

# **INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN – PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY**

**UPRAWY POLOWE METODAMI EKOLOGICZNYMI:  
OKREŚLENIE NATURALNIE WYSTĘPUJĄCYCH SUBSTANCJI  
O CHARAKTERZE ZBLIŻONYM DO SUBSTANCJI CZYNNYCH  
ZAWARTYCH W SYNTETYCZNYCH ŚRODKACH OCHRONY ROŚLIN  
(NP. DITIOKARBAMINIANY) W PRODUKTACH POCHODZĄCYCH  
Z UPRAW EKOLOGICZNYCH**



**KIEROWNIK PROJEKTU BADAWCZEGO:**

**Prof. dr hab. Bożena Łozowicka**

# **TYTUŁ PODZADANIA**

**WPŁYW STOSOWANIA NAWOZÓW I PREPARATÓW ZAWIERAJĄCYCH  
ZWIĄZKI SIARKI  
DOPUSZCZONYCH BĄDŹ NIEDOPUSZCZONYCH  
W ROLNICTWIE EKOLOGICZNYM  
NA OZNACZANIE  
POZIOMU POZOSTAŁOŚCI DITIOKARBAMINIANÓW**

**WYKONAWCY PROJEKTU  
BADAWCZEGO:**



**dr Piotr Kaczyński  
dr Magdalena Jankowska  
mgr Ewa Rutkowska  
mgr Izabela Hrynko  
mgr Julia Rusiłowska  
mgr inż. Rafał Konecki**

## Środki ochrony roślin

Grupy związków chemicznych pochodzenia naturalnego (w rolnictwie ekologicznym) i syntetycznego.

## Pozostałości środków ochrony roślin

Konsekwencja stosowania chemicznej ochrony roślin

# Klasyfikacja środków ochrony roślin





## Fungicydy

- **Anilinopirydyny – np. cyprodinil**
- **Benzymidazole – np. tiofanat metylowy**
- **Chlorfenyle – np. dichloran**
- **Chloronitryle – np. chlorotalonil**
- **Ftalimidy – np. kaptan**
- **Imidazole – np. fenamidon**
- **Karbaminiany – np. ziram, maneb**
- **Karboksyamidy – np. boskalid**
- **Pirymidynole – np. bupirymat**
- **Strobuliny – np. azoksystrobina, pyraklostrobina**
- **Sulfonamidy – np. dichlofluanid**
- **Triazole – np. azakonazol, difenokonazol**

# Ditiokarbaminiany – Choroby grzybowe



## Choroby grzybowe

alternarioza  
antraknoza owoców  
askochytoza  
biała plamistość  
bielik krzyżowych  
chwościk buraka  
czarna plamistość  
fuzarioza  
fuzaryjna zgnilizna  
fytoftoroza (liści i łodyg)  
głownia pyląca pszenicy  
głownia żdźbłowa  
kędzierzawość liści  
mączniak prawdziwy  
mączniak rzekomy

opadzina liści  
parch jabłoni  
pleśń śniegowa  
rdza  
rdza biała krzyżowych  
septorioza liści  
szara pleśń  
śnieć cuchnąca  
śnieć gładka  
zamieranie pędów  
zaraza ziemniaka  
zgnilizna korzeni  
zgorzel siewek  
zgorzel zgnilakowa

# Ditiokarbaminiany



1. Sole kwasu dimetyloditiokarbaminowego:

ziram (Zn)  
febram (Fe)

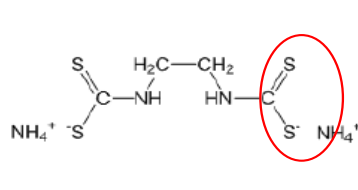
2. Sole kwasu etylenobistiokarbaminowego:

maneb (Mn)  
zineb (Zn)  
nabam (Na)  
mankozeb (Mn)

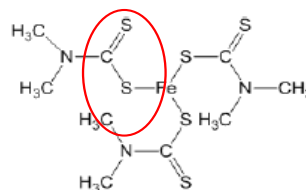
3. Dwusiarczki, np.

dwusiarczek czterometylotiuramu

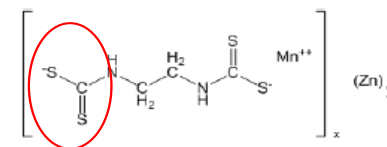
[disiarczek bis(dimetylotiokarbamoilu)] – tiuram TMTD,  
(ang. *tetramethylthiuram disulfide*)



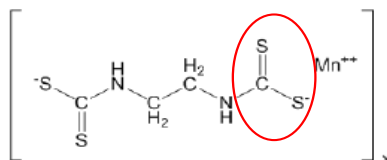
Amobam



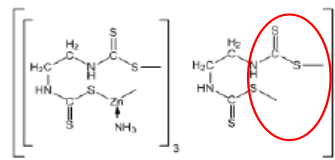
Ferbam



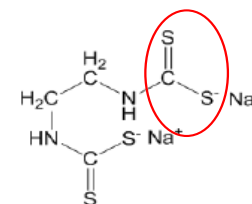
Mancozeb



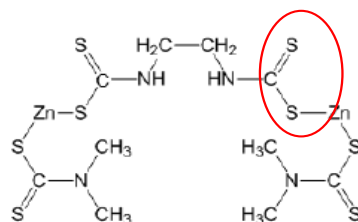
Maneb



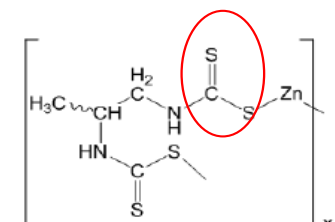
Metiram



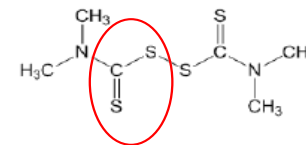
Nabam



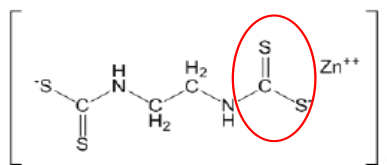
Polycarbamate



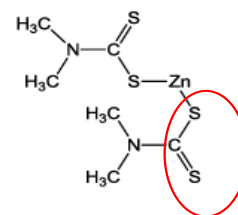
Propineb



Thiram



Zineb



Ziram

# Ditiokarbaminiany



1. Sole kwasu  
dimetyloditiokarba  
minowego:

ziram (Zn)  
febram (Fe)

2. Sole kwasu  
etylenobistiokarba  
minowego:

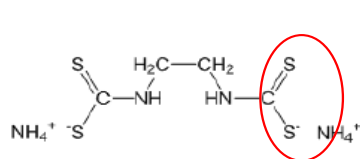
maneb (Mn)  
zineb (Zn)  
nabam (Na)  
mankozeb (Mn)

3. Dwusiarczki, np.

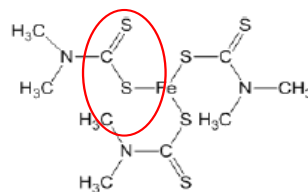
dwusiarczek  
czterometylotiura  
mu

[disiarczek  
bis(dimetylotiokar  
bamoilu)] – TMTD,  
tiuram

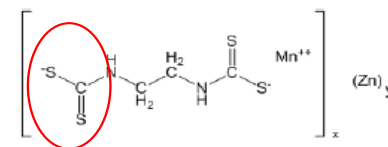
(ang. *tetramethylthiuram disulfide*)



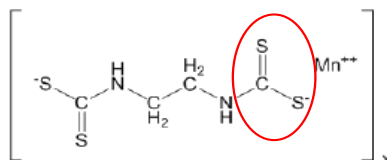
Amobam



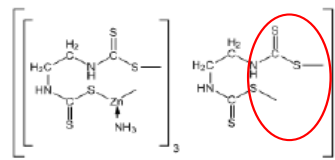
Ferbam



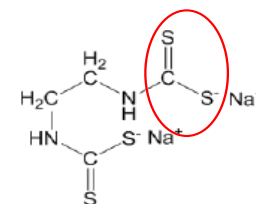
Mancozeb



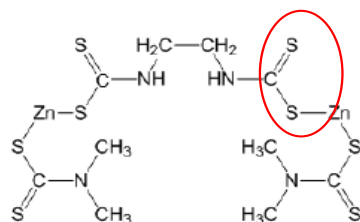
Maneb



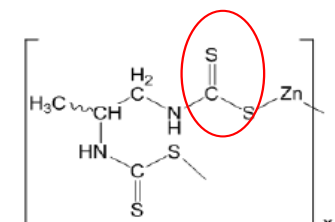
Metiram



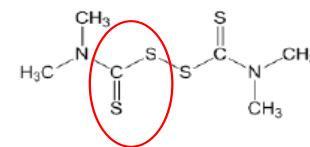
Nabam



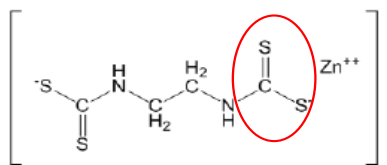
Polycarbamate



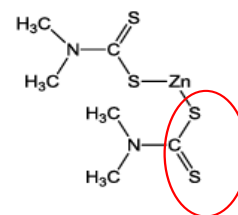
Propineb



Thiram



Zineb



Ziram

# Toksyczność – wartości ADI i ARfD



**ADI** (ang. Acceptable Daily Intake) –  
akceptowane dzienne  
pobranie (mg/kg)

**ARfD** (ang. Acute Reference Dose) – ostra  
dawka referencyjna  
(mg/kg)

**Ditiokarbaminiany**

**Inne fungicydy**

Substancja czynna	ADI mg/kg	ARfD mg/kg
Mankozeb	0,05	0,6
Maneb	0,05	0,2
Metiram	0,03	-
Propineb	0,007	0,1
Tiuram	0,01	0,025
Ziram	0,006	0,08
Azoksystrobina	0,2	-
Boskalid	0,04	-
Pyraklostrobina	0,03	0,03

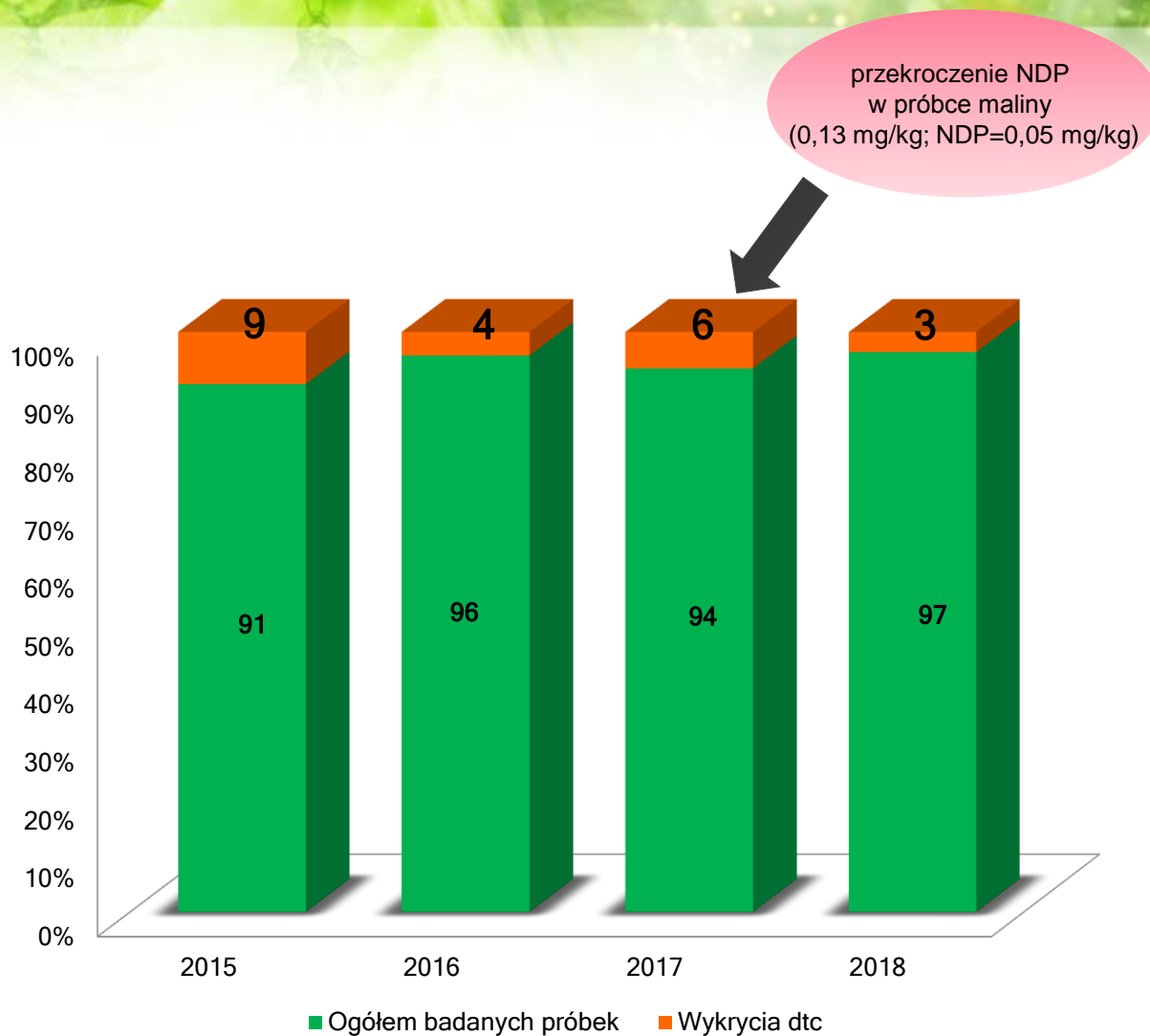


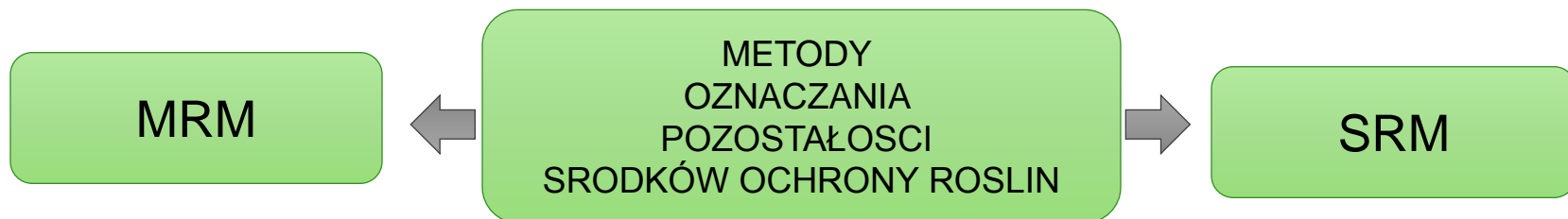
# Najwyższy Dopuszczalny Poziom Pozostałości NDP (mg/kg)

	DTC	azoksystrobina	boskalid	pyraklostrobina
Rzodkiewka	2,0	1,5	2,0	0,5
Cebula	1,0	10,0	5,0	1,5
Sałata	5,0	15,0	50,0	2,0

**Rozporządzenie (WE) nr 396/2005** Parlamentu Europejskiego i Rady  
z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych  
poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy  
pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni.

# Urzędowa kontrola – wykrycie ditiokarbaminianów







**Pozostałości ditiokarbaminianów** - całkowite pozostałości powstałe w wyniku zastosowania dowolnego lub każdego fungicydu ditiokarbaminianowego m.in. mankozeb, metiram, propineb, tiuram i ziram wyrażone jako suma disiarczku węgla ( $\text{CS}_2$ ).

The screenshot shows the EU Pesticides database interface. A modal window titled "Ditiokarbaminiany (ditiokarbaminiany wyrażone jako CS<sub>2</sub>, w tym maneb, mankozeb, metiram, propineb, tiam i ziram)" is displayed. The modal contains the following information:

Annexes Reg. 396/2005	
Legislation	Reg. (EU) 2017/171 <a href="#">↗</a> Applicable from: 23/02/2017
History	<ul style="list-style-type: none"><li>Reg. (EU) 2016/567 <a href="#">↗</a></li><li>Reg. (EU) 2016/1 <a href="#">↗</a></li><li>Reg. (EU) No 34/2013 <a href="#">↗</a></li><li>Reg. (EU) No 978/2011 <a href="#">↗</a></li><li>Reg. (EU) No 750/2010 <a href="#">↗</a></li><li>Reg. (EC) No 822/2009 <a href="#">↗</a></li><li>Reg. (EC) No 839/2008 <a href="#">↗</a></li><li>Reg. (EC) No 149/2008 <a href="#">↗</a></li></ul>

The modal also includes an "OK" button at the bottom right.

The background of the screenshot shows the EU Pesticides database interface with the following elements:

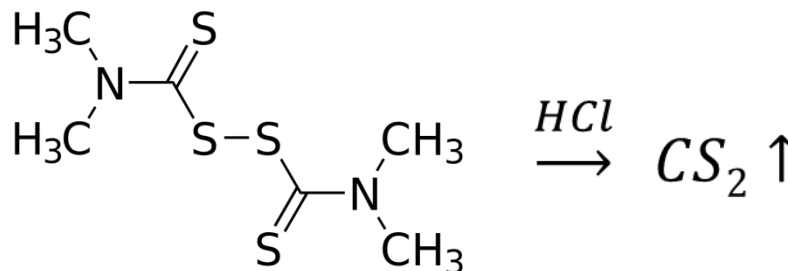
- Header: European Commission, PLANTS, EU Pesticides database
- Navigation: HEALTH, FOOD, ANIMALS, PLANTS
- Search: Search active substances, Search products, Search pesticide residues, Current MRL values, Download MRLs data, Sustainable use of pesticides, Approval of active substances, Authorisation of Plant Protection Products, Maximum Residue levels
- Table: Code number, Products (Part A of)
- Table legend: Category, Group, Subgroup, Main product, Others, Clickable footnotes, N/A Not published yet, \* Indicates lower limit of analytical determination
- Footer: Last update: 07/04/2016, Legal notice, Contact

# Analityczna metoda SRM



Ditiokarbaminiany w reakcji hydrolizy przekształcają się w disiarczek węgla ( $CS_2$ )

## Rozkład ditiokarbaminianów do disiarczku węgla



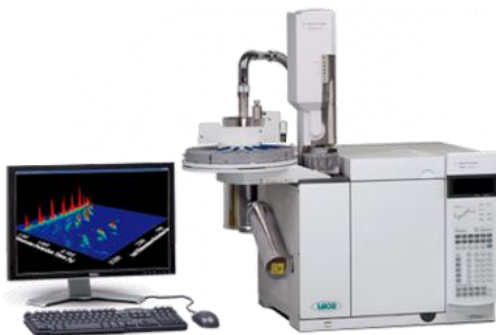
tiuram

**Końcowe stężenie w mg  $CS_2$ /kg**

# Techniki analityczne do oznaczania ditiokarbaminianów



- Technika spektrofotometryczna - UV-Vis
- Chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-fotometrycznym (GC-FPD)
- Chromatografia gazowa z tandemowym spektrometrem mas (GC/MS-MS)
- Chromatografia gazowa z detektorem wychwytu elektronów GC-ECD
- Chromatografia cieczowa z tandemowym spektrometrem mas (LC/MS-MS)
- Chromatografia cieczowa z detektorem spektrofotometrycznym (LC-UV)



## Wstępne przygotowanie próbki



Ditiokarbaminiany szybko ulegają rozkładowi na powietrzu, dlatego należy unikać krojenia na małe kawałki, homogenizowania.





siarczan amonu, magnezu,  
wapnia, żelaza;  
siarka

nawozy

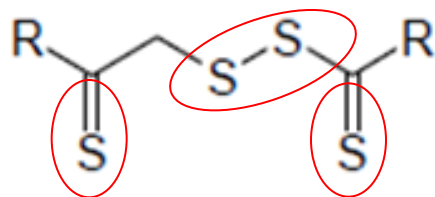


preparaty do  
produkcji konwencjonalnej

**Obecność  
związków siarki  
w uprawach**

preparaty do  
produkcji ekologicznej

siarka



występowanie naturalne





## Naturalne występowanie siarki

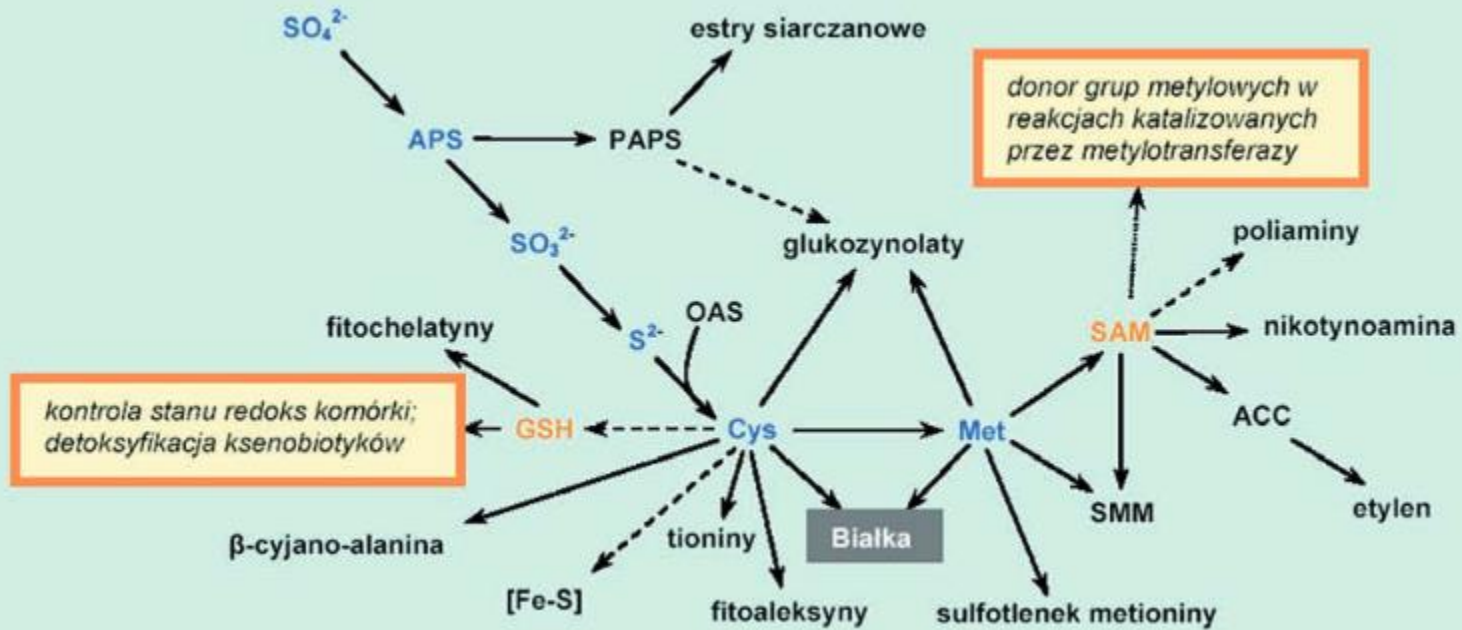


### Funkcje siarki w rozwoju roślin:

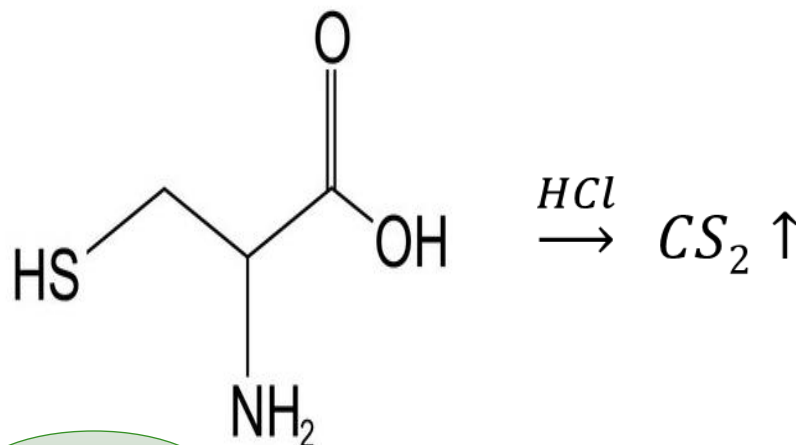
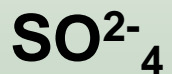
- ✓ Jest niezbędna w procesie syntezy białek,
- ✓ Przyczynia się do zmniejszenia udziału niebiałkowych form azotu w roślinie (m. in. azotanów),
- ✓ Podnosi walory smakowe i zapachowe roślin (cebula, czosnek),
- ✓ Zwiększa odporność roślin uprawnych na choroby i szkodniki oraz mróz i suszę,



## Asymilacja siarki



# Rozkład związków siarki do disiarczku węgla



cysteina

Końcowe stężenie w mg  $\text{CS}_2$ /kg

# Wykaz środków ochrony roślin do produkcji ekologicznej



**55  
preparatów**



**25  
substancji**



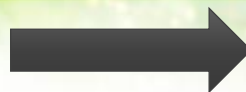
**5  
preparatów  
zawierających  
siarkę**

L.p.	Nazwa	Substancja biologicznie czynna
1.	<b>Siarkol 80 WG</b>	Siarka – 80%
2.	<b>Siarkol 80 WP</b>	Siarka – 80%
3.	<b>Siarkol 800 SC</b>	Siarka – 55,73%
4.	<b>Siarkol Bis 80 WG</b>	Siarka – 80%
5.	<b>Siarkol Extra 80 WP</b>	Siarka – 80%

# Wykaz środków ochrony roślin do produkcji konwencjonalnej



**2215  
preparatów**



**62 preparaty  
substancje z grupy  
ditiokarbaminianów**

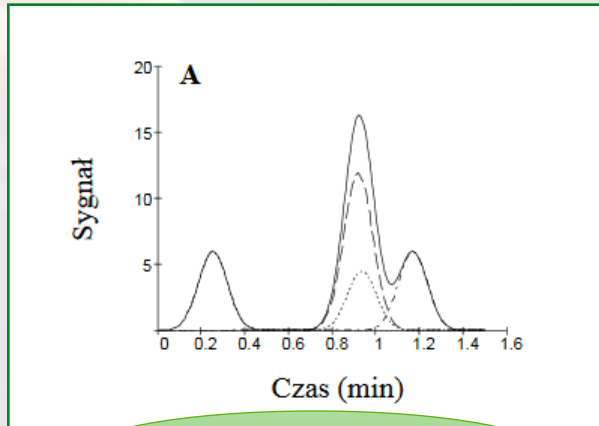


**mankozeb  
metiram  
propineb  
tiuram  
ziram**

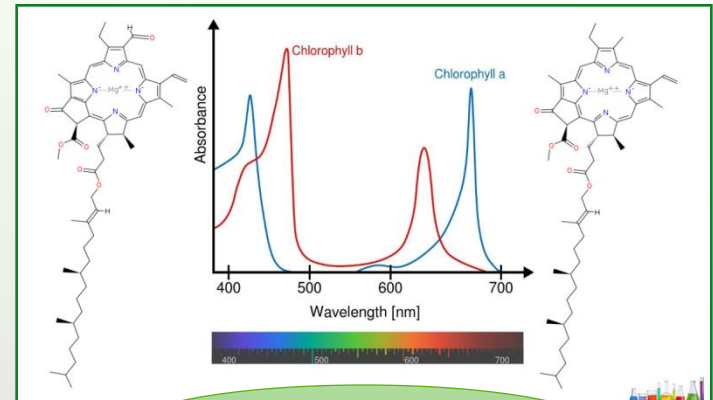
Acrobat MZ 69 WG	Ekonom MC 72,5 WP	Konkret Mega 72 WP	Palmas WP	Sancozeb 80 WP
Amarant 515 FS	Ekonom MM 72 WP	Korit 420 FS	Pellacol 10 PA	Sarfun Duo 515 FS
Antracol 70 WG	Elektra MZ WG	Manco 80 WP	Penncozeb 80 WP	Sarox T 500 FS
Aplosar 80 WG	Emendo M WG	Mancolaxyl	Planet 72 WP	Soter
Armetil M 72 WP	Fantic M WP	Mancomor 69 WG	Polyram 70 WG	ThiramGranuflo 80 WG
CLIP SuperKontakt 69 WG	Farton 730 WG	Mancozeb 75 WG	Pomarsol Forte 80 WG	Valbon 72 WG
Crocodil MZ 67,8 WG	Flowsan FS	Manfil 75 WG	Profilux 72,5 WG	Valis 66 M WG
Curzate Top 72,5 WG	Galben M 73 WP	Manfil 80 WP	Profilux 72,5 WP	Video 695 WP
Delphin 69 WG	Indofil 75 WG	Micexanil 76 WP	Quantum MZ 690 WG	Vitavax 200 FS
DithaneNeoTec 75 WG	Indofil 80 WP	Moximate 725 WG	Ridomil Gold MZ Pepite 67,8 WG	Vondozeb 75 WG
Ekonom 72 WP	Indomate 725 WP	Moximate 725 WP	Rubikon 67,8 WG	Zampro 56 WG
Ekonom Duo 72,5 WP	Inter Optimum 72,5 WP	Nautile 730 WG	Rywal 72 WP	Zaprawa Nasienna T 75 DS/WS
			Sadoplone 75 WP	Zaprawa Proszkowa Sarox 75 WS



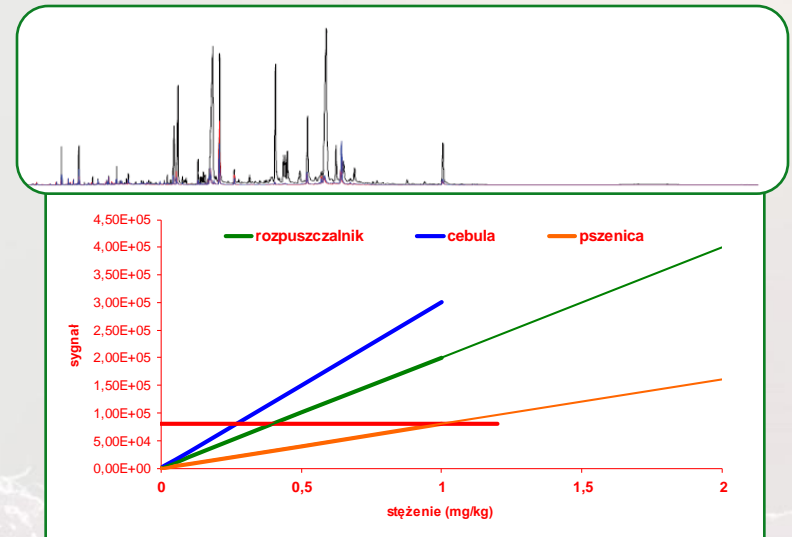
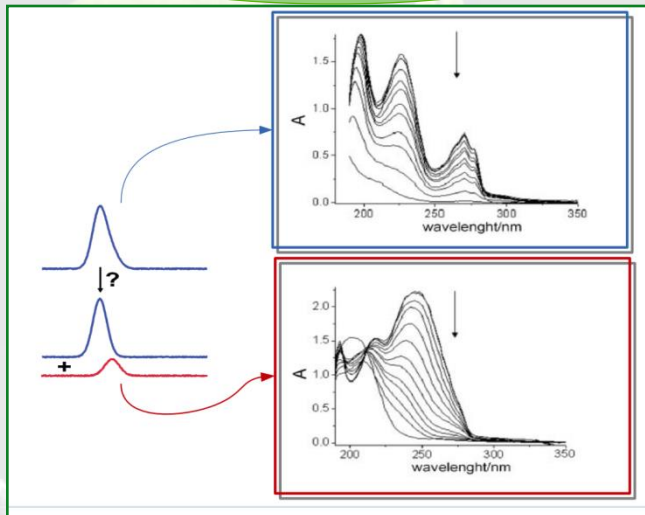
# Wyniki fałszywie „pozytywne” i „negatywne”



koelucja



absorpcja światła



tłumienie jonizacji



W przypadku wyników „pozytywnych” należy upewnić się, że próbki nie zawierają:

- naturalnie występujących związków siarki, które mogą wytwarzać endogenne  $\text{CS}_2$
- naturalnie występujących związków siarki, które w procesie hydrolizy wytwarzają disiarczek węgla (m.in. cebula, rzodkiewka, szpinak, czosnek, brokuł)
- $\text{CS}_2$ , który jest stosowany jako fumigant (nie jako ditiokarbaminiany) w zbożach

# Cele realizacji projektu:



1

Określenie naturalnie występujących substancji o charakterze zbliżonym do substancji czynnych zawartych w syntetycznych środkach ochrony roślin w produktach pochodzących z upraw ekologicznych.

1a

Określenia wpływu zastosowania nawozów i preparatów zawierających **siarkę** dopuszczonych w rolnictwie ekologicznym oraz preparatów zawierających **ditiokarbaminiany**, niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym, na poziom pozostałości ditiokarbaminianów

2

Opracowanie **bazy danych** o naturalnie występujących poziomach siarki w uprawach ekologicznych celem prawidłowej interpretacji wyników.

2a

Ostateczne **ustalenie poziomów**, poniżej których poszukiwanie ditiokarbaminianów jest bezcelowe, tzw. tło matrycy



## Badane obiekty i czynniki



rzodkiewka



cebula



sałata



# Doświadczenie polowe



1 powtórzenie	2 powtórzenie	3 powtórzenie
K	I	IIIb
II	IIIa	I
I	K	IIIa
IIIb	II	K
IIIa	IIIb	II



**250 g**

- 1 h
- 2 dzień,
- 3 dzień,
- 5 dzień,
- 7 dzień,
- 14 dzień,
- 21 dzień,
- 30 dzień

Nr czynnika	Czynnik badawczy	Substancja czynna	Dawka [kg/ha] (Wydatek cieczy roboczej l/ha)		
			cebula	rzodkie wka	sałata
K	Kontrola	-	-	-	-
I	Siarkol 80 WP	siarka 800 g/kg	3 (600)	3 (600)	3 (600)
II	Siarczan magnezu	16% MgO 32% SO <sub>3</sub>	12 (1000)	12 (1000)	12 (1000)
IIIa	Dithane NeoTec 75 WG	mankozeb 750 g/kg	2 (1000)	2 (1000)	2 (1000)
IIIb	Zaprawa nasienna T 75 DS/WS	tiamam 750 g/kg	3g/1kg nasion	2g/1kg nasion	2g/1kg nasion



# Metoda analityczna



ksantogenian  
potasowy

20 g

$\lambda = 662 \text{ nm}$

+ HCl +  $\text{SnCl}_2$

+ mieszanina octanów +  $\text{H}_2\text{O}$

ZnS

+

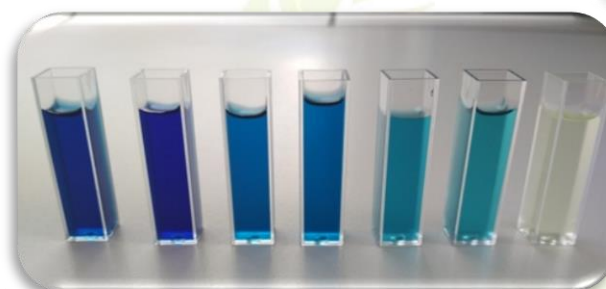
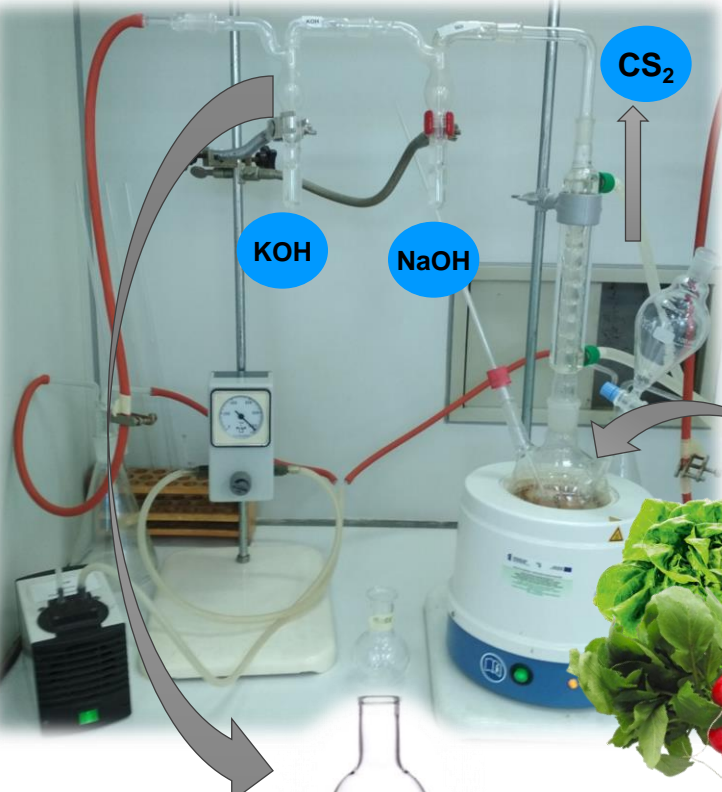
N,N'-dimetylo-p-fenylo-diamina

+

ałun żelazowo-amonowy

**błękit metylenowy**

Końcowe stężenie  
 $\text{mg CS}_2/\text{kg}$



# Kontrola bezwzględna



**30  
dni**

**Stężenie bezwzględnej kontroli (mg/kg)**

**Salata**



**Cebula**



**Rzodkiewka**



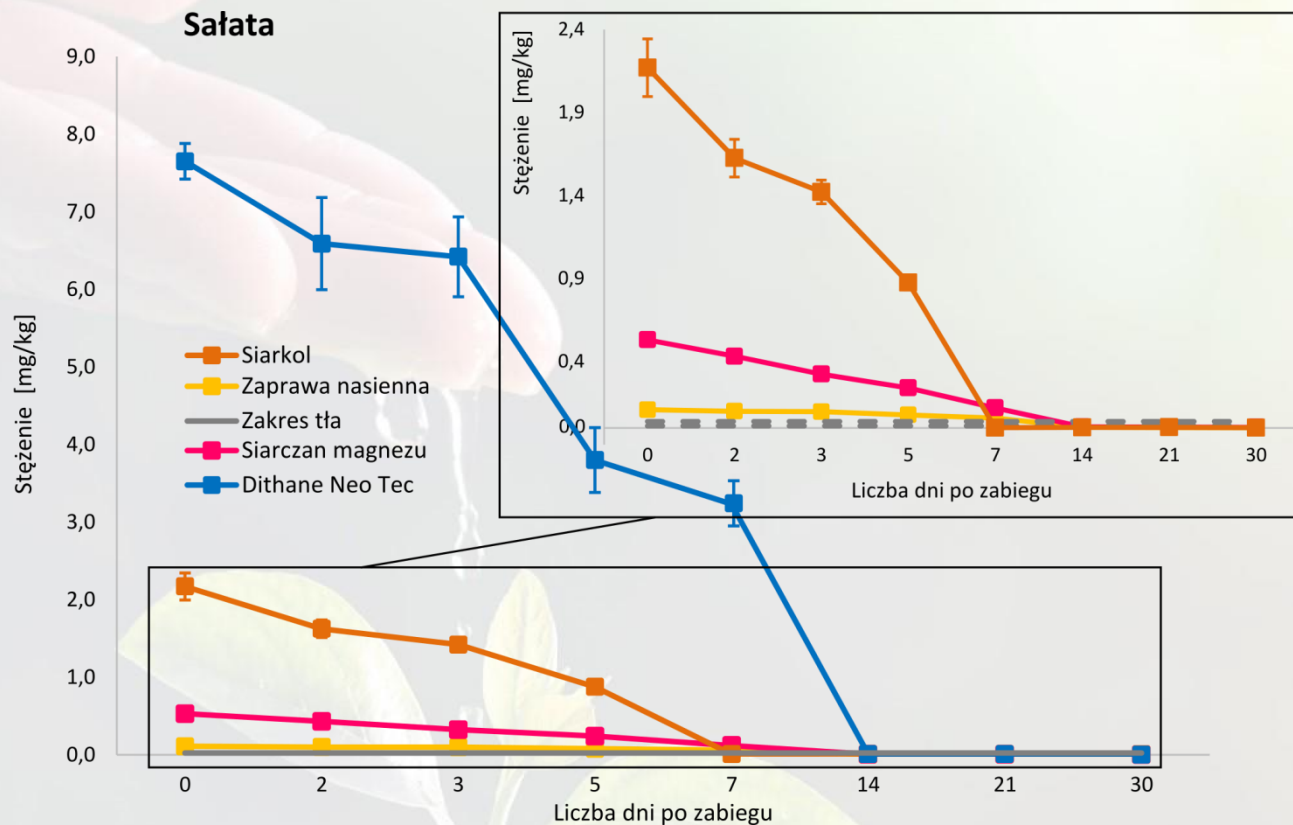
**Zakres**

**0,011-0,039**

**0,253-0,483**

**0,998-1,605**

# Salata



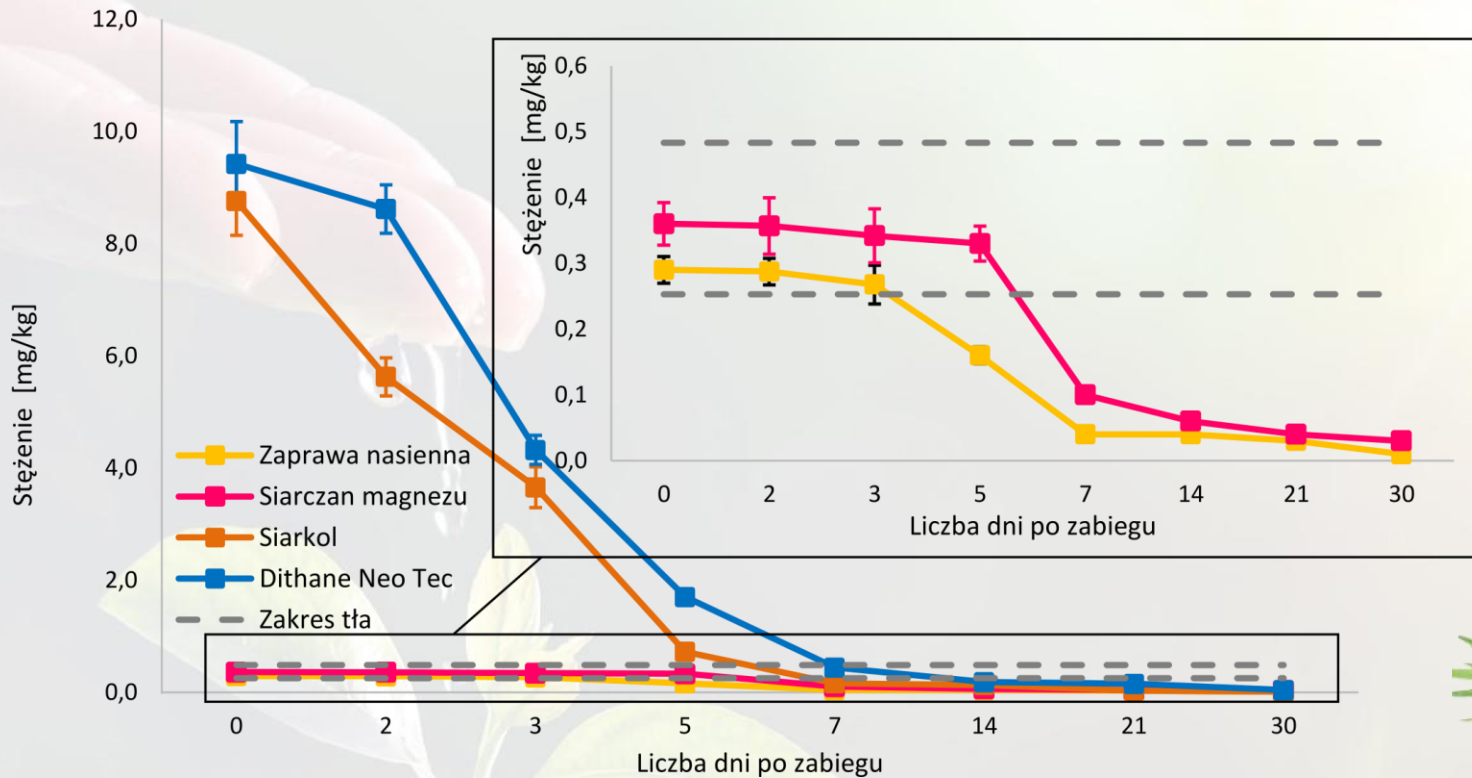
## SAŁATA

- Czynnik I poziom tła kontroli bezwzględnej osiągnięty po 7 dniach od aplikacji.
- Czynnik II po 14 dniach od aplikacji.
- Czynnik IIIa po 14 dniach od aplikacji.
- Czynnik IIIb po 39 dniach od momentu siewu.



# Cebula

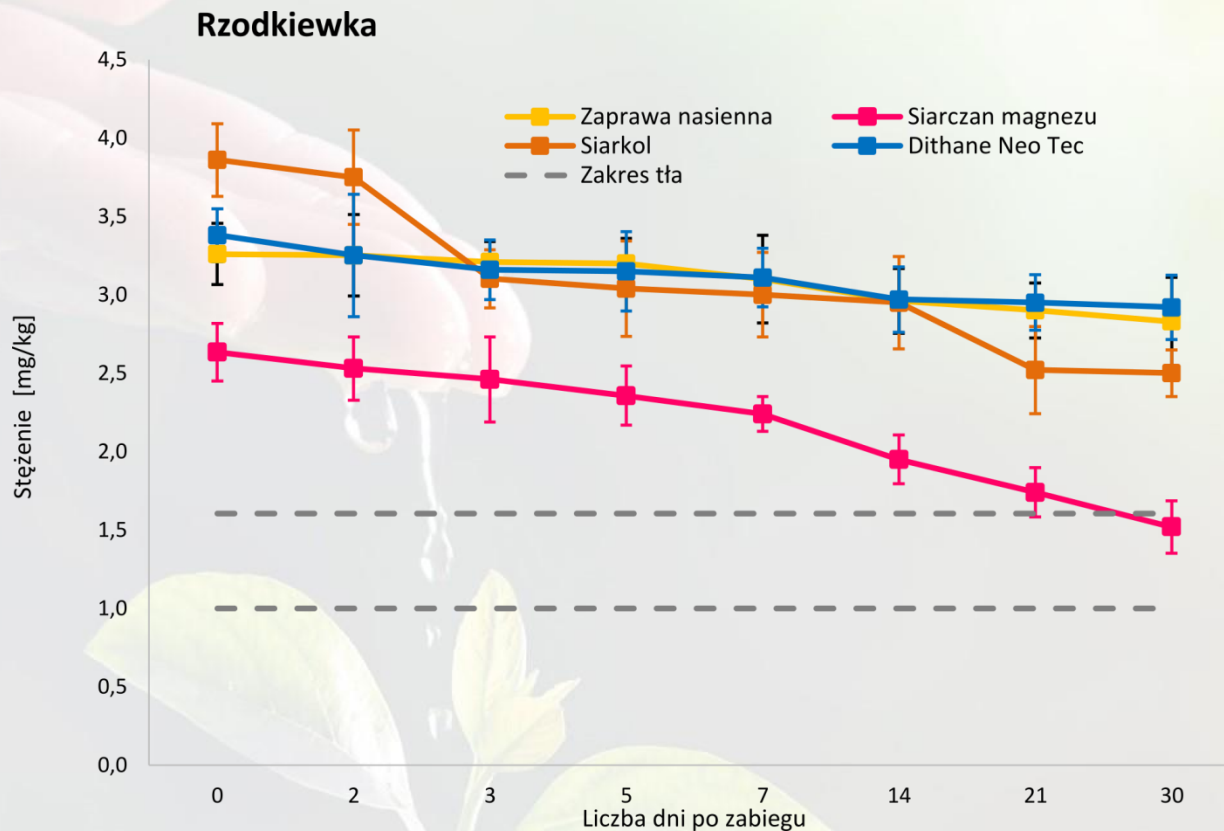
## Cebula



## CEBULA

- **Czynnik I** poziom tła kontroli bezwzględnej osiągnięty po 7 dniach od aplikacji.
- **Czynnik II** pierwszego dnia od aplikacji.
- **Czynnik IIIa** po 7 dniach od aplikacji.
- **Czynnik IIIb** po 26 dniach od momentu siewu.

# Rzodkiewka



## RZODKIEWKA

- Czynnik I, IIIa i IIIb poziom tła kontroli bezwzględnej nie został osiągnięty.
- Czynnik II poziom tła kontroli bezwzględnej osiągnięty po 30 dniach od aplikacji.

# Wnioski:



1

Osiągnięte **wyniki badań** posłużyły **pogłębieniu i usystematyzowaniu wiedzy** dotyczącej naturalnie występujących **substancji o charakterze zbliżonym do substancji czynnych** zawartych w syntetycznych środkach ochrony roślin w **produktach pochodzących z upraw ekologicznych**.

2

Opracowana **baza danych o naturalnie występujących poziomach związków siarki w uprawach warzywniczych jest unikalnym źródłem informacji** dla innych Laboratoriów wykonujących analizy **w celu prawidłowego ustalenia poziomów pozostałości ditiokarbaminianów**, a nie związków siarki występujących w sposób naturalny lub pobranych w trakcie nawożenia w próbkach ekologicznych.

3

**Ustalono poziom powyżej którego poszukiwanie ditiokarbaminianów w próbkach sałaty jest celowe.** Natomiast ze względu na wysoki poziom tła w cebuli i rzodkiewki nie ma możliwości rozróżnienia oznaczanych związków siarki od pozostałości ditiokarbaminianów, w związku z tym poszukiwanie ditiokarbaminianów w tych uprawach **jest bezzasadne**.



## Plany dalszych badań:

- ❖ Obecne metody analityczne opierają się na oznaczaniu pozostałości ditiokarbaminianów, wyrażonych jako suma disiarczku węgla, w tym mankozeb, metiram, propineb, tiuram i ziram, zgodnie z definicją Unii Europejskiej i nie ma możliwości ich rozróżnienia. W związku z tym, **istnieje potrzeba opracowania metod umożliwiających analizę pojedynczych substancji z grupy ditiokarbaminianów.**
- ❖ Przedstawiona w projekcie badawczym baza stanowi przesłanki do podjęcia w sposób kompleksowy systematycznego **uzupełniania danych dla innych upraw.** Istnieje potrzeba kontynuowania badań w podobnym zakresie. W następnych latach badania powinny obejmować inne uprawy i substancje naturalnie w nich występujące o charakterze zbliżonym do substancji czynnych zawartych w syntetycznych środkach ochrony roślin.



✓ Zakres badań oraz praktyczne wykorzystanie rezultatów projektu zostanie omówione podczas sympozjów, spotkań zorganizowanych przez zespół badawczy IOR-PIB, co umożliwi szybki transfer wiedzy do praktyki.

✓ Uzyskane wyniki zostaną także upowszechnione na krajowych i/lub międzynarodowych konferencjach naukowo-technicznych, a także w czasopismach naukowych, popularno-naukowych i branżowych, dzięki czemu będą mogły trafić do producentów, przetwórców i konsumentów.

✓ Przygotowano i wydano ulotkę oraz rolap informacyjny dostępny na stronie IOR-PIB w zakładce „działalność naukowa – dotacje MRiRW - sprawozdania”.

✓ Sprawozdanie z badań dostępne jest na stronie IOR-PIB w zakładce „działalność naukowa – dotacje MRiRW - sprawozdania”.

# Dziękuję za uwagę

- Źródło finansowania badań:

**Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi**

na podstawie decyzji MRiRW z dnia 25.06.2018 r.,  
PJ.re.073.2018

- Badania prowadzono w:

**Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy**

Terenowa Stacja Doświadczalna w Białymstoku

ul. Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok

Tel. 856785470, [laboratorium@ior.bialystok.pl](mailto:laboratorium@ior.bialystok.pl)

