek mepikwatu; 3 - azoksytrobinę; 4 - folpet; 5 - ftalimid; 6 - jon bromkowy; 7- karbendazym; 8 - klotianidyna; 9 - tebukonazol; 10 - tetrakonazol

4. Podsumowanie

1. W 24% próbek ekologicznego podłoża pieczarkowego nie stwierdzono żadnych pozostałości, w pozostałych wykrywano substancje chemiczne wykorzystywane w uprawie zbóż.
2. W większości próbek podłoża pieczarkowego dla upraw konwencjonalnych stwierdzono obecność chlorku mepikwatu, związku wykorzystywanego jako regulator wzrostu zbóż.
3. W dwóch próbkach (20%) owocników pieczarki z upraw ekologicznych stwierdzono pozostałości chlorku mepikwatu oraz w jednej próbce pozostałości chlorku chlormekwatu. Poziom wykrywanych substancji chemicznych nie przekraczał najwyższych dopuszczalnych norm.
4. W większości próbek owocników pieczarki z upraw konwencjonalnych stwierdzono obecność chlorku mepikwatu oraz w pięciu próbkach chlorku chlormekwatu.
5. W dwóch próbkach boczniaka (20%) nie stwierdzono żadnych pozostałości, a w sześciu (55%) próbkach stwierdzono obecność chlorku chlormekwatu bądź chlorku mepikwatu.
6. W próbkach owocników badanych grzybów wykryto prochloraz i tiametoksam, tj. substancje, które nie mają pozwolenia na stosowanie.
7. W każdej próbce podłoża do uprawy boczniaka stwierdzono pozostałości środków ochrony roślin, w tym chlorek chlormekwatu. Ponadto wykryto karbendazym i klotanidynę, które zostały wycofane ze sprzedaży na terenie UE.