SPRAWOZDANIE Z ZADANIA PT:

Warzywnictwo ekologiczne, w tym uprawa ziół: badania nad określeniem optymalnych środków ostrożności podejmowanych w gospodarstwie uwzględniających środki zapobiegające zanieczyszczeniu upraw ekologicznych środkami niedozwolonymi. Opracowanie instrukcji dla rolnika.

WYKONANEGO w:

Katedrze Roślin Warzywnych i Leczniczych,

Instytut Nauk Ogrodniczych,

SGGW w Warszawie

W RAMACH BADAŃ NA RZECZ ROLNICTWA EKOLOGICZNEGO

dotacja Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi nr DEJ.re.765.15.2025 z dn. 20 marca 2025r.

KIEROWNIK PROJEKTU: Prof. dr hab. Katarzyna Bączek

Wykonawcy: Prof. dr hab. Zenon Węglarz
Dr hab. Olga Kosakowska, prof. SGGW
Dr inż. Anna Pawełczak
Dr inż. Sylwia Styczyńska

Warszawa, 2025 r.

WSTĘP

Zgodnie z założeniami projektu w roku 2025 przeprowadzono prace dotyczące badań nad gromadzeniem się w wybranych ziołach alkaloidów pirolizydynowych oraz zanieczyszczeń pozostałościami pestycydów zarówno ziół jak i owoców roślin sadowniczych.

Alkaloidy pirolizydynowe (AP) to jedne z najbardziej toksycznych dla ludzi związków (działanie m.in. teratogenne i rakotwórcze), stanowiących zanieczyszczenia żywności, które wytwarzane są m.in. przez chwasty, np. starzec pospolity, starzec jakubek, a także kilka gatunków niezapominajki. Walka z tymi chwastami na plantacjach konwencjonalnych prowadzona jest dość skutecznie przy użyciu herbicydów, natomiast znacznie trudniejsza jest ona na plantacjach ekologicznych. Są one bardzo niebezpieczne w uprawie roślin zielarskich z przeznaczeniem na ziele, z których przy zbiorze (ze zwartego łanu) trudno usunąć chwasty.

W 2025r. przeprowadzono badania u rolników, na ekologicznych plantacjach mięty i melisy, dwóch ważnych roślinach zielarskich użytkowanych na ziele w cyklu wieloletnim oraz na polu doświadczalnym SGGW. Jest to pierwszy etap prac, których wyniki wykorzystane zostaną przy opracowaniu całościowych metodyk ekologicznej uprawy ziół uwzględniających zapobieganie zanieczyszczeniom surowców zielarskich AP. Niektóre wyniki uzyskane w bieżącym roku pozwalają już na wyciągniecie praktycznych wniosków przy uprawie badanych roślin.

W ramach projektu przeprowadzono również badania, których efektem było opracowanie wskaźników usychalności dla wybranych surowców zielarskich oraz owoców, przydatnych jednostkom certyfikujacym oraz IJHAR-S przy wyjaśnianiu niezgodności w rolnictwie ekologicznym, związanych z występowaniem pozostałości pestycydów w tych surowcach (tj. środków niedopuszczonych do stosowania w rolnictwie ekologicznym). Wskaźniki te opracowano także dla surowców liofilizowanych. Jest to związane z faktem iż liofilizowane owoce, warzywa i zioła cieszą się coraz wiekszą popularnością wśród konsumentów żywności ekologicznej, bywają jednak przedmiotem tzw. notyfikacji.

Efektem prac realizowanych w br. było przeprowadzenie webinaru dla pracowników IJHAR-S oraz jednostek certyfikujących, podczas których przedstawiono wyniki ww. badań, w którym uczestniczyło ponad 120 osób.

1. BADANIA NAD ZANIECZYSZCZENIEM SUROWCÓW ZIELARSKICH AP

Żywność ekologiczna, uznawana za produkt wysokiej jakości, powinna być wolna od zanieczyszczeń, w tym od niebezpiecznych dla zdrowia alkaloidów pirolizydynowych (AP). Związki te to jedne z najbardziej rozpowszechnionych w środowisku naturalnym i rolniczym substancji toksycznych, wywierających na ludzi działanie m.in. teratogenne i rakotwórcze. W uprawach ich głównym źródłem są chwasty z rodzin *Boraginaceae, Asteraceae* i *Fabaceae,* przy czym szczególnie niebezpieczne są starzec pospolity (*Senecio vulgaris*), starzec jakubek (*Jacobaea vulgaris*), oraz niezapominajki (*Myosotis* sp.). Skuteczne zwalczanie tych chwastów na plantacjach prowadzonych w sposób konwencjonalny jest możliwe przy użyciu herbicydów, natomiast na plantacjach ekologicznych stanowi poważne wyzwanie. Chwasty te szybko się namnażają, a w sprzyjających warunkach, podczas jednego sezonu wegetacyjnego ich nasiona mogą być wytwarzane nawet przez dwa kolejne pokolenia roślin. Są one szczególnie niebezpieczne w uprawie roślin zielarskich przeznaczonych na ziele, z których podczas zbioru (zwłaszcza w gęstych łanach) trudne jest ich usunięcie.

Do zanieczyszczenia surowców chwastami zawierającymi AP dochodzi najczęściej w trakcie zbioru ziela lub liści, gdy fragmenty tych chwastów dostają się do surowca. Dodatkowo AP rozpuszczalne w wodzie mają zdolność przemieszczania się wewnątrz rośliny, a także dyfundowania z korzeni do gleby, skąd mogą być pobierane przez sąsiadujące rośliny uprawne. Nie jest do końca jasne, czy i w jakim zakresie AP ulegają rozkładowi podczas suszenia surowców. Dlatego konieczne wydaje się również przeprowadzenie badań, które pozwolą prześledzić ich obecność w ziołach w całym procesie ich ekologicznej produkcji. Szczególnie ważne jest określenie składu gatunkowego chwastów występujących na plantacjach ziół, biorąc pod uwagę warunki środowiskowe i strukturę upraw. Wydaje się, że bardziej narażone na zanieczyszczenia są gatunki wieloletnie (większość roślin zielarskich) ze względu na trudności w zwalczaniu chwastów oraz dłuższy czas, w którym mogą pobierać AP z gleby. Proces pobierania i akumulacji tych alkaloidów może różnić się w zależności od gatunku. Dlatego istotne jest dokładne zbadanie tego mechanizmu na poszczególnych etapach rozwoju roślin, szczególnie w kontekście ustalenia optymalnego terminu zbioru surowca oraz sposobu jego obróbki pozbiorczej.

W 2025 r. badaniami objęto miętę pieprzową i melisę lekarską, dwa ważne gatunki zielarskie użytkowane na ziele w cyklu wieloletnim.

Prace te przeprowadzono w ramach trzech zadań:

A. Badania terenowe nad zanieczyszczeniem ekologicznych plantacji mięty pieprzowej i melisy lekarskiej chwastami.
B. Badania nad gromadzeniem się AP w nadziemnych i podziemnych organach starca zwyczajnego w okresie jego rozwoju ontogenetycznego.
C. Wstępne badania nad podatnością do pobierania z roztworu glebowego AP przez uprawne rośliny zielarskie.

A. Badania terenowe nad zanieczyszczeniem ekologicznych plantacji mięty pieprzowej i melisy lekarskiej chwastami

METODYKA

Badania przeprowadzono na ekologicznych plantacjach mięty pieprzowej i melisy lekarskiej, będących w różnym wieku. Lokalizacja doświadczeń:

1. ekologiczne gospodarstwo na Lubelszczyźnie (Fajsławice),
2. ekologiczne gospodarstwa na Mazowszu (Stare Wrońska oraz Wroninko),
3. ekologiczne pole doświadczalne SGGW w Warszawie (Wilanów).

Gatunek	Wiek roślin	Lokalizacja
MIĘTA PIEPRZOWA	1-roczne	Fajsławice, w. lubelskie
	1-roczne	SGGW w Warszawie
	3-letnie	Wroninko, w. mazowieckie
MELISA LEKARSKA	1-roczne	Fajsławice, w. lubelskie
	1-roczne	SGGW w Warszawie
	2-letnie	Stare Wrońska w. mazowieckie

Plantacje mięty pieprzowej

Plantacja mięty pieprzowej w 1 roku wegetacji, Fajsławice i Wilanów

Plantacja mięty pieprzowej w 3 roku wegetacji, Płońsk

Plantacje melisy lekarskiej

Plantacja melisy lekarskiej w 1 roku wegetacji, Fajsławice

Plantacja melisy lekarskiej w 2 roku wegetacji, Stare Wrońska

Na ww. plantacjach pobrano próby gleby do analiz laboratoryjnych (Tab.1), oceniono skład gatunkowy chwastów i określono ich ilościowość. Obserwacje zachwaszczenia przeprowadzono na wydzielonych losowo poletkach, każde o powierzchni 9 m^2, w 3 powtórzeniach. Przygotowano również pełną dokumentację fotograficzną chwastów, która posłużyła do opracowania **ATLASU CHWASTÓW** stanowiącego załącznik do niniejszego sprawozdania. Ze względu na użytkowy charakter tego opracowania, w ATLASIE wskazano, które z chwastów mogą stanowić źródło AP (zarówno źródło pierwotne jak i wtórne).

W pobranych próbach ziela mięty i melisy określono zawartość AP. Analizy wykonano w laboratorium komercyjnym, wg Rozporządzenia Komisji UE 2023/915 (Tab.1). Było to laboratorium akredytowane zgodnie z DIN EN ISO/IEC 17025:2018. Badanie przeprowadzono metodami GC-MS i LC-MSMS. W surowcach oznaczono następujące związki z grupy AP: echimidyna, erucifolina, europina, heliosupina, heliotryna, jakobina, lasiokarpina, monokrotalina, N-tlenek senecyfiliny, N-tlenek spartioidyny, N-tlenek echimidyny, N-tlenek echinatyny, N-tlenek erucifoliny, N-tlenek europiny, N-tlenek heliosupiny, N-tlenek heliotryny, N-tlenek intermedyny, N-tlenek indycyny, N-tlenek jakobiny, N-tlenek lasiokarpiny, N-tlenek likopsaminy, N-tlenek monokrotaliny, N-tlenek retrorsyny, N-tlenek usaraminy, N-tlenek rinderyny, N-tlenek senecioniny, N-tlenek integerryminy, N-tlenek senecywerniny, retrorsyna, usaramina, senecionina, senecyfilina, spartioidyna, senecywernina, integerrymina, senkirkina, trichodesmina, intermedyna, likopsamina, rinderyna, indycyna, echinatyna.

Badane surowce mięty i melisy oceniono również pod względem związków biologicznie aktywnych, decydujących o ich jakości; określono w nich zawartość i skład olejków eterycznych. Zawartość olejku eterycznego określono metodą farmakopealną. Skład chemiczny olejku określono metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas (GC-MS) przy użyciu aparatu firmy Shimadzu GC2050 wyposażonego w autosampler AOC30i oraz kapilarną, polarną kolumnę SH-PolarWax-MS (30 m; 0,25 mm; 0,25 µm). Warunki rozdziału: początkowa temperatura pieca – 60°C przez 2 min., następnie przyrost temperatury 6°C /min., temperatura końcowa 220 °C przez 5 min. Gaz nośny (He) o przepływie 24 ml/min. Temperatura komory nastrzykowej 210°C, detektora - 250°C. Split 1:20. Temperatura źródła jonów wynosiła 200°C. Próbkę – 1 µl roztworu olejku (5/100 v/v metanol) nanoszono na kolumnę chromatograficzną za pomocą autosamplera. Składniki olejku zidentyfikowano na podstawie ich widm masowych przy pomocy baz danych NIST20R i FFNSC.

Tabela 1. Analizy gleby.

gatunek	lokalizacja			Zawartość składników w mg/dm^3											
		pH	**Zasolenie**	**Azot azotanowy**	**Azot amonowy**	**Fosfor**	**Potas**	**Wapń**	**Magnez**	**Chlorki**	**Bor**	**Mangan**	**Miedź**	**Cynk**	**Żelazo**
			g KCl/dm^3	**N NO_3**	**N NH_4**	**P**	**K**	**Ca**	**Mg**	**Cl**	**B**	**Mn**	**Cu**	**Zn**	**Fe**
MIĘTA	**Fajsławice**	4,3	1,12	137	13	12	196	426	54	78	0,6	91,2	1,6	3,2	88,8
	SGGW	6,0	0,33	25	14	50	230	522	91	34	0,9	1,6	2,2	2,2	57,5
	Wroninko	7,2	0,46	53	6	35	88	2706	106	55	1,5	0,6	0,6	2,9	15,7
MELISA	**Fajsławice**	5,0	0,74	69	8	15	110	620	69	55	0,5	6,9	0,6	2,0	28,2
	SGGW	5,8	0,55	64	6	34	81	666	129	48	1,0	3,2	2,7	2,9	52,9
	Stare Wrońska	6,8	0,67	103	10	103	119	1522	158	41	2,0	0,8	0,9	3,2	22,3

WYNIKI

Tabela 2. Skład gatunkowy chwastów zidentyfikowanych na plantacjach mięty pieprzowej przed jej zbiorem

Lokalizacja plantacji	**POLETKO 1**		**POLETKO 2**		**POLETKO3**	
Fajsławice	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**
Komosa biała (*Chenopodium album* L.)	93	506,15	46	140,70	113	531,05
Chwastnica jednostronna (*Echinochloa crus-galli)*	38	34,90	51	40,75	8	6,50
Rdest plamisty *(Polygonum persicaria* L.)	29	143,25	26	90,60	18	50,15
Powój polny (*Convolvulus arvensis* L.)	10	45,35	1	3,35	0	-
Wyka sp. (*Vicia* sp.)	12	6,90	11	32,60	0	-
Maruna bezwonna (*Tripleurospermum inidorum* (L.)	7	44,10	0	-	10	42,45
Poziewnik szorstki (*Galeopsis tetrahit* L.)	5	20,10	6	26,35	0	-
Wierzbownica sp. (*Epilobium* sp.)	1	1,95	0	-	0	-
Dymnica pospolita (*Fumaria officinalis* L.)	2	9,00	17	43,90	0	-
Dziurawiec zwyczajny (*Hypericum perforatum* L.)	1	siewka	0	-	0	-
Rdest ptasi (*Polygonum aviculare* L.)	0	-	2	7,25	0	-
Bodziszek drobny (*Geranium pusillum* L.*)*	0	-	0	-	1	1,83
Żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora* Cav.)	0	-	0	-	1	3,90
suma		**811,7**		**385,5**		**635,88**
SGGW	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**
Chwastnica jednostronna (*Echinochloa crus-galli* L.)	68	569,25	56	492,12	75	639,23
Szarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus* L.)	21	878,7	16	624,13	17	635,6
Żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora* Cav.)	8	96,6	10	106,31	8	99,3
Oset kędzierzawy (*Carduus crispus* L.)	13	282,6	5	146,3	15	303,3
Tasznik pospolity (*Capsella bursa pastoris* L.)	2	3,2	4	8,9	7	10,3
suma		**1830,35**		**1377,76**		**1687,73**
Wroninko	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**
Wiechlina roczna (*Poa annu*a L.)	40	940,30	213	629,20	105	442,05
Rzepicha leśna (*Rorippa sylvestris* (L.) Besser)	40	206,95	8	55,05	0	-
Wilczomlecz obrotny (*Euohorbia helioskopia* L.)	53	130,00	0	-	0	-
Bratek polny (*Viola arvensis* Murr.)	21	122,90	19	101,80	0	-
Przetacznik polny (*Veronica arvensis* L.)	0	-	1	2,80	0	-
Przetacznik perski (*Veronica persica* Poir.)	2	9,60	0	-	0	-
Babka większa (*Plantago major* L.)	1	52,30	0	-	0	-
Rdest ptasi (*Polygonum aviculare* L.)	2	11,35	0	-	1	7,65
Komosa biała (*Chenopodium album* L.)	3	47,50	9	305,65	11	967,20
Piaskowiec macierzankowy (*Arenaria serpyllifolia* L.)	5	11,75	4	19,90	0	-
Trzcinnik sp. (*Calamagrostis* sp.)	3	6,70	0	-	0	-
Tasznik pospolity (*Capsella bursa pastoris* L.)	0	-	1	1,50	0	-
Szarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus* L.)	0	-	2	16,45	37	207,55
Dymnica pospolita (*Fumaria officinalis* L.)	0	-	1	37,00	0	-
Przytulia czepna (*Galium aparine* L.)	0	-	0	-	17	499,50
suma		**1539,35**		**1169,35**		**2123,95**

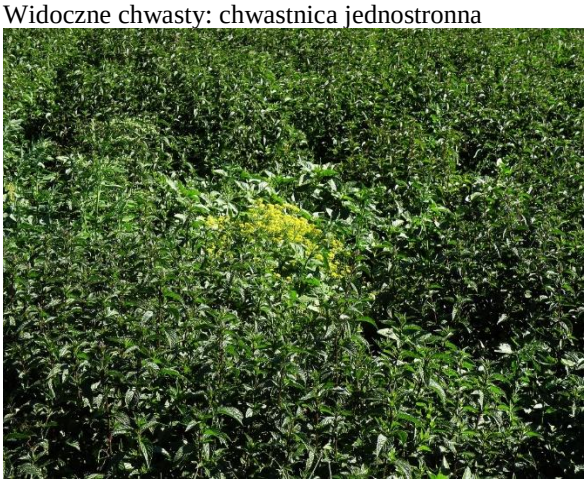
Tablica 1. Chwasty na plantacjach mięty pieprzowej

Widoczne chwasty: rdest plamisty, szarłat szorstki, chwastnica jednostronna

Widoczne chwasty: maruna bezwonna, dymnica pospolita, komosa biała, rdest plamisty, chwastnica jednostronna, wyka sp.

Widoczne chwasty: chwastnica jednostronna

Widoczne chwasty: komosa biała, szarłat szorstki



Widoczne chwasty: komosa biała, szarłat szorstki, rzepicha leśna

Widoczne chwasty: komosa biała, trzcinnik

Tabela 3. Skład gatunkowy chwastów zidentyfikowanych na plantacjach melisy lekarskiej przed jej zbiorem

Lokalizacja plantacji	**POLETKO 1**		**POLETKO 2**		**POLETKO3**	
Fajsławice	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**
Sit dwudzielny (*Juncus bufonius* L)	74	191,00	69	92,50	15	40,10
Szarota błotna (*Gnaphalium uliginosum* L.)	39	34,60	20	30,50	23	27,25
Skrzyp polny (*Equisetum arvense* L.)	24	37,95	2	2,90	0	-
Perz właściwy (*Elymus repens*)	21	35,35	1	0,75	13	5,65
Komosa biała (*Chenopodium album* L.)	16	59,75	5	11,60	9	7,90
Maruna bezwonna (*Tripleurospermum inidorum* (L.)	10	37,20	0	-	10	35,25
Bratek polny (*Viola arvensis* Murr.)	8	17,95	3	2,90	8	10,40
Przymiotno kanadyjskie (*Erigeron canadensis* L.)	8	10,80	1	5,00	7	8,60
Przytulia fałszywa (*Galium spurium* L.)	3	9,35	1	1,25	15	6,70
Jasnota purpurowa (*Lamium purpureum* L.)	1	3,75	0	-	0	-
Kurzyślad polny (*Anagallis arvensis* L.)	0	-	2	1,10	0	-
Rdestówka powojowata (*Fallopia convolvulus* (L) A Löwe)	0	-	1	4,80	0	-
Przetacznik sp. (*Veronica* sp.)	0	-	1	1,55	1	1,20
Mlecz kolczasty (*Sonchus asper* L.(Hill))	0	-	1	5,10	0	-
Starzec zwyczajny (*Senecio vulgaris* L.)	0	-	0	-	1	10,40
Łyszczec polny (*Psammophiliella muralis* (L.) Ikonn.)	0	-	0	-	1	2,85
Chwastnica jednostronna (*Echinochloa crus-galli*)	0	-	1	1,90	1	2,90
Rdest plamisty (*Polygonum persicaria* L.)	0	-	0	-	1	2,80
siewki drzew (wierzba, topola)	13	3,65	45	8,10	11	1,95
suma		**441,35**		**169,95**		**163,95**
SGGW	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**
Chwastnica jednostronna (*Echinochloa crus-galli* L.)	172	2662,85	205	3936,35	184	2759,36
Szarłat szorstki (*Amaranthus retroflexus* L.)	71	3046,45	85	3137,21	83	3145,13
Oset kędzierzawy (*Carduus crispus* L.)	47	812,4	35	792,4	40	800,5
Żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora* Cav.)	18	331,05	11	235,53	15	298,51
Komosa biała (*Chenopodium album* L.)	6	284,45	3	151,13	7	293,12
suma		**7137,20**		**8252,62**		**7296,62**
Stare Wrońska	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**	**liczba**	**masa (g)**
Starzec zwyczajny (*Senecio vulgaris* L.)	53	1166,80	23	89,4	5	61,70
Chwastnica jednostronna (*Echinochloa crus-galli*)	0	-	0	-	21	86,10
Gwiazdnica pospolita (*Stellaria media* (L.) Vill.)	0	-	0	-	3	16,45
Bratek polny (*Viola arvensis* Murr.)	0	-	1	3,35	3	2,00
Żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora* Cav.)	2	36,10	1	4,6	1	3,90
Żółtlica owłosiona (*Galinsoga quadriradiata* Ruiz & Pav.)	1	14,85	0	-	2	7,10
Rdest ptasi (*Polygonum aviculare* L.)	0	-	1	3,35	12	322,70
Tasznik pospolity *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik.)	0	-	4	62,15	4	5,15
Wiechlina roczna (*Poa annua* L.)	0	-	0	-	17	202,80
Komosa biała (*Chenopodium album* L.)	2	138,65	18	378,30	6	209,5
Maruna bezwonna (*Tripleurospermum inidorum* (L.) Sch.Bip.	0	-	1	11,80	0	-
Mniszek lekarski (*Taraxacum officinale* F.H. Wiggers coll.)	0	-	1	2,75	0	-
suma		**1356,4**		**555,7**		**914,4**

Tablica 2. Chwasty na plantacjach melisy lekarskiej

Widoczne chwasty: starzec zwyczajny, komosa biała

Widoczny szarłat szorstki

Widoczne chwasty: rdest ptasi, starzec zwyczajny, tasznik pospolity

Widoczna wiechlina roczna i tasznik pospolity

Widoczne chwasty: chwastnica jednostronna, tasznik pospolity, starzec zwyczajny, bratek polny

Widoczne chwasty: tasznik pospolity, starzec zwyczajny, chwastnica jednostronna

Poziom zachwaszczenia na badanych plantacjach mięty był wysoki. Na plantacji w Fajsławicach, wśród zidentyfikowanych chwastów, największy udział miała komosa biała. Licznie występowały także chwastnica jednostronna, rdest plamisty, powój polny i wyka. Na plantacji w SGGW również dominowała chwastnica jednostronna, w dużych ilościach występował także szarat szorstki. Na plantacji Wroninko (rośliny 3 letnie) dominowała wiechlina roczna, wilczomlecz obrotny i rzepicha leśna. W ogólnej strukturze zachwaszczenia dominowały chwasty dwuliścienne, a z jednoliściennych występowały głównie chwastnica jednostronna i wiechlina roczna (Tab. 2; Tabl. 1). Pomimo znacznego zachwaszczenia, ziele mięty pozyskane z tych plantacji było wolne od zanieczyszczenia AP. Może być to związane z tym, że wśród zidentyfikowanych chwastów nie stwierdzono obecności starca i niezapominajki.

Zachwaszczenie na plantacjach melisy było dość zróżnicowane. W Fajsławicach, wśród zidentyfikowanych chwastów przeważały: sit dwudzielny, szarota błotna oraz perz właściwy. Obecne były również, w znacznych ilościach: komosa biała i skrzyp polny, a także siewki wierzby i topoli. Wśród chwastów powtarzających się na każdym poletku obecne były m.in. bratek (fiołek) polny oraz przytulia fałszywa. Rośliny te były jednak mniej liczne i nie generowały dużej biomasy. Na plantacji w SGGW bardzo licznie pojawiły się chwastnica jednostronna i szarat szorstki, które razem z ostem kędzierzawym budowały główną masę zachwaszczenia. Z kolei na plantacji w Starych Wrońskach dominował starzec zwyczajny, miejscowo pojawiła się także chwastnica jednostronna, wiechlina roczna i komosa biała. Wydaje się, że struktura zachwaszczenia na tej plantacji była mocno niejednorodna: każde poletko miało nieco inny zestaw dominujących chwastów (Tab. 3; Tabl. 2).

Tabela 4. Zawartość AP w zielu mięty pieprzowej i melisy lekarskiej (µg/kg s.m.)

Gatunek/ lokalizacja plantacji	N-tlenek senecyfiliny/ N-tlenek spartioidyny	N-tlenek retrorsyny/ N-tlenek usaraminy	N-tlenek senecioniny/ N-tlenek integerryminy	**SUMA**
Mięta pieprzowa				
Fajsławice	0,0	0,0	0,0	0,0
SGGW	0,0	0,0	0,0	0,0
Wroninko	0,0	0,0	0,0	0,0
Melisa lekarska				
Fajsławice	0,0	0,0	0,0	0,0
SGGW	0,0	0,0	0,0	0,0
Stare Wrońska **melisa rosnąca w bezpośredniej bliskości starca zwyczajnego**	49,0 ± 24	23,0 ± 12	26,0 ± 1	**98,0**
Stare Wrońska **melisa rosnąca w oddaleniu od starca zwyczajnego**	18,2 ± 9,1	0,0	0,0	**18,2**

Wśród badanych prób mięty i melisy obecność AP stwierdzono jedynie w zielu melisy pochodzącym z plantacji Stare Wrońska. Na plantacji tej do celów porównawczych pobrano dwie próby surowca, tj. ziele melisy rosnącej w bezpośredniej bliskości starca będącego źródłem zanieczyszczenia AP, jak i w wyraźnym oddaleniu od tego gatunku. Warto podkreślić, iż obydwie próby zebrano ręcznie (w surowcu melisy nie było żadnych fragmentów starca). Obecność AP stwierdzono w obydwu próbach, przy czym w próbie pobranej z melisy rosnącej w bezpośrednim sąsiedztwie starca związków tych było 5-krotnie więcej, tj. 98 µg/kg s.m. (Tab. 4). Uzyskane wyniki wskazują, iż melisa lekarska może pobierać AP z roztworu glebowego.

Tabela 5. Zawartość i skład olejków eterycznych w zielu mięty pieprzowej (%)

Składniki olejku	Lokalizacja plantacji		
	Fajsławice	**SGGW**	**Wroninko**
Zawartość olejku	**2,15**	**2,35**	**2,80**
Myrcene	0,20	0,24	0,00
Limonene	0,79	0,76	0,52
Eucalyptol	3,20	3,89	0,00
Pinene <alpha->	0,28	0,36	0,00
Isovalerate <2-methylbutyl->	0,00	0,06	0,00
Acetate <3-octyl->	0,08	0,00	0,04
Octan-3-ol	0,23	0,00	0,11
Isomenthone	**27,50**	**47,64**	**36,99**
Menthofuran	4,23	1,07	0,29
Menthone	**5,66**	**8,88**	**6,98**
Bourbonene <beta->	0,16	0,17	0,27
Isomenthyl acetate	0,27	0,09	0,12
Pinocamphone <cis->	0,10	0,23	0,04
Linalool	0,10	0,00	0,22
Menthyl acetate	**19,49**	**6,99**	**12,41**
Isopulegol <iso>	0,13	0,12	0,10
Pulegone	0,13	0,13	0,06
Neomenthyl acetate	0,54	0,07	0,14
Caryophyllene <(E)->	0,65	1,82	1,44
Neomenthol	2,95	1,72	3,12
dl-Menthol	0,77	0,29	0,53
Menthol	**27,73**	**19,13**	**30,23**
Pulegone	2,03	1,23	1,04
Nerolidol <(E)->	0,26	0,24	0,31
Muurola-4(14),5-diene <cis->	0,00	0,10	0,09
Terpineol <delta->	0,16	0,12	0,13
Cubebene <beta->	0,86	2,14	1,87
Piperitone	1,00	1,53	1,14
Bicyclogermacrene	0,00	0,15	0,14
Elemene <beta->	0,12	0,24	0,05
Viridiflorol	0,10	0,19	0,23

Zawartość olejku eterycznego w zielu mięty pozyskanym z badanych plantacji wynosiła od 2,15% (Fajsławice) do 2,80 (Wroninko). W olejku zidentyfikowano 31 związków. Wyraźnie dominowały izomenton, mentol i octan mentylu. Najwyższym udziałem izomentonu (47,64%) wyróżniła się mięta zebrana na plantacji w SGGW, podczas gdy najwięcej mentolu (30,23%) stwierdzono w olejku mięty z Wroninka. Nie wykazano zależności pomiędzy stopniem i strukturą zachwaszczenia plantacji, a zawartością i składem chemicznym olejków eterycznych (Tab. 5)

Tabela 6. Zawartość i skład olejków eterycznych w zielu melisy lekarskiej (%)

Składniki olejku	Lokalizacja plantacji			
	Fajsławice	SGGW	Stare Wrońska	
			melisa rosnąca w bezpośredniej bliskości starca zwyczajnego	melisa rosnąca w oddaleniu od starca zwyczajnego
Zawartość olejku	**0,15**	**0,18**	**0,20**	**0,18**
Ocimene <(E)-, beta->	0,45	0,33	0,68	0,59
Octan-3-one	0,11	0,21	0,16	0,14
Hept-5-en-2-one <6-methyl->	0,17	0,72	0,31	0,22
Ocimenone <cis->	0,00	0,13	0,00	0,00
1-Octen-3-ol	0,34	0,48	1,16	1,12
Isomenthone	2,17	0,00	0,00	0,00
Citronellal	**7,72**	**9,88**	**5,43**	**6,17**
(-)-.beta.-Bourbonene	0,00	0,00	0,54	0,65
Linalool	0,61	0,39	1,68	1,84
Citronellate <methyl->	1,52	1,12	0,00	0,95
Linalyl anthranilate	0,00	0,00	0,32	0,33
Caryophyllene <(E)->	**8,98**	**6,92**	**13,05**	**14,16**
Rose furan oxide	4,63	0,25	0,00	0,00
dl-Menthol	1,62	0,00	0,00	0,00
Citronellol	0,00	0,13	0,00	0,16
Humulene <alpha->	0,55	0,45	2,19	1,22
Neral	**24,89**	**28,50**	**24,90**	**25,19**
Geranate <methyl->	0,41	0,58	0,47	0,54
Cubebene <beta->	1,05	0,00	0,00	0,00
Bisabolene	1,66	0,14	0,34	0,26
Geranial	**37,19**	**41,34**	**35,98**	**37,15**
Geranyl acetate <trans->	2,65	3,07	2,57	1,98
Citronellol	0,34	0,14	0,00	0,14
Farnesyl acetate	0,00	0,00	0,82	0,98
Geraniol	1,08	0,25	0,22	0,15
Ionone <(E)-, beta->	0,00	0,38	0,87	0,65
Caryophyllene oxide	0,00	2,99	2,47	1,25

Zawartość olejku eterycznego w zielu melisy wahała się od 0,15 do 0,20%. Rośliny rosnące w bezpośredniej bliskości starca z plantacji Stare Wrońska zawierały go nieco więcej (0,20%). W oleju oznaczono 27 związków, wśród których dominowały citronellal, neral, geranial oraz kariofilen. Nie stwierdzono kierunkowej zależności pomiędzy stopniem i strukturą zachwaszczenia plantacji, a zawartością i składem chemicznym olejków eterycznych (Tab. 6)

B. Badania nad gromadzeniem się AP w nadziemnych i podziemnych organach starca zwyczajnego w okresie jego rozwoju ontogenetycznego

METODYKA

Doświadczenie założono późna wiosną na polu doświadczalnym SGGW. Nasiona starca pozyskane w poprzednim sezonie wegetacyjnym wysiano wprost do gruntu.

Warianty doświadczenia:

- pełny dostęp światła słonecznego
- zacienienie 40% (symulacja warunków, w którym chwasty rosną w łanie rośliny uprawnej).

Surowce do badań stanowiły całe rośliny starca zwyczajnego (organy nadziemne i podziemne) zebrane w trzech fazach rozwojowych, tj.: w fazie wegetatywnej (siewki), na początku kwitnienia oraz w okresie zawiązywania nasion. Po zbiorze zostały one wysuszone w temp. 35°C, wstępnie rozdrobnione i przekazane do analizy na zawartość AP do komercyjnego laboratorium, akredytowanego wg DIN EN ISO/IEC 17025:2018.

W wynikach nie podano szczegółowych danych dotyczących zawartości poszczególnych AP w surowcach starca. Było to związane z metodą analizy AP stosowanej standardowo w akredytowanych laboratoriach. Zawartość AP w badanych surowcach starca była tak wysoka, iż metoda ta nie pozwoliła na pomiar zawartości ocenianych związków (mimo prób dostosowania metody do potrzeb niniejszej analizy), a jedynie na wskazanie że ich zawartość była wyższa niż 750 µg/kg s.m. (>750 µg/kg s.m.).

Ogólny widok doświadczenia

Starzec przy pełnym dostępie światła słonecznego

Starzec pod siatką cieniującą

Starzec w fazach rozwojowych, w których pobrano surowiec do analiz na zawartość AP

FAZA WEGETATYWNA

POCZĄTEK KWITNIENIA

ZAWIĄZYWANIE NASION

Starzec rosnący przy różnym dostępie światła słonecznego

PEŁNE SŁOŃCE SIATKA CIENIUJĄCA

FAZA WEGETATYWNA

POCZATEK KWITNIENIA

ZAWIĄZYWANIE NASION

WYNIKI

Tabela 7. Zawartość AP w roślinach starca zwyczajnego (µg/kg s.m.)

AP obecne z roślinach starca	Faza wegetatywna		Początek kwitnienia		Zawiązywanie nasion	
	ŚWIATŁO	CIEŃ	ŚWIATŁO	CIEŃ	ŚWIATŁO	CIEŃ
Jakobina	0,00	-*	0,00	0,00	7,7±3,8	0,00
N-tlenek senecyfiliny/N-tlenek spartioidyny	>750	-	>750	>750	>750	>750
N-tlenek erucifoliny	<50	-	<50	<50	<50	<50
N-tlenek jakobiny	24±12	-	55±28	63±32	34±17	36±18
N-tlenek retrorsyny/N-tlenek usaraminy	>750	-	>750	>750	>750	>750
N-tlenek senecioniny/N-tlenek integerryminy	>750	-	>750	>750	>750	>750
N-tlenek senecywerniny	>750	-	>750	>750	>750	>750
Retrorsyna/usaramina	>750	-	>750	>750	>750	>750
Senecionina	>750	-	>750	>750	>750	>750
Senecyfilina/spartioidyna	>750	-	>750	>750	>750	>750
Senecywernina/integerrymina	>750	-	>750	>750	>750	>750
Senkirkina	49±25	-	20±10	29±15	30±15	18,1±9,0

* podczas analizy tej próby doszło do uszkodzenia aparatury w laboratorium analitycznym

Otrzymane wyniki wskazują, że niezależnie od fazy rozwojowej starca i dostępu światła słonecznego, poziom AP u tej rośliny jest bardzo wysoki. Uwagę zwraca fakt, iż ekstremalnie wysoką zawartość AP (powyższej 750 µg/kg s.m.) stwierdzono już w siewkach – we wczesnej fazie wegetatywnej (Tab. 7).

C. Wstępne badania nad podatnością do pobierania z roztworu glebowego AP przez uprawne rośliny zielarskie

METODYKA

Badania przeprowadzono na Polu Doświadczalnym SGGW w Wilanowie. Obiektem badawczym była mięta pieprzowa (roślina o stosunkowo szybkim tempie wzrostu).

Do badań użyto pojemniki (wazony) o pojemności 8 litrów, stosowane standardowo w doświadczeniach wazonowych. Wazony wypełniano substratem składającym się z dwóch równych części odkwaszonego torfu wysokiego, wzbogaconego kompostem ekologicznym i mady rzecznej. W każdym wazonie wysadzano 5 sadzonek mięty pieprzowej. Sadzonki wyprodukowano wiosną w ramach niniejszego doświadczenia.

Czynniki doświadczenia:

A. Aplikacja alkaloidów pirolizydynowych
   a1. Kontrola (mięta rosnąca bez źródła AP)
   a2. Mięta rosnąca w podłożu wymieszanym z suchym zielem starca
   a3. Mięta rosnąca współrzędnie ze starcem
B. Warunki uprawy mięty pieprzowej – dostęp światła słonecznego
   b1. Przy pełnym świetle
   b2. Przy 40% zacienieniu

W każdym wariancie użyto 7 wazonów. W wariancie z dodatkiem ziela starca (a2), do gleby dodawano 10 g rozdrobnionego, suchego ziela starca na wazon. W wariancie współrzędnej uprawy mięty ze starcem (a3) do wazonów wysadzono 5 siewek starca w fazie min. dwóch liści właściwych (rozsadę starca wyprodukowano w ramach niniejszego doświadczenia w szklarni). Doświadczenie przeprowadzono w warunkach pełnego dostępu światła słonecznego do roślin (b1) i przy częściowym zacienieniu (b2). Wariant drugi symulował warunki łanu, w którym rosną chwasty – sytuacja bezpośrednio przed mechanicznym zbiorem ziela mięty.

Doświadczenie założono w końcu maja br. Pomiary biometryczne i określenie masy ziela przeprowadzono na 20 roślinach w dwóch fazach rozwojowych: wegetatywnej i na początku kwitnienia roślin (Tab. 8).

Tabela 8. Terminy zbioru ziela mięty

Faza rozwojowa	**1 pokos**	**2 pokos**	**3 pokos**
Faza wegetatywna	17 czerwca	22 lipca	30 września
Początek kwitnienia	18 lipca	30 września	-

Przed każdym zbiorem wykonano obserwacje wysokości roślin i długości międzywęźli (pomiędzy 3 i 4 liściem licząc od wierzchołka) oraz określano świeżą i suchą masę ziela (g/roślinę). Dodatkowo, u roślin w fazie wegetatywnej, przy pierwszym pokosie zmierzono długość i szerokość liści.

Analizy chemiczne

W powietrznie suchym surowcu (zielu mięty) przyprowadzono analizy na zawartość AP (podobnie jak opisano w części A niniejszego sprawozdania). W surowcu określono także zawartość i skład chemiczny olejku eterycznego (metodyka przedstawiona została w części A), a także ogólną zawartość związków fenolowych (polifenole).

Ogólna zawartość polifenoli

Odważono 1 g sproszkowanego surowca (ziele lub organy podziemne), umieszczono w kolbie okrągłodennej 250 ml, dodano 150 ml wody destylowanej i ogrzewano przez 30 min we wrzącej łaźni wodnej. Po schłodzeniu pod zimnym strumieniem wody przeniesiono ilościowo do kolby miarowej 250 ml i uzupełniono wodą. Pozostawiono do sedymentacji, a następnie przesączono przez bibułę, odrzucając pierwsze 50 ml. Pozostały przesącz wykorzystano do badań. Do oznaczenia zawartości polifenoli 5 ml przesączu rozcieńczono wodą do 25 ml, a z tego 2 ml roztworu połączono z 1 ml odczynnika Follina, 10 ml wody i uzupełniono roztworem węglanu sodu (290 g/l) do 25 ml. Po 30 min zmierzono absorbancję przy 760 nm (A1). Przygotowano roztwór porównawczy, rozpuszczając 50 mg pirogalolu w 100 ml wody, z którego pobrano 5 ml i rozcieńczono do 100 ml. Z tego 2 ml roztworu zmieszano z 1 ml odczynnika Follina, 10 ml wody i uzupełniono roztworem węglanu sodu do 25 ml. Po 30 min zmierzono absorbancję przy 760 nm (A3). Do przeliczeń zastosowano następujący wzór:

$X=62,5*(A_1)*m_2 / A_3*m_1$

Zakładanie doświadczenia wazonowego z miętą pieprzową

Dodatek ziela starca do podłoża

Wypełnianie pojemników podłożem

Przygotowane pojemniki (wazony)

Sadzonki mięty w wazonach

Sadzonki mięty

Siewki starca

Sadzonki mięty w wazonie

Prace przy sadzeniu mięty i starca

Ogólny widok doświadczenia

Rośliny mięty rosnące na świetle

Rośliny mięty rosnące w zacienieniu

WYNIKI

Tabela 9. Wysokość roślin (cm)

Faza rozwojowa	Dostęp światła	Źródło AP											
		a1				**a2**				**a3**			
		pokos 1	pokos 2	pokos 3	**średnia**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**średnia**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**średnia**
Faza wegetatywna	**b1**	32,50	38,40	25,23	**32,04**	32,57	28,60	22,05	**27,74**	21,83	22,80	21,35	**21,99**
	b2	41,20	39,40	30,20	**36,93**	38,86	25,40	35,40	**33,22**	27,67	21,80	30,24	**26,57**
Początek kwitnienia	**b1**	65,50	23,30	-	**44,40**	59,50	24,10	-	**41,80**	32,75	22,60	-	**25,67**
	b2	71,60	31,35	-	**51,47**	64,80	32,50	-	**48,05**	44,80	28,65	-	**36,72**

Tabela 10. Długość międzywęźli (cm)

Faza rozwojowa	Dostęp światła	Źródło AP											
		a1				**a2**				**a3**			
		pokos 1	pokos 2	pokos 3	**średnia**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**średnia**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**średnia**
Faza wegetatywna	**b1**	3,40	4,85	2,0	**3,41**	3,42	3,85	1,8	**3,02**	3,10	2,52	1,3	**2,3**
	b2	5,48	4,86	2,2	**4,18**	5,34	4,02	1,9	**3,75**	5,70	2,70	2,1	**3,5**
Początek kwitnienia	**b1**	3,25	1,7	-	**2,47**	5,75	1,4	-	**3,57**	2,70	1,3	-	**2,00**
	b2	5,30	2,0	-	**3,65**	6,65	1,8	-	**4,22**	3,08	1,9	-	**2,49**

A. Aplikacja alkaloidów pirolizydynowych
a1. Kontrola (mięta rosnąca bez źródła AP)
a2. Mięta rosnąca w podłożu wymieszanym z suchym zielem starca
a3. Mięta rosnąca współrzędnie ze starcem

B. Warunki uprawy mięty pieprzowej – dostęp światła słonecznego
b1. Przy pełnym świetle
b2. Przy 40% zacienieniu

Tabela 11. Świeża masa ziela (g/roślinę)

Faza rozwojowa	Dostęp światła	Źródło AP											
		a1				**a2**				**a3**			
		pokos 1	pokos 2	pokos 3	**suma**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**suma**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**suma**
Faza wegetatywna	**b1**	22,50	25,00	15,90	**63,40**	20,00	22,50	15,30	**57,80**	10,00	17,50	12,70	**40,20**
	b2	22,50	6,50	5,80	**34,80**	20,00	7,50	7,20	**34,70**	7,50	3,20	7,00	**17,70**
Początek kwitnienia	**b1**	46,67	20,60	-	**67,27**	46,67	12,60	-	**59,27**	20,00	12,30	-	**32,30**
	b2	40,00	11,30	-	**51,30**	30,00	7,60	-	**37,60**	13,33	7,00	-	**20,33**

Tabela 12. Sucha masa ziela (g/roślinę)

Faza rozwojowa	Dostęp światła	Źródło AP											
		a1				**a2**				**a3**			
		pokos 1	pokos 2	pokos 3	**suma**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**suma**	pokos 1	pokos 2	pokos 3	**suma**
Faza wegetatywna	**b1**	3,90	5,15	6,48	**15,53**	3,68	4,12	5,78	**13,58**	1,70	3,02	3,38	**8,10**
	b2	3,05	1,44	1,89	**6,38**	2,70	0,86	1,96	**5,52**	1,05	0,77	2,23	**4,05**
Początek kwitnienia	**b1**	14,07	7,20	-	**21,27**	11,67	4,72	-	**16,39**	3,84	4,48	-	**8,32**
	b2	7,80	3,56	-	**11,36**	6,11	3,25	-	**9,36**	2,85	2,25	-	**5,10**

A. Aplikacja alkaloidów pirolizydynowych
a1. Kontrola (mięta rosnąca bez źródła AP)
a2. Mięta rosnąca w podłożu wymieszanym z suchym zielem starca
a3. Mięta rosnąca współrzędnie ze starcem

B. Warunki uprawy mięty pieprzowej – dostęp światła słonecznego
b1. Przy pełnym świetle
b2. Przy 40% zacienieniu

Tabela 13. Masa rozłogów (g/roślinę)

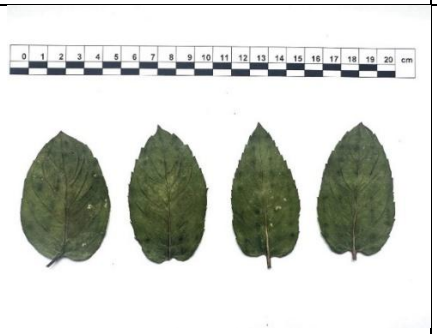
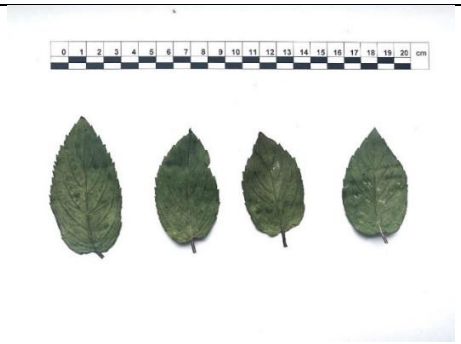
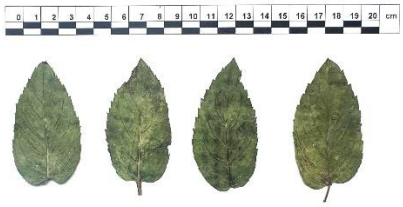
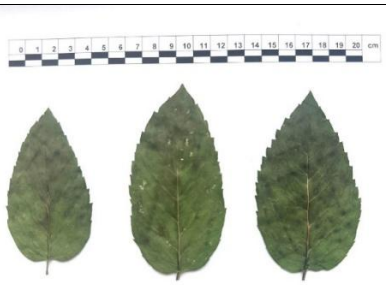
Faza rozwojowa	Dostęp światła	Źródło AP					
		a1		**a2**		**a3**	
		Świeża masa	Sucha masa	Świeża masa	Sucha masa	Świeża masa	Sucha masa
Faza wegetatywna	**b1**	36,8	8,89	41,50	8,07	15,00	3,90
	b2	6,50	1,60	8,50	1,86	4,90	1,62
Początek kwitnienia	**b1**	49,3	10,82	30,0	9,98	18,9	5,08
	b2	13,7	3,90	9,2	3,09	7,4	2,37

Tabela 14. Charakterystyka liści

Faza rozwojowa	Dostęp światła	Źródło AP		
		a1	**a2**	**a3**
Długość (cm)	**b1**	6,97	6,25	7,00
	b2	9,13	9,13	9,25
Szerokość (cm)	**b1**	3,88	3,25	3,63
	b2	4,50	4,50	5,13

A. Aplikacja alkaloidów pirolizydynowych
a1. Kontrola (mięta rosnąca bez źródła AP)
a2. Mięta rosnąca w podłożu wymieszanym z suchym zielem starca
a3. Mięta rosnąca współrzędnie ze starcem

B. Warunki uprawy mięty pieprzowej – dostęp światła słonecznego
b1. Przy pełnym świetle
b2. Przy 40% zacienieniu

	a1	a2	a3
b1			
b2			

A. Aplikacja alkaloidów pirolizydynowych
a1. Kontrola (mięta rosnąca bez źródła AP)
a2. Mięta rosnąca w podłożu wymieszanym z suchym zielem starca
a3. Mięta rosnąca współrzędnie ze starcem

B. Warunki uprawy mięty pieprzowej – dostęp światła słonecznego
b1. Przy pełnym świetle
b2. Przy 40% zacienieniu

Tabela 15. Zawartość AP w zielu mięty (µg/kg s. m.)

FAZA ROZWOJOWA	b1				b2		
	a1	**a2**	**a3**		**a1**	**a2**	**a3**
WEGETATYWNA							
N-tlenek senecyfiliny/N-tlenek spartioidyny	0,00	26 ± 13	148 ± 74		0,00	14,7 ± 7,4	59 ± 30
N-tlenek retrorsyny/N-tlenek usaraminy	0,00	0,00	36 ± 18		0,00	0,00	39 ± 20
N-tlenek senecioniny/N-tlenek integerryminy	0,00	20 ± 10	126 ± 63		0,00	13,6 ± 6,8	14,9 ± 7,5
N-tlenek senecywerniny	0,00	0,00	26 ± 13		0,00	0,00	29 ± 15
Suma	0	**46,0**	**336,0**		0,00	**28,3**	**141,9**
POCZATEK KWITNIENIA							
N-tlenek senecyfiliny/N-tlenek spartioidyny	0,00	280 ± 140	4920		0,00	27 ± 13	3600
N-tlenek retrorsyny/N-tlenek usaraminy	0,00	96 ± 48	790 ± 400		0,00	28 ± 14	540 ± 270
N-tlenek senecioniny/N-tlenek integerryminy	0,00	270 ± 130	1820 ± 910		0,00	15,7 ± 7,8	600 ± 300
N-tlenek senecywerniny	0,00	38 ± 19	420 ± 210		0,00	0,00	154 ± 77
Senecyfilina	0,00	0,00	28,5		0,00	0,00	38,3
Suma	0,00	**684,0**	**7978,5**		0,00	**70,7**	**4932,3**

A. Aplikacja alkaloidów pirolizydynowych
a1. Kontrola (mięta rosnąca bez źródła AP)
a2. Mięta rosnąca w podłożu wymieszanym z suchym zielem starca
a3. Mięta rosnąca współrzędnie ze starcem

B. Warunki uprawy mięty pieprzowej – dostęp światła słonecznego
b1. Przy pełnym świetle
b2. Przy 40% zacienieniu

Tabela 16. Zawartość AP w organach podziemnych mięty uprawianej na świetle (µg/kg s.m.)

AP	**a1**	**a2**	**a3**
N-tlenek senecyfiliny/N-tlenek spartioidyny	0,00	0,00	12 ± 6
N-tlenek senecioniny/N-tlenek integerryminy	0,00	13±6,5	15,6 ± 7,8
Suma	0,00	**13**	**27,6**

Tabela 17. Zawartość i skład chemiczny olejku eterycznego w zielu mięty (**faza wegetatywna**) (%)

Składniki olejku		**b1**			**b2**		
		a1	**a2**	**a3**	**a1**	**a2**	**a3**
Zawartość olejku eterycznego		**2,8**	**2,5**	**2,3**	**2,5**	**2,2**	**2,0**
1	Myrcene	0,27	0,25	0,25	0,24	0,23	0,20
2	Limonene	0,71	0,72	0,92	0,48	0,40	0,36
3	**Eucalyptol**	**3,53**	**3,53**	**3,26**	**3,55**	**3,62**	**3,08**
4	Pinene <alpha->	0,44	0,46	0,53	0,49	0,49	0,41
5	Isovalerate <2-methylbutyl->	0,07	0,07	0,10	0,04	0,04	0,06
6	Acetate <3-octyl->	0,05	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00
7	Octan-3-ol	0,11	0,10	0,11	0,13	0,15	0,10
8	**Isomenthone**	**51,83**	**49,59**	**35,73**	**59,30**	**56,15**	**52,82**
9	Menthofuran	0,91	1,02	0,48	2,03	2,09	2,24
10	**Menthone**	**9,14**	**8,68**	**7,23**	**9,33**	**8,58**	**8,37**
11	Bourbonene <beta->	0,24	0,22	0,31	0,04	0,07	0,09
12	Isomenthyl acetate	0,07	0,09	0,24	0,00	0,00	0,00
13	Pinocamphone <cis->	0,07	0,08	0,06	0,07	0,08	0,09
14	Linalool	0,17	0,15	0,09	0,10	0,12	0,08
15	**Menthyl acetate**	**7,60**	**8,77**	**16,62**	**4,72**	**5,92**	**7,94**
16	Isopulegol <iso>	0,10	0,09	0,10	0,07	0,06	0,06
17	Pulegone	0,07	0,00	0,00	0,13	0,14	0,08
18	Neomenthyl acetate	0,04	0,10	0,24	0,04	0,08	0,08
19	Cyclohexane,	0,17	0,20	0,13	0,06	0,10	0,00
20	Caryophyllene <(E)->	1,43	1,63	1,27	0,51	0,73	0,52
21	Neomenthol	1,85	2,04	3,30	1,25	1,40	1,70
22	dl-Menthol	0,27	0,29	0,52	0,21	0,28	0,32
23	**Menthol**	**16,10**	**17,18**	**24,26**	**12,94**	**14,21**	**17,85**
24	Pulegone	0,26	0,26	0,19	0,83	1,03	0,65
25	Nerolidol <(E)->	0,22	0,24	0,34	0,11	0,15	0,08
26	Terpineol <delta->	0,09	0,00	0,08	1,08	1,65	0,99
27	Cubebene <beta->	1,94	2,11	1,49	1,60	1,51	1,30

28	Piperitone	1,30	1,29	1,08	0,07	0,11	0,08
29	Elemene <beta->	0,29	0,29	0,29	0,09	0,10	0,08
30	Viridiflorol	0,17	0,15	0,14	0,00	0,00	0,00

Tabela 18. Zawartość i skład chemiczny olejku eterycznego w zielu mięty (**początek kwitnienia**) (%)

Składniki olejku		**b1**			**b2**		
		a1	**a2**	**a3**	**a1**	**a2**	**a3**
Zawartość olejku eterycznego		**3,0**	**2,7**	**2,4**	**2,8**	**2,5**	**2,0**
1	Myrcene	0,23	0,25	0,23	0,21	0,21	0,25
2	Limonene	0,61	0,67	0,90	0,29	0,31	0,50
3	**Eucalyptol**	**3,45**	**3,96**	**3,51**	**3,42**	**3,39**	**3,62**
4	Pinene <alpha->	0,42	0,35	0,33	0,34	0,34	0,42
5	Isovalerate <2-methylbutyl->	0,08	0,08	0,09	0,00	0,00	0,04
6	Acetate <3-octyl->	0,08	0,08	0,14	0,05	0,00	0,06
7	Octan-3-ol	0,13	0,16	0,12	0,20	0,17	0,20
8	**Isomenthone**	**29,05**	**30,17**	**29,47**	**42,85**	**42,48**	**48,38**
9	Menthofuran	1,22	1,96	1,43	3,14	3,26	3,96
10	**Menthone**	**6,44**	**6,59**	**6,00**	**7,60**	**7,52**	**7,40**
11	Bourbonene <beta->	0,28	0,25	0,23	0,09	0,09	0,09
12	Isomenthyl acetate	0,20	0,16	0,38	0,00	0,00	0,00
13	Pinocamphone <cis->	0,08	0,08	0,00	0,08	0,08	0,08
14	Linalool	0,13	0,14	0,00	0,15	0,14	0,10
15	**Menthyl acetate**	**19,84**	**15,65**	**21,69**	**9,15**	**8,90**	**6,98**
16	Isopulegol <iso>	0,14	0,13	0,00	0,07	0,09	0,08
17	Pulegone	0,00	0,08	0,00	0,06	0,07	0,19
18	Neomenthyl acetate	0,07	0,21	0,50	0,07	0,06	0,12
19	Cyclohexane,	0,31	0,10	0,08	0,10	0,11	0,15
20	Caryophyllene <(E)->	0,18	1,59	1,13	1,14	1,18	1,05
21	Neomenthol	3,45	3,70	3,81	1,99	2,03	1,60
22	dl-Menthol	0,69	0,70	0,83	0,37	0,36	0,32

23	**Menthol**	**25,71**	**27,69**	**24,65**	**23,21**	**23,73**	**18,61**
24	Pulegone	0,40	1,47	0,44	1,10	1,06	1,63
25	Nerolidol <(E)->	0,61	0,34	0,38	0,20	0,21	0,20
26	Terpineol <delta->	0,07	0,07	0,00	0,00	0,10	0,13
27	Cubebene <beta->	2,30	1,77	1,39	2,00	2,22	0,09
28	Piperitone	1,03	0,96	0,94	1,38	1,26	1,86
29	Elemene <beta->	0,31	0,24	0,18	0,22	0,26	0,08
30	Viridiflorol	0,12	0,13	0,58	0,11	0,11	0,21

Tabela 19. Zawartość polifenoli w zielu mięty (%)

Faza rozwojowa	**b1**			**b2**		
	a1	**a2**	**a3**	**a1**	**a2**	**a3**
Wegetatywna	0,68	0,84	0,82	0,39	0,78	1,01
Początek kwitnienia	1,11	1,48	1,20	0,43	0,50	0,66

A. Aplikacja alkaloidów pirolizydynowych
a1. Kontrola (mięta rosnąca bez źródła AP)
a2. Mięta rosnąca w podłożu wymieszanym z suchym zielem starca
a3. Mięta rosnąca współrzędnie ze starcem

B. Warunki uprawy mięty pieprzowej – dostęp światła słonecznego
b1. Przy pełnym świetle
b2. Przy 40% zacienieniu

Mięta rosnąca przy pełnym dostępie światła słonecznego (b1) wytworzyła wyraźnie wyższą masę ziela w porównaniu do tej uprawianej w częściowym zacienieniu (b2). Było to widoczne zwłaszcza u roślin zbieranych w fazie wegetatywnej. Rośliny te były bardziej krępe, o zwartym pokroju. Biorąc pod uwagę aplikację AP, najniższą masę ziela wytworzyła mięta uprawiana współrzędnie ze starcem (a3). Masa ta była niemal 2-krotnie niższa niż u roślin kontrolnych (a1) (tab. 9-12). Podobnie było w wypadku rozłogów (tab. 13). Nie stwierdzono wyraźnego wpływu aplikacji AP w uprawie mięty na wielkość i kształt blaszki liściowej u tej rośliny (tab. 14.).

W niniejszych badaniach potwierdzono, iż mięta pieprzowa nie wytwarza AP. Jest natomiast bardzo podatna na ich pobieranie z roztworu glebowego, zarówno gdy AP pochodzą z resztek roślin produkujących te związki obecnych w glebie, jak i od żywych roślin będących ich źródłem, rosnących w otoczeniu mięty. W tym drugim przypadku poziom „zanieczyszczenia" tkanek mięty może wynosić nawet kilka tysięcy µg/kg s.m. surowca. Wykazano ponadto, iż mięta kumuluje AP w wyższych stężeniach przy pełnym dostępie światła słonecznego, w porównaniu z zacienieniem, a ich zawartość rośnie wraz z czasem ekspozycji na źródło AP (tab. 15.). Z kolei niższa zawartość AP w rozłogach niż w zielu mięty świadczy o tym, że substancje te pobierane przez korzenie i rozłogi z roztworu glebowego aktywnie transportowane są do nadziemnych, wegetatywnych organów surowcowych mięty (tab. 16).

Zawartość olejków eterycznych w zielu mięty, niezależnie od jej fazy rozwojowej, była wyższa przy bezpośrednim dostępie światła słonecznego niż w częściowym zacienieniu. Stwierdzono, iż ich zawartość była niższa u mięty narażonej na ekspozycję na AP, z tym, że u roślin uprawianych współrzędnie ze starcem zwartość olejków była najniższa. Tendencja ta była szczególnie widoczna u mięty uprawianej na świetle, w fazie generatywnej (Tab. 17 i 18). Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku polifenoli. Ich zawartość była wyraźnie wyższa u mięty poddanej ekspozycji na AP, zwłaszcza w warunkach częściowego zacienienia (Tab. 19).

2. OCENA ZAWARTOŚCI POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W SWIEŻYCH, WYSUSZONYCH I ZLIOFILIZOWANYCH SUROWCACH ROŚLINNYCH

Podobnie jak w przypadku AP, obecność pozostałości pestycydów w produktach ekologicznych wymaga wyjaśnienia źródeł ich występowania, m.in. uwzględnienia sposobu pozbiorczej obróbki surowca. Celem badań była ocena wpływu procesu suszenia i liofilizacji wybranych produktów roślinnych na gromadzenie się w nich pozostałości pestycydów. Liofilizacja, jako metoda konserwacji świeżych surowców, prowadzi do uzyskania produktu niemal całkowicie odwodnionego. Coraz częściej stosuje się ją jako sposób przetwarzania i przechowywania owoców, warzyw oraz ziół. Usunięcie wody z tkanek sprzyja koncentracji nie tylko pożądanych związków biologicznie czynnych (np. polifenoli), ale również zanieczyszczeń, których wykrycie w świeżym surowcu (przy niskich stężeniach) byłoby trudne lub niemożliwe. Określenie wpływu pozbiorczej obróbki surowców, a głównie ich suszenia i liofilizacji, wychodzi naprzeciw wyzwaniom jednostek certyfikujących produkcję ekologiczną oraz Inspektoratów Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych, odpowiedzialnych za wyjaśnienie przyczyn obecności takich zanieczyszczeń w produktach ekologicznych (w tym tradycyjnie suszonych i liofilizowanych).

Celem badań było zbadanie różnic w zawarości pozostałości pestycydów w wybranych surowcach roślinnych w zależności od stopnia ich uwilgodzenia, w surowcach świeżych, wysuszonych i liofilizowanych.

METODYKA

Przedmiotem badań były:

- surowce przyprawowe: ziele mięty, tymianku, cząbru i estragonu;
- owoce: maliny (1 próba), jabłka (odmiany Pryros i Antonówka, 2 próby), śliwki (odmiana Węgierka, 2 próby), czarna porzeczka (2 próby).

W uprawach roślin, z których pozyskiwano ww. surowce, stosowano środki ochrony jak w produkcji konwencjonalnej. Surowce przeznaczone do badań zbierano po okresie karencji.

Bezpośrednio po zbiorze każdą partię surowca dzielono na dwie części: jedną mrożono, a drugą suszono. Surowce przyprawowe suszono w temp. 35°C, a owoce w temp. 60°C, w suszarce laboratoryjnej. Surowiec przeznaczony do mrożenia dzielono dalej na dwie próby: jedną mrożono w temp. -20 °C (próba przeznaczona bezpośrednio do analiz - odpowiednik surowca świeżego), drugą mrożono w temp. -80 °C (próba przeznaczona do liofilizacji). Dla każdego

surowca modyfikowano warunki (głównie czas) liofilizacji. Konieczność przeprowadzenia prac metodycznych odnośnie ustalenia warunków tego procesu związana była z różnym stopniem uwodnienia tkanek badanych surowców i ich składem chemicznym. Proces ten prowadzono przez około 2-3 doby, przy ciśnieniu 31 Pa i temperaturze -47 °C, z zastosowaniem liofilizatora Labconco FreeZone 2.5 L (Kansas City, MO, USA).

Obróbka pozbiorcza surowców (schemat):

SUROWIEC ŚWIEŻY

SUROWIEC ŚWIEŻY	suszenie • ZIOŁA 35°C • OWOCE 60°C	I etap: mrożenie -80 °C II etap: LIOFILIZACJA

Tak przygotowane surowce oceniono pod względem:

- straty masy po suszeniu (ocena wilgotności surowców),
- obecności pozostałości pestycydów (ocena przeprowadzona w akredytowanym laboratorium analitycznym),
- ogólnej zawartości polifenoli.

Określenie wilgotności surowców (strata masy po suszeniu)

Oznaczenie straty masy po suszeniu wykonano metodą suszarkowo-wagową zgodnie z FP VII 01/2005:20232. Metoda ta polega na suszeniu próbki w naczynku wagowym w temperaturze 105 °C do osiągnięcia stałej masy. Następnie oblicza się zawartość wody jako ubytek masy próbki w wyniku suszenia (%).

Określenie pozostałości pestycydów

Badania przeprowadzono w akredytowanym laboratorium GBA POLSKA Sp. z o.o.; przy wykorzystaniu techniki GC-MS/MS zgodnie z PN-EN 15662:2018-06 oraz LC-MS/MS zgodnie z PN-EN 15662:2018-06.

Ogólna zawartość polifenoli

Metodyka opisana w części I.C niniejszego sprawozdania.

Plantacja mięty pieprzowej

Ziele mięty

Plantacja tymianku

Ziele tymianku

Plantacja cząbru

Ziele cząbru

Plantacja estragonu

Ziele estragonu

Zbiór śliwek

Suszące się ziele tymianku

Ziele cząbru i estragonu przygotowane do mnożenia

Pestycydy oznaczone w akredytowanym laboratorium, techniką GC-MS/MS

L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]
1	1,4-Dimethylnaphthalene	0,005 ± 0,003	69	Chlorthiophos	0,005 ± 0,003	137	Dimethenamid-P	0,005 ± 0,003
2	2,3,5,6-Tetrachloroaniline	0,005 ± 0,003	70	Chlozolinate	0,005 ± 0,003	138	Dimethenamid (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
3	2,4,6-Trichlorophenol	0,005 ± 0,003	71	Clodionafop-propargyl	0,005 ± 0,003	139	Dimethipin	0,005 ± 0,003
4	2-Phenylphenol	0,005 ± 0,003	72	Clomazone	0,005 ± 0,003	140	Dimethoate	0,005 ± 0,003
5	4-Bromo-2-chlorophenol	0,005 ± 0,003	73	Clomeprop	0,005 ± 0,003	141	Dimetilan	0,005 ± 0,003
6	Acetochlor	0,005 ± 0,003	74	Coumaphos	0,005 ± 0,003	142	Dimoxystrobin	0,005 ± 0,003
7	Aclonifen	0,005 ± 0,003	75	Crimidine	0,005 ± 0,003	143	Dinitramine	0,005 ± 0,003
8	Acrinathrin	0,005 ± 0,003	76	Crufomate	0,005 ± 0,003	144	Dinobuton	0,005 ± 0,003
9	Alachlor	0,005 ± 0,003	77	Cyanazine	0,005 ± 0,003	145	Dinoterb	0,005 ± 0,003
10	Aldrin	0,005 ± 0,003	78	Cyanofenphos	0,005 ± 0,003	146	Dioxabenzofos	0,005 ± 0,003
11	Ametryn	0,005 ± 0,003	79	Cyanophos	0,005 ± 0,003	147	Diphenamid	0,005 ± 0,003
12	Aminocarb	0,005 ± 0,003	80	Cycloate	0,005 ± 0,003	148	Diphenylamine	0,005 ± 0,003
13	Amisulbrom	0,005 ± 0,003	81	Cyflufenamid	0,005 ± 0,003	149	Disulfoton	0,005 ± 0,003
14	Anthraquinone	0,005 ± 0,003	82	Cyfluthrin cis-	0,005 ± 0,003	150	Disulfoton sulfone	0,005 ± 0,003
15	Atrazine	0,005 ± 0,003	83	Cyfluthrin trans-	0,005 ± 0,003	151	Disulfoton sulfoxide	0,005 ± 0,003
16	Azaconazole	0,005 ± 0,003	84	Cyfluthrin (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	152	Ditalimfos	0,005 ± 0,003
17	Beflubutamid	0,005 ± 0,003	85	Cyhalofop-butyl	0,005 ± 0,003	153	Edifenphos	0,005 ± 0,003
18	Benalaxyl	0,005 ± 0,003	86	Cyhalothrin-gamma	0,005 ± 0,003	154	Endosulfan I (alpha isomer)	0,005 ± 0,003
19	Benalaxyl M	0,005 ± 0,003	87	Cyhalothrin-lambda	0,005 ± 0,003	155	Endosulfan II (beta isomer)	0,005 ± 0,003
20	Benalaxyl (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	88	Cyhalothrin (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	156	Endosulfan sulphate	0,005 ± 0,003
21	Bendiocarb	0,005 ± 0,003	89	Cymiazole	0,005 ± 0,003	157	Endrin	0,005 ± 0,003
22	Benfluralin	0,005 ± 0,003	90	Cypermethrin alfa	0,005 ± 0,003	158	Endrin ketone	0,005 ± 0,003
23	Benthiavalicarb-isopropyl	0,005 ± 0,003	91	Cypermethrin beta	0,005 ± 0,003	159	EPN	0,005 ± 0,003
24	Benzoylprop-ethyl	0,005 ± 0,003	92	Cypermethrin zeta	0,005 ± 0,003	160	Epoxiconazole	0,005 ± 0,003
25	Bifenox	0,005 ± 0,003	93	Cypermethrin	0,005 ± 0,003	161	Etaconazole	0,005 ± 0,003
26	Bifenthrin	0,005 ± 0,003	94	Cypermethrin (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	162	Ethalfluralin	0,005 ± 0,003
27	Biphenyl	0,005 ± 0,003	95	Cyphenothrin	0,005 ± 0,003	163	Ethiofencarb	0,005 ± 0,003
28	Bromacil	0,005 ± 0,003	96	Cyprazine	0,005 ± 0,003	164	Ethiolate	0,005 ± 0,003
29	Bromfenvinfos (-ethyl)	0,005 ± 0,003	97	Cyproconazole	0,005 ± 0,003	165	Ethion	0,005 ± 0,003
30	Bromfenvinfos-methyl	0,005 ± 0,003	98	Cyprodinil	0,005 ± 0,003	166	Ethofumesate	0,005 ± 0,003
31	Bromocyclen	0,005 ± 0,003	99	Cyprofuram	0,005 ± 0,003	167	Ethoprophos (Ethoprop)	0,005 ± 0,003
32	Bromophos (-methyl)	0,005 ± 0,003	100	DDD-o,p'	0,005 ± 0,003	168	Ethychlozate	0,005 ± 0,003
33	Bromophos-ethyl	0,005 ± 0,003	101	DDD-p,p'	0,005 ± 0,003	169	Etofenprox	0,005 ± 0,003
34	Bromopropylate	0,005 ± 0,003	102	DDE-o,p'	0,005 ± 0,003	170	Etoxazole	0,005 ± 0,003
35	Bromuconazole, trans-	0,005 ± 0,003	103	DDE-p,p'	0,005 ± 0,003	171	Etridiazole	0,005 ± 0,003
36	Bromuconazole, cis-	0,005 ± 0,003	104	DDT-o,p'	0,005 ± 0,003	172	Etrimfos	0,005 ± 0,003
37	Bromuconazole (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	105	DDT-p,p'	0,005 ± 0,003	173	Famoxadone	0,005 ± 0,003
38	Bupirimate	0,005 ± 0,003	106	DDT (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	174	Fenamidone	0,005 ± 0,003
39	Buprofezin	0,005 ± 0,003	107	Deltamethrin	0,005 ± 0,003	175	Fenarimol	0,005 ± 0,003
40	Butachlor	0,005 ± 0,003	108	Demeton-S-methyl	0,005 ± 0,003	176	Fenfluthrin	0,005 ± 0,003
41	Butafenacil	0,005 ± 0,003	109	Desmetryn	0,005 ± 0,003	177	Fenfuram	0,005 ± 0,003
42	Butralin	0,005 ± 0,003	110	Dialifos	0,005 ± 0,003	178	Fenhexamid	0,005 ± 0,003
43	Butylate	0,005 ± 0,003	111	Diazinon	0,005 ± 0,003	179	Fenitrothion	0,005 ± 0,003
44	Cadusafos	0,005 ± 0,003	112	Dibromobenzophenon-4,4	0,005 ± 0,003	180	Fenobucarb	0,005 ± 0,003
45	Captan	0,005 ± 0,003	113	Dicapthon (Isochlorthion)	0,005 ± 0,003	181	Fenoxaprop-P-ethyl	0,005 ± 0,003
46	Carbophenothion (-ethyl)	0,005 ± 0,003	114	Dichlobenil (Dichlorobenzonitrile-2,6)	0,005 ± 0,003	182	Fenpropathrin	0,005 ± 0,003
47	Carbophenothion-methyl	0,005 ± 0,003				183	Fenpropimorph	0,005 ± 0,003
48	Carboxin	0,005 ± 0,003	115	Dichlofenthion	0,005 ± 0,003	184	Fenson	0,005 ± 0,003
49	Carfentrazone-ethyl	0,005 ± 0,003	116	Dichlofluanid	0,005 ± 0,003	185	Fensulfothion	0,005 ± 0,003
50	Chinomethionat (Oxythioquinox)	0,005 ± 0,003	117	Dichlormid	0,005 ± 0,003	186	Fensulfothion sulfone	0,005 ± 0,003
			118	Dichloroaniline 3,5-	0,005 ± 0,003	187	Fenthion	0,005 ± 0,003
51	Chlorbenside	0,005 ± 0,003	119	Dichlorobenzamide-2,6 (BAM)	0,005 ± 0,003	188	Fenthion sulfone	0,005 ± 0,003
52	Chlorbufam	0,005 ± 0,003	120	Dichlorobenzophenone-4,4	0,005 ± 0,003	189	Fenthion sulfoxide	0,005 ± 0,003
53	Chlordane, cis	0,005 ± 0,003	121	Dichlorvos (DDVP)	0,005 ± 0,003	190	Fenvalerate (RR-/SS-)	0,005 ± 0,003
54	Chlordane, trans	0,005 ± 0,003	122	Diclobutrazol	0,005 ± 0,003	191	Fenvalerate (RS-/SR-)	0,005 ± 0,003
55	Chlorfenapyr	0,005 ± 0,003	123	Dicloran	0,005 ± 0,003	192	Fenvalerate (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
56	Chlorfenprop-methyl	0,005 ± 0,003	124	Dicofol	0,005 ± 0,003	193	Fipronil	0,005 ± 0,003
57	Chlorfenson	0,005 ± 0,003	125	Dicrotophos	0,005 ± 0,003	194	Fipronil sulfide	0,005 ± 0,003
58	Chlorfenvinphos	0,005 ± 0,003	126	Dieldrin	0,005 ± 0,003	195	Fipronil sulfone	0,005 ± 0,003
59	Chlormephos	0,005 ± 0,003	127	Diethofencarb	0,005 ± 0,003	196	Fipronil-desulfinyl	0,005 ± 0,003
60	Chlorobenzilate	0,005 ± 0,003	128	Diethyltoluamide (DEET)	0,005 ± 0,003	197	Flamprop-methyl	0,005 ± 0,003
61	Chloroneb	0,005 ± 0,003	129	Difenoconazole I	0,005 ± 0,003	198	Fluchloralin	0,005 ± 0,003
62	Chloropropylate	0,005 ± 0,003	130	Difenoconazole II	0,005 ± 0,003	199	Flucythrinate I	0,005 ± 0,003
63	Chlorothalonil	0,005 ± 0,003	131	Difenoconazole (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	200	Flucythrinate II	0,005 ± 0,003
64	Chlorpropham	0,005 ± 0,003	132	Difenoxuron	0,005 ± 0,003	201	Flucythrinate (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
65	Chlorpyrifos (-ethyl)	0,005 ± 0,003	133	Dimefox	0,005 ± 0,003	202	Fludioxonil	0,005 ± 0,003
66	Chlorpyrifos-methyl	0,005 ± 0,003	134	Dimepiperate	0,005 ± 0,003	203	Flufenacet	0,005 ± 0,003
67	Chlorthal-dimethyl	0,005 ± 0,003	135	Dimethachlor	0,005 ± 0,003	204	Flumetralin	0,005 ± 0,003
68	Chlorthion	0,005 ± 0,003	136	Dimethenamid	0,005 ± 0,003	205	Flumioxazin	0,005 ± 0,003

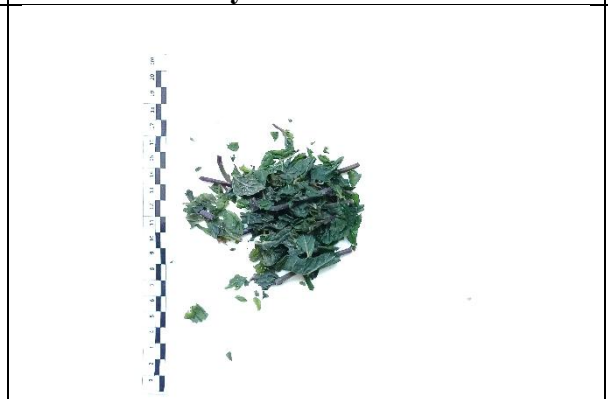
L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]
206	Fluorodifen	0,005 ± 0,003	268	Monalide	0,005 ± 0,003	329	Pyriproxyfen	0,005 ± 0,003
207	Fluotrimazole	0,005 ± 0,003	269	Myclobutanil	0,005 ± 0,003	330	Pyroquilon	0,005 ± 0,003
208	Fluquinconazole	0,005 ± 0,003	270	Napropamide	0,005 ± 0,003	331	Quinoclamine	0,005 ± 0,003
209	Flurenol-butyl	0,005 ± 0,003	271	Nitralin	0,005 ± 0,003	332	Quinoxyfen	0,005 ± 0,003
210	Flurochloridone	0,005 ± 0,003	272	Nitrapyrin	0,005 ± 0,003	333	Quintozene (Pentachloronitrobenzene)	0,005 ± 0,003
211	Flurprimidol	0,005 ± 0,003	273	Nitrofen	0,005 ± 0,003			
212	Flusilazole	0,005 ± 0,003	274	Nitrothal-isopropyl	0,005 ± 0,003	334	Resmethrin trans-	0,005 ± 0,003
213	Flutolanil	0,005 ± 0,003	275	Nuarimol	0,005 ± 0,003	335	Resmethrin cis-	0,005 ± 0,003
214	Flutriafol	0,005 ± 0,003	276	Octachlordipropylether (S 421)	0,005 ± 0,003	336	Resmethrin (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
215	Fluvalinate-tau	0,005 ± 0,003	277	Oxychlordane (Octachlorepoxide)	0,005 ± 0,003	337	Sebuthylazine	0,005 ± 0,003
216	Folpet	0,005 ± 0,003				338	Secbumeton	0,005 ± 0,003
217	Fonofos	0,005 ± 0,003	278	Oxyfluorfen	0,005 ± 0,003	339	Silafluofen	0,005 ± 0,003
218	Formothion	0,005 ± 0,003	279	Parathion (-ehyl)	0,005 ± 0,003	340	Simazine	0,005 ± 0,003
219	Furalaxyl	0,005 ± 0,003	280	Parathion-methyl	0,005 ± 0,003	341	Spirodiclofen	0,005 ± 0,003
220	Furametpyr	0,005 ± 0,003	281	Pebulate	0,005 ± 0,003	342	Spiromesifen	0,005 ± 0,003
221	Halfenprox	0,005 ± 0,003	282	Penconazole	0,005 ± 0,003	343	Spiroxamine I	0,005 ± 0,003
222	HCH alpha isomer	0,005 ± 0,003	283	Pendimethalin	0,005 ± 0,003	344	Spiroxamine II	0,005 ± 0,003
223	HCH beta isomer	0,005 ± 0,003	284	Pentachloroaniline	0,005 ± 0,003	345	Spiroxamine (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
224	HCH gamma isomer (Lindane)	0,005 ± 0,003	285	Pentachloroanisole	0,005 ± 0,003	346	Sulfallate	0,005 ± 0,003
225	Heptachlor	0,005 ± 0,003	286	Pentachlorobenzene	0,005 ± 0,003	347	Sulfotep	0,005 ± 0,003
226	Heptachlor endo-epoxide	0,005 ± 0,003	287	Pentanochlor	0,005 ± 0,003	348	SWEP	0,005 ± 0,003
227	Heptachlor exo-epoxide	0,005 ± 0,003	288	Permethrin cis-	0,005 ± 0,003	349	Tecnazene	0,005 ± 0,003
228	Hexachlorobenzene (HCB)	0,005 ± 0,003	289	Permethrin trans-	0,005 ± 0,003	350	Tefluthrin	0,005 ± 0,003
229	Hexaconazole	0,005 ± 0,003	290	Permethrin (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	351	Terbacil	0,005 ± 0,003
230	Imazalil	0,005 ± 0,003	291	Perthane (Ethylan)	0,005 ± 0,003	352	Terbufos	0,005 ± 0,003
231	Iodofenphos	0,005 ± 0,003	292	Phorate	0,005 ± 0,003	353	Terbufos sulfone	0,005 ± 0,003
232	Ipconazole	0,005 ± 0,003	293	Phorate sulfone	0,005 ± 0,003	354	Terbuthylazine	0,005 ± 0,003
233	Iprobenfos	0,005 ± 0,003	294	Phosalone	0,005 ± 0,003	355	Terbuthylazine-desethyl	0,005 ± 0,003
234	Iprodione	0,005 ± 0,003	295	Phosmet	0,005 ± 0,003	356	Terbutryn	0,005 ± 0,003
235	Isocarbophos	0,005 ± 0,003	296	Phthalimide	0,005 ± 0,003	357	Tetrachlorvinphos	0,005 ± 0,003
236	Isodrin	0,005 ± 0,003	297	Picolinafen	0,005 ± 0,003	358	Tetraconazole	0,005 ± 0,003
237	Isofenphos	0,005 ± 0,003	298	Picoxystrobin	0,005 ± 0,003	359	Tetradifon	0,005 ± 0,003
238	Isofenphos-methyl	0,005 ± 0,003	299	Piperonyl butoxide	0,005 ± 0,003	360	Tetraethyl pyrophosphate (TEPP)	0,005 ± 0,003
239	Isoprocarb	0,005 ± 0,003	300	Piperophos	0,005 ± 0,003			
240	Isopropalin	0,005 ± 0,003	301	Pirimicarb	0,005 ± 0,003	361	Tetramethrin trans-	0,005 ± 0,003
241	Isoprothiolane	0,005 ± 0,003	302	Pirimiphos-methyl	0,005 ± 0,003	362	Tetramethrin cis-	0,005 ± 0,003
242	Kresoxim-methyl	0,005 ± 0,003	303	Pirimiphos-methyl, N-Desethyl-	0,005 ± 0,003	363	Tetramethrin (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
243	Leptophos	0,005 ± 0,003	304	Procymidone	0,005 ± 0,003	364	Tetrasul	0,005 ± 0,003
244	Malathion	0,005 ± 0,003	305	Profenofos	0,005 ± 0,003	365	Thiocyclam hydrogenoxaolate	0,005 ± 0,003
245	Mecarbam	0,005 ± 0,003	306	Profluralin	0,005 ± 0,003	366	Thiometon	0,005 ± 0,003
246	Mepanipyrim	0,005 ± 0,003	307	Prometon	0,005 ± 0,003	367	Thionazin	0,005 ± 0,003
247	Mepronil	0,005 ± 0,003	308	Prometryn	0,005 ± 0,003	368	THPI (cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalimide)	0,005 ± 0,003
248	Metalaxyl	0,005 ± 0,003	309	Propachlor	0,005 ± 0,003			
249	Metalaxyl-M (Mefenoxam)	0,005 ± 0,003	310	Propargite	0,005 ± 0,003	369	Tiocarbazil	0,005 ± 0,003
250	Metalaxyl (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	311	Propazine	0,005 ± 0,003	370	Tolclofos-methyl	0,005 ± 0,003
251	Metazachlor	0,005 ± 0,003	312	Propetamphos	0,005 ± 0,003	371	Tolylfluanid	0,005 ± 0,003
252	Metconazole	0,005 ± 0,003	313	Propham	0,005 ± 0,003	372	Tralkoxydim Z-	0,005 ± 0,003
253	Methacrifos	0,005 ± 0,003	314	Propiconazole I	0,005 ± 0,003	373	Tralkoxydim E-	0,005 ± 0,003
254	Methfuroxam	0,005 ± 0,003	315	Propiconazole II	0,005 ± 0,003	374	Tralkoxydim (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
255	Methidathion	0,005 ± 0,003	316	Propiconazole (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	375	Transfluthrin	0,005 ± 0,003
256	Methoprotryne	0,005 ± 0,003	317	Propoxur	0,005 ± 0,003	376	Triadimefon	0,005 ± 0,003
257	Methoxychlor, o,p'-	0,005 ± 0,003	318	Propyzamide	0,005 ± 0,003	377	Triadimenol	0,005 ± 0,003
258	Methoxychlor, p,p'-	0,005 ± 0,003	319	Prosulfocarb	0,005 ± 0,003	378	Tri-allate	0,005 ± 0,003
259	Methoxychlor (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	320	Prothioconazole-desthio	0,005 ± 0,003	379	Triazophos	0,005 ± 0,003
260	Metolachlor	0,005 ± 0,003	321	Prothiofos	0,005 ± 0,003	380	Trichlorfon	0,005 ± 0,003
261	Metolachlor-S	0,005 ± 0,003	322	Pyridaben	0,005 ± 0,003	381	Trichloronate	0,005 ± 0,003
262	Metolachlor (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	323	Pyrifenox I	0,005 ± 0,003	382	Trifloxystrobin	0,005 ± 0,003
263	Metribuzin	0,005 ± 0,003	324	Pyrifenox II	0,005 ± 0,003	383	Trifluralin	0,005 ± 0,003
264	Mevinphos Z-	0,005 ± 0,003	325	Pyrifenox (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	384	Vinclozolin	0,005 ± 0,003
265	Mevinphos E-	0,005 ± 0,003	326	Pyrifluquinazon	0,005 ± 0,003	385	Zoxamide	0,005 ± 0,003
266	Mevinphos (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	327	Pyrimethanil	0,005 ± 0,003			
267	Mirex	0,005 ± 0,003	328	Pyrimidifen	0,005 ± 0,003			

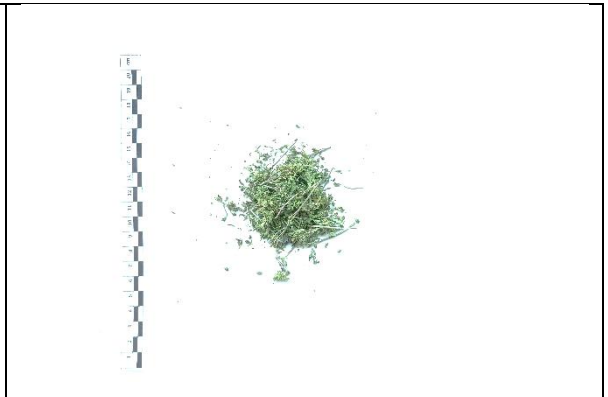
Pestycydy oznaczone techniką LC-MS/MS

L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]
1	2,4,5-T methyl ester	0,005 ± 0,003	8	Aldicarb sulfoxide	0,005 ± 0,003	15	Atrazine-desisopropyl	0,005 ± 0,003
2	Abamectin (Avermectin B1a)	0,005 ± 0,003	9	Allethrin	0,005 ± 0,003	16	Azadirachtin	0,005 ± 0,003
3	Abamectin (Avermectin B1b)	0,005 ± 0,003	10	Ametoctradin	0,005 ± 0,003	17	Azamethiphos	0,005 ± 0,003
4	Acephate	0,005 ± 0,003	11	Amidosulfuron	0,005 ± 0,003	18	Azinphos-ethyl	0,005 ± 0,003
5	Acetamiprid	0,005 ± 0,003	12	Amitraz metabolite BTS 27271 (DMPF)	0,005 ± 0,003	19	Azinphos-methyl	0,005 ± 0,003
6	Aldicarb	0,005 ± 0,003				20	Aziprotryne	0,005 ± 0,003
7	Aldicarb sulfone	0,005 ± 0,003	13	Ancymidol	0,005 ± 0,003	21	Azoxystrobin	0,005 ± 0,003
			14	Atrazine-desethyl	0,005 ± 0,003			

L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]
22	BAC	0,010 ± 0,005	94	DMST (metabolit Tolylfluanidu)	0,005 ± 0,003	168	Isofenphos	0,005 ± 0,003
23	Benfuracarb	0,005 ± 0,003				169	Isoproturon	0,005 ± 0,003
24	Benodanil	0,005 ± 0,003	95	Dodemorph	0,005 ± 0,003	170	Isopyrazam	0,005 ± 0,003
25	Benomyl	0,005 ± 0,003	96	Dodine	0,005 ± 0,003	171	Isoxaben	0,005 ± 0,003
26	Benoxacor	0,005 ± 0,003	97	Emamectin benzoate	0,005 ± 0,003	172	Isoxadifen-ethyl	0,005 ± 0,003
27	Bensulfuron-methyl	0,005 ± 0,003	98	EPTC	0,005 ± 0,003	173	Isoxathion	0,005 ± 0,003
28	Benzoximate	0,005 ± 0,003	99	Ethametsulfuron – methyl	0,005 ± 0,003	174	Lenacil	0,005 ± 0,003
29	Bifenazate	0,005 ± 0,003	100	Ethiofencarb sulfone	0,005 ± 0,003	175	Linuron	0,005 ± 0,003
30	Bifenazate-diazene	0,005 ± 0,003	101	Ethiofencarb sulfoxide	0,005 ± 0,003	176	Lufenuron	0,005 ± 0,003
31	Bitertanol R-	0,005 ± 0,003	102	Ethiprole	0,005 ± 0,003	177	Malaoxon	0,005 ± 0,003
32	Bitertanol S-	0,005 ± 0,003	103	Ethirimol	0,005 ± 0,003	178	Malathion	0,005 ± 0,003
33	Bitertanol (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	104	Famophos (Famphur)	0,005 ± 0,003	179	Mandipropamid	0,005 ± 0,003
34	Bixafen	0,005 ± 0,003	105	Fenamiphos	0,005 ± 0,003	180	MCPA	0,005 ± 0,003
35	Boscalid	0,005 ± 0,003	106	Fenamiphos sulfone	0,005 ± 0,003	181	MCPB	0,005 ± 0,003
36	Butocarboxim	0,010 ± 0,005	107	Fenamiphos sulfoxide	0,005 ± 0,003	182	Mecarbam	0,005 ± 0,003
37	Butocarboxim sulfoxide	0,005 ± 0,003	108	Fenazaquin	0,005 ± 0,003	183	Mefenpyr-diethyl	0,005 ± 0,003
38	Buturon	0,005 ± 0,003	109	Fenbuconazole	0,005 ± 0,003	184	Mesosulfuron-methyl	0,005 ± 0,003
39	Cadusafos	0,005 ± 0,003	110	Fenbutatin oxide	0,005 ± 0,003	185	Metaflumizone Z-	0,005 ± 0,003
40	Carbaryl	0,005 ± 0,003	111	Fenchlorazol-ethyl	0,005 ± 0,003	186	Metaflumizone E-	0,005 ± 0,003
41	Carbendazim	0,005 ± 0,003	112	Fenchlorphos oxon	0,005 ± 0,003	187	Metaflumizone (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
42	Carbetamide	0,005 ± 0,003	113	Fenoxycarb	0,005 ± 0,003			
43	Carbofuran	0,005 ± 0,003	114	Fenpropidin	0,005 ± 0,003	188	Methabenzthiazuron	0,005 ± 0,003
44	Carbofuran, -3 hydroxy	0,005 ± 0,003	115	Fenpyrazamine	0,005 ± 0,003	189	Methamidophos (Monitor)	0,005 ± 0,003
45	Carbofuran, 3-keto-	0,005 ± 0,003	116	Fenpyroximate	0,005 ± 0,003	190	Methiocarb (Mercaptodimethur)	0,005 ± 0,003
46	Carbosulfan	0,005 ± 0,003	117	Fensulfothion oxon	0,005 ± 0,003			
47	Chlorantraniliprole	0,005 ± 0,003	118	Fensulfothion oxon sulfone	0,005 ± 0,003	191	Methiocarb sulfone	0,005 ± 0,003
48	Chlorbromuron	0,005 ± 0,003	119	Fenthion oxon	0,005 ± 0,003	192	Methiocarb sulfoxide	0,005 ± 0,003
49	Chlordimeform	0,005 ± 0,003	120	Flamprop-isopropyl	0,005 ± 0,003	193	Methomyl	0,005 ± 0,003
50	Chloridazon (Pyrazon)	0,005 ± 0,003	121	Flonicamid	0,005 ± 0,003	194	Methoxyfenozide	0,005 ± 0,003
51	Chlorotoluron	0,005 ± 0,003	122	Florasulam	0,005 ± 0,003	195	Metobromuron	0,005 ± 0,003
52	Chloroxuron	0,005 ± 0,003	123	Fluazifop	0,005 ± 0,003	196	Metolcarb	0,005 ± 0,003
53	Chlorsulfuron	0,005 ± 0,003	124	Fluazifop-P	0,005 ± 0,003	197	Metosulam	0,005 ± 0,003
54	Chromafenozide	0,005 ± 0,003	125	Fluazifop (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	198	Metoxuron	0,005 ± 0,003
55	Cinosulfuron	0,005 ± 0,003	126	Fluazifop-P-buthyl	0,005 ± 0,003	199	Metrafenone	0,005 ± 0,003
56	Clethodim	0,005 ± 0,003	127	Fluazifop-P-methyl	0,005 ± 0,003	200	Metsulfuron-methyl	0,005 ± 0,003
57	Climbazole	0,005 ± 0,003	128	Fluazinam	0,005 ± 0,003	201	Mevinphos Z-	0,005 ± 0,003
58	Clodinafop	0,005 ± 0,003	129	Fluazuron	0,005 ± 0,003	202	Mevinphos E-	0,005 ± 0,003
59	Clofentezine	0,005 ± 0,003	130	Flubendiamide	0,005 ± 0,003	203	Mevinphos (sum of isomers)	0,005 ± 0,003
60	Clopyralid	0,005 ± 0,003	131	Flubenzimine	0,005 ± 0,003	204	Monocrotophos	0,005 ± 0,003
61	Cloquintocet-mexyl	0,005 ± 0,003	132	Flucycloxuron	0,005 ± 0,003	205	Monolinuron	0,005 ± 0,003
62	Clothianidin	0,005 ± 0,003	133	Flufenoxuron	0,005 ± 0,003	206	Monuron	0,005 ± 0,003
63	Crotoxyphos	0,005 ± 0,003	134	Fluometuron	0,005 ± 0,003	207	Naled	0,005 ± 0,003
64	Cyantraniliprole	0,005 ± 0,003	135	Fluopicolide	0,005 ± 0,003	208	Neburon	0,005 ± 0,003
65	Cyazofamid	0,005 ± 0,003	136	Fluopyram	0,005 ± 0,003	209	Nicosulfuron	0,005 ± 0,003
66	Cyclanilide	0,005 ± 0,003	137	Fluoxastrobin	0,005 ± 0,003	210	Nitenpyram	0,005 ± 0,003
67	Cycloxydim	0,005 ± 0,003	138	Flupyradifurone	0,005 ± 0,003	211	Norflurazon	0,005 ± 0,003
68	Cyflumetofen	0,005 ± 0,003	139	Flurtamone	0,005 ± 0,003	212	Ofurace	0,005 ± 0,003
69	Cymoxanil	0,005 ± 0,003	140	Fluthiacet-methyl	0,005 ± 0,003	213	Omethoate	0,005 ± 0,003
70	Cyromazine	0,005 ± 0,003	141	Fluxapyroxad	0,005 ± 0,003	214	Oxadixyl	0,005 ± 0,003
71	DDAC	0,010 ± 0,005	142	Foramsulfuron	0,005 ± 0,003	215	Oxamyl	0,001 ± 0,001
72	Demeton-S-methyl sulfone	0,005 ± 0,003	143	Forchlorfenuron	0,005 ± 0,003	216	Oxamyl-oxim	0,005 ± 0,003
73	Demeton-S-methyl sulfoxide (Oxydemeton-methyl)	0,005 ± 0,003	144	Formetanate hydrochloride	0,005 ± 0,003	217	Oxasulfuron	0,005 ± 0,003
			145	Fosthiazate	0,005 ± 0,003	218	Oxathiapiprolin	0,005 ± 0,003
74	Desmedipham	0,005 ± 0,003	146	Fuberidazole	0,005 ± 0,003	219	Oxaziclomefone	0,005 ± 0,003
75	Diclofop	0,005 ± 0,003	147	Furathiocarb	0,005 ± 0,003	220	Oxycarboxin	0,005 ± 0,003
76	Dicrotophos	0,005 ± 0,003	148	Halofenozide	0,005 ± 0,003	221	Paclobutrazol	0,005 ± 0,003
77	Diflubenzuron	0,005 ± 0,003	149	Halosulfuron-methyl	0,005 ± 0,003	222	Paraoxon (-ethyl)	0,005 ± 0,003
78	Diflufenican	0,005 ± 0,003	150	Haloxyfop	0,005 ± 0,003	223	Paraoxon-methyl	0,005 ± 0,003
79	Dimefuron	0,005 ± 0,003	151	Haloxyfop-2-ethoxyethyl	0,005 ± 0,003	224	Parathion-methyl	0,005 ± 0,003
80	Dimethoate	0,005 ± 0,003	152	Haloxyfop-methyl	0,005 ± 0,003	225	Pencycuron	0,005 ± 0,003
81	Dimethomorph Z-	0,005 ± 0,003	153	Heptenophos	0,005 ± 0,003	226	Penflufen	0,005 ± 0,003
82	Dimethomorph E-	0,005 ± 0,003	154	Hexazinone	0,005 ± 0,003	227	Penoxsulam	0,005 ± 0,003
83	Dimethomorph (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	155	Hexythiazox	0,005 ± 0,003	228	Penthiopyrad	0,005 ± 0,003
			156	Icaridin	0,005 ± 0,003	229	Pethoxamid	0,005 ± 0,003
84	Diniconazole Z-	0,005 ± 0,003	157	Imazaquin	0,005 ± 0,003	230	Phenmedipham	0,005 ± 0,003
85	Diniconazole E-	0,005 ± 0,003	158	Imazosulfuron	0,005 ± 0,003	231	Phenthoate	0,005 ± 0,003
86	Diniconazole (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	159	Imibenconazole	0,005 ± 0,003	232	Phorate oxon	0,005 ± 0,003
87	Dinoseb	0,005 ± 0,003	160	Imidacloprid	0,005 ± 0,003	233	Phorate oxon sulfon	0,005 ± 0,003
88	Dioxacarb	0,005 ± 0,003	161	Indaziflam	0,005 ± 0,003	234	Phorate oxon sulfoxide	0,005 ± 0,003
89	Dioxathion	0,005 ± 0,003	162	Indoxacarb R-	0,005 ± 0,003	235	Phosalone	0,005 ± 0,003
90	Dipropetryn	0,005 ± 0,003	163	Indoxacarb S-	0,005 ± 0,003	236	Phosmet	0,005 ± 0,003
91	Dithianon	0,005 ± 0,003	164	Indoxacarb (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	237	Phosmet oxon	0,005 ± 0,003
92	Diuron	0,005 ± 0,003	165	Ioxynil	0,005 ± 0,003	238	Phosphamidon	0,005 ± 0,003
93	DMF (metabolit Amitrazu)	0,005 ± 0,003	166	Iprovalicarb	0,005 ± 0,003	239	Phoxim	0,005 ± 0,003
			167	Isazofos	0,005 ± 0,003	240	Picloram	0,005 ± 0,003

L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]	L.p. (No.)	Pestycyd (Pesticide)	LOQ ± U [mg/kg]
241	Pinoxaden	0,005 ± 0,003	273	Pyroxsulam	0,005 ± 0,003	307	Tepraloxydim	0,005 ± 0,003
242	Pirimicarb-desmethyl	0,005 ± 0,003	274	Quinalphos (Diethquinalphione)	0,005 ± 0,003	308	Terbufos sulfoxide	0,005 ± 0,003
243	Pirimicarb-desmethyl-formamido	0,005 ± 0,003				309	Terbumeton	0,005 ± 0,003
			275	Quinclorac	0,005 ± 0,003	310	Thiabendazole	0,005 ± 0,003
244	Pirimiphos-ethyl	0,005 ± 0,003	276	Quinmerac	0,005 ± 0,003	311	Thiabendazole-5-hydroxy-	0,005 ± 0,003
245	Primisulfuron-methyl	0,005 ± 0,003	277	Quizalofop	0,005 ± 0,003	312	Thiacloprid	0,005 ± 0,003
246	Prochloraz	0,005 ± 0,003	278	Quizalofop-P	0,005 ± 0,003	313	Thiamethoxam	0,005 ± 0,003
247	Prochloraz BTS 44595 (metabolit Prochlorazu)	0,005 ± 0,003	279	Quizalofop (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	314	Thifensulfuron-methyl	0,005 ± 0,003
			280	Quizalofop-P-ethyl	0,005 ± 0,003	315	Thiobencarb	0,005 ± 0,003
248	Prochloraz BTS 44596 (metabolit Prochlorazu)	0,005 ± 0,003	281	Quizalofop-P-tefuryl	0,005 ± 0,003	316	Thiodicarb	0,005 ± 0,003
			282	Rimsulfuron	0,005 ± 0,003	317	Thiofanox sulfoxide	0,005 ± 0,003
249	Promecarb	0,005 ± 0,003	283	Rotenone	0,005 ± 0,003	318	Thiometon	0,005 ± 0,003
250	Propamocarb	0,005 ± 0,003	284	Sethoxydim	0,005 ± 0,003	319	Thiophanate (-ethyl)	0,005 ± 0,003
251	Propanil	0,005 ± 0,003	285	Silthiofam	0,005 ± 0,003	320	Thiophanate-methyl	0,005 ± 0,003
252	Propaquizafop	0,005 ± 0,003	286	Simeconazole	0,005 ± 0,003	321	Tolfenpyrad	0,005 ± 0,003
253	Propoxycarbazone	0,005 ± 0,003	287	Simetryn	0,005 ± 0,003	322	Topramazone	0,005 ± 0,003
254	Proquinazid	0,005 ± 0,003	288	Spinetoram	0,005 ± 0,003	323	Triasulfuron	0,005 ± 0,003
255	Prosulfuron	0,005 ± 0,003	289	Spinosyn A	0,005 ± 0,003	324	Triazamate	0,005 ± 0,003
256	Pymetrozine	0,005 ± 0,003	290	Spinosyn D	0,005 ± 0,003	325	Tribufos (DEF)	0,005 ± 0,003
257	Pyraclofos	0,005 ± 0,003	291	Spinosad (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	326	Triclopyr	0,005 ± 0,003
258	Pyraclostrobin	0,005 ± 0,003	292	Spirotetramat	0,005 ± 0,003	327	Tricyclazole	0,005 ± 0,003
259	Pyraflufen-ethyl	0,005 ± 0,003	293	Spirotetramat-enol	0,005 ± 0,003	328	Tridemorph	0,005 ± 0,003
260	Pyrasulfotole	0,005 ± 0,003	294	Spirotetramat-enol-glucoside	0,005 ± 0,003	329	Trietazine	0,005 ± 0,003
261	Pyrazophos	0,005 ± 0,003	295	Spirotetramat-ketohydroxy	0,005 ± 0,003	330	Triflumizole	0,005 ± 0,003
262	Pyrethrins - Cinerin I	0,005 ± 0,003	296	Spirotetramat-monohydroxy	0,005 ± 0,003	331	Triflumuron	0,005 ± 0,003
263	Pyrethrins - Cinerin II	0,005 ± 0,003	297	Sulfentrazone	0,005 ± 0,003	332	Triflusulfuron-methyl	0,005 ± 0,003
264	Pyrethrins - Jasmolin I	0,005 ± 0,003	298	Sulfometuron-methyl	0,005 ± 0,003	333	Triforine	0,005 ± 0,003
265	Pyrethrins - Jasmolin II	0,005 ± 0,003	299	Sulfosulfuron	0,005 ± 0,003	334	Trinexapac-ethyl	0,005 ± 0,003
266	Pyrethrins - Pyrethrin I	0,005 ± 0,003	300	Sulfoxaflor	0,005 ± 0,003	335	Triticonazole	0,005 ± 0,003
267	Pyrethrins - Pyrethrin II	0,005 ± 0,003	301	Tebuconazole	0,005 ± 0,003	336	Tritosulfuron	0,005 ± 0,003
268	Pyrethrins (sum of isomers)	0,005 ± 0,003	302	Tebufenozide	0,005 ± 0,003	337	Uniconazole	0,005 ± 0,003
269	Pyridafol	0,005 ± 0,003	303	Tebufenpyrad	0,005 ± 0,003	338	Valifenalate	0,005 ± 0,003
270	Pyridalyl	0,005 ± 0,003	304	Tebupirimifos	0,005 ± 0,003	339	Vamidothion	0,005 ± 0,003
271	Pyridaphenthion	0,005 ± 0,003	305	Teflubenzuron	0,005 ± 0,003	340	Vamidothion sulfoxide	0,005 ± 0,003
272	Pyridate	0,005 ± 0,003	306	Tembotrion	0,005 ± 0,003	341	Xylylcarb (MPMC)	0,005 ± 0,003

	Surowiec świeży	Surowiec suszony	Surowiec liofilizowany
Ziele mięty			
Ziele tymianku			

Ziele cząbru			
Ziele estragonu			

Malina			
Jabłka odm. Pyros			

Jabłka odm. Antonówka			
Śliwka Węgierka 1			

Śliwka Węgierka 2			
Porzeczka 1			

Tabela 20. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w zielu mięty.

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Zawartość wody (%)	**82,46**	**11,95**	**6,20**
2-phenylphenol (fungicyd)	0,00	0,00	0,020±0,010

Tabela 21. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w zielu tymianku.

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Zawartość wody (%)	**75,46**	**10,99**	**5,61**
acetamipryd (insektycyd)	0,01 ± 0,005	0,021±0,012	0,032±0,016
ametoktradyna (fungicyd)	0,021±0,011	0,10±0,005	0,12±0,06
azoksystrobina (fungicyd)	0,00	0,030±0,015	0,00
boskalid (fungicyd)	0,00	0,013±0,007	0,020±0,010
difenokonazol (fungicyd)	0,00	0,012±0,006	0,012±0,006

Tabela 22. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w zielu cząbru.

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Zawartość wody (%)	**81,85**	**11,29**	**4,97**
linuron (herbicyd)	0,00	0,021±0,011	0,00
acetamipryd (insektycyd)	0,00	0,016±0,008	0,00
ametoktradin (fungicyd)	0,00	0,053±0,027	0,00
azoksystrobina (fungicyd)	0,00	0,027±0,014	0,00
difenokonazol (fungicyd)	0,00	0,031±0,016	0,00
difenylamina	0,00	0,012±0,006	0,00

Tabela 23. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w zielu estragonu.

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Zawartość wody (%)	**82,39**	**9,78**	**5,38**
boskalid (fungicyd)	0,00	>27±1,5	>27±1,5
piraklostrobina (fungicyd)	0,00	0,00	0,030±0,015
propachizafop (herbicyd)	0,00	0,00	0,018±0,009
azoksystrobina (fungicyd)	0,00	0,031±0,016	0,010±0,005
pirymetanil (fungicyd)	0,12±0,06	1,3±0,7	1,3±0,7
tebukonazol (fungicyd)	0,00	0,025±0,013	0,021±0,011

Tabela 24. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w owocach maliny

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Zawartość wody (%)	**86,99**	**13,95**	**14,24**
azoksystrobina (fungicyd)	0,00	0,012±0,006	0,012±0,006
boskalid (fungicyd)	0,057±0,029	0,79±0,10	0,38±0,19
cyprodynil (fungicyd)	0,026±0,013	0,59±0,30	0,17±0,09
fludioksonil (fungicyd)	0,010±0,005	0,39±0,20	0,088±0,044
fluopyram (fungicyd)	0,007±0,004	0,18±0,09	0,053±0,027
pyrimetanil (fungicyd)	0,00	0,029±0,015	0,021±0,011
klopyralid (herbicyd)	0,00	0,13±0,07	0,55±0,28
cyjanotraniliprol (insektycyd)	0,00	0,022±0,011	0,015±0,008
deltametryna (insektycyd)	0,00	0,077±0,039	0,00
fenpyroksymat (insekcytyd)	0,00	0,019±0,010	0,00
terbuthylazyna (herbicyd)	0,00	0,010±0,005	0,009±0,005

Tabela 25. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w owocach jabłek ‘Pyros’ i ‘Antonówka’

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
‘Pyros’			
Zawartość wody (%)	**89,68**	**16,23**	**13,20**
kaptan (fungicyd)	2,3±1,2	>125±2,5	>125±2,5
propamokarb (fungicyd)	0,00	0,008±0,004	0,012±0,006
difenokonazol (fungicyd)	0,00	0,15±0,08	0,20±0,10
fluopyram (fungicyd)	0,00	0,015±0,008	0,018±0,009
terbuthylazyna (herbicyd)	0,038±0,019	0,53±0,27	0,61±0,31
chlorantraniliprol (insektycyd)	0,015±0,008	0,12±0,06	0,14±0,07
‘Antonówka’			
Zawartość wody (%)	**90,37**	**14,74**	**15,53**
azoksystrobina (fungicyd)	0,00	0,033±0,017	0,019±0,010
kaptan (fungicyd)	0,00	0,047±0,024	0,010±0,005
difenokonazol (fungicyd)	0,00	0,026±0,013	0,018±0,009
terbuthylazyna (herbicyd)	0,00	0,029±0,015	0,00

Tabela 26. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w owocach śliwy ‘Węgierka’ – 2 próby

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Węgierka 1			
Zawartość wody (%)	**88,97**	**15,79**	**12,48**
kaptan (fungicyd)	0,00	0,00	0,042±0,021
cyprodynil (fungicyd)	0,00	0,00	0,015±0,008
terbuthylazyna (herbicyd)	0,049±0,025	0,15±0,08	1,6±0,8
chlorpiryfos (insektycyd)	0,00	0,00	0,014±0,007
Węgierka 2			
Zawartość wody (%)	**84,32**	**23,74**	**14,95**
kaptan (fungicyd)	0,21±0,11	0,38±0,019	0,47±0,24
fluopyram (fungicyd)	0,11±0,06	0,21±0,11	0,78±0,39
propamokarb (fungicyd)	0,00	0,00	0,030±0,015
acetamipryd (insektycyd)	0,00	0,00	0,11±0,06
chlorantraniliprol (insektycyd)	0,00	0,009±0,005	0,014±0,007
cyjanotraniliprol (insektycyd)	0,00	0,00	0,023±0,012
terbuthylazyna (herbicyd)	0,00	0,032±0,016	0,018±0,009

Tabela 27. Zawartość wody i pozostałości pestycydów zidentyfikowanych w owocach porzeczki czarnej – 2 próby

Zidentyfikowane związki	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Porzeczka 1			
Zawartość wody (%)	**80,75**	**14,57**	**19,91**
azoksystrobina (fungicyd)	0,00	0,17±0,09	0,51±0,26
kaptan (fungicyd)	0,00	0,40±0,20	0,00
cyprodynil (fungicyd)	0,00	0,00	0,011±0,006
difenokonazole (fungicyd)	0,012±0,06	0,019±0,01	0,022±0,011
pendimethalina (herbicyd)	0,00	0,010±0,005	0,00
Porzeczka 2			
Zawartość wody (%)	**80,15**	**14,25**	**20,37**
azoksystrobina (fungicyd)	0,00	0,00	0,90±0,45
kaptan (fungicyd)	0,00	0,00	0,16±0,08
difenokonazole (fungicyd)	0,00	0,00	0,21±0,11
pendimethalina (herbicyd)	0,00	0,00	0,009±0,005

Tabela 28. Zawartość polifenoli (%)

Surowce	**Surowiec świeży**	**Surowiec suszony**	**Surowiec liofilizowany**
Przyprawy:			
Ziele mięty	0,02	1,00	1,33
Ziele tymianku	0,06	0,84	0,77
Ziele cząbru	0,07	0,78	0,52
Ziele estragonu	0,03	0,87	0,65
Owoce:			
Malina	0,01	0,52	0,15
Jabłka odm. Pyros	0,02	0,10	0,18
Jabłka odm. Antonówka	0,01	0,08	0,11
Śliwka Węgierka 1	0,01	0,16	0,10
Śliwka Węgierka 2	0,01	0,09	0,07
Porzeczka 1	0,09	0,23	0,51
Porzeczka 2	0,05	0,21	0,39

Przeprowadzone prace o charakterze porównawczym, mimo krótkiego czasu realizacji projektu, dostarczyły wielu interesujących informacji, które powinny być jednak zweryfikowane w bardziej pogłębionych badaniach.

Wyniki uzyskane w br. pozwalają na stwierdzenie, że:

- użyte do badań surowce różnią się istotnie pod względem uwodnienia tkanek - w zależności od sposobu ich konserwacji (suszenie/liofilizacja), ale także podatnością na kumulowanie pozostałości pestycydów;
- pozostałości pestycydów wykrywane były w większym stopniu w surowcach liofilizowanych w porównaniu z tradycyjnie suszonymi, jednakże z wyjątkami np. w zielu cząbru pozostałości pestycydów wykryto jedynie w surowcu suszonym;
- w niektórych surowcach pozostałości poszczególnych pestycydów gromadzą się w większych ilościach w surowcu suszonym, a inne w surowcu liofilizowanym;
- w niektórych gatunkach (np. malina) stwierdzono obecność pozostałości wielu związków, zarówno w surowcach świeżych jak i poddanych konserwacji, co sugeruje że rośliny takie mają szczególną podatność do kumulowania pestycydów;
- wydaje się także, że poszczególne odmiany tego samego gatunku mogą gromadzić te same związki w różny sposób, co widać na przykładzie owoców jabłoni.

Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują na konieczność prowadzenia dalszych pogłębionych badań, dotyczących:

- szczegółowego określenia usychalności surowców ekologicznych umożliwiających nie tylko bardziej szczegółowe określenie poziomu zawartości pozostałości pestycydów, ale także do pewnego stopnia możliwości prognozowania obecności tych związków w zależności od warunków uprawy, sposobu konserwacji surowców i ich przechowywania;
- określenia dynamiki zmian zawartości pozostałości pestycydów w produktach mrożonych i suszonych (zarówno ziół jak i warzyw i owoców) w okresie ich przechowywania.

3. UPOWSZECHNIANIE WYNIKÓW BADAŃ

Zagadnienia będące przedmiotem badań w projekcie oraz wyniki przeprowadzonych prac upowszechniane były w różnorodny sposób, w tym:

- podczas webinaru, zorganizowanego we współpracy z IJHAR-S. Tytuł webinaru: „Zanieczyszczenia ekologicznych surowców zielarskich alkaloidami pirolizydynowymi i pozostałościami pestycydów oraz źródła tych zanieczyszczeń".

Szkolenie przeprowadzono w dn. 6 listopada br.

Uczestniczyło w nim ponad 120 osób reprezentujących głównie wojewódzkie oddziały IJHARS oraz jednostki certyfikujące w zakresie produkcji ekologicznej.

Przedstawiono trzy prezentacje nt.:

- ✓ Produkcja zielarska w Polsce; rodzaje zanieczyszczeń surowców zielarskich (K. Bączek)
- ✓ Zanieczyszczenia ekologicznych surowców zielarskich pozostałościami pestycydów (O. Kosakowska)
- ✓ Zanieczyszczenia ekologicznych surowców zielarskich alkaloidami pirolizydynowymi (AP) (K. Bączek)

- podczas zajęć ze studentami studiów stacjonarnych i zaocznych Wydziału Ogrodniczego oraz Wydziału Rolnictwa i Ekologii SGGW w Warszawie;
- podczas indywidualnych konsultacji prowadzonych w gospodarstwach u rolników w rejonie Lubelszczyzny, na Kujawach i Mazowszu – w tym przekazanie materiałów szkoleniowych (atlas chwastów).

Załącznik nr 1 do sprawozdania:

- ATLAS CHWASTÓW
- UWAGI DO EKOLOGICZNEJ UPRAWY MIĘTY PIEPRZOWEJ DOTYCZĄCE ZAPOBIEGANIA JEJ ZANIECZYSZCZENIU AP
- WSKAŹNIKI USYCHALNOŚCI WYBRANYCH SUROWCÓW PRZYPRAWOWYCH I OWOCÓW