INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN

Państwowy Instytut Badawczy

SPRAWOZDANIE

z badań podstawowych prowadzonych w 2020 roku

na rzecz rolnictwa ekologicznego

OBSZAR BADAWCZY	**Przetwórstwo produktów roślinnych i zwierzęcych metodami ekologicznymi: badania nad wpływem termicznych procesów technologicznych (np.: suszenie, prażenie, słodowanie, pieczenie, liofilizacja) na występowanie lub koncentrację substancji niedopuszczonych do stosowania w rolnictwie ekologicznym**
TYTUŁ PODZADANIA	**Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin w jabłkach i ich produktach przetworzonych**
KIEROWNIK PROJEKTU BADAWCZEGO	Prof. dr hab. Bożena Łozowicka
WYKONAWCY PROJEKTU BADAWCZEGO	mgr Izabela Hrynko mgr Piotr Iwaniuk dr Magdalena Jankowska dr hab. Piotr Kaczyński mgr inż. Rafał Konecki mgr Aleksandra Pietraszko mgr Julia Rusiłowska mgr Ewa Rutkowska

Źródło finansowania badań: Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi na podstawie decyzji MRiRW z dnia 08.04.2020 r., PJ.re.027.2020

INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN
Państwowy Instytut Badawczy
ul. Władysława Węgorka 20
60-318 Poznań
tel. 61 864 90 00, fax 61 867 63 01
Id. GUS 000080217, NIP 777-00-02-702

DYREKTOR

prof. dr hab. Marek Mrówczyński

WSTĘP I CEL BADAŃ

Jabłka ze względu na ich właściwości prozdrowotne **są najchętniej spożywanymi owocami na całym świecie**, zarówno w stanie świeżym, jak i przetworzonym m.in. jako musy, przeciery, susze czy liofilizaty (Eberhardt i wsp. 2000). Stanowią one istotne źródło witamin, soli mineralnych, garbników, polifenoli oraz błonnika (Ferretti i wsp. 2014). Niemniej jednak, obok tych niezbędnych i cennych substancji mogą w nich wystąpić **zanieczyszczenia chemiczne m.in. pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin (ś.o.r.)** będące konsekwencją stosowanej ochrony chemicznej, a zarazem krytycznym wyróżnikiem, jakości i bezpieczeństwa żywności (Obiedziński i Korzycka-Iwanow 2005). **Jabłka są bogatym źródłem substancji fitochemicznych** (Gheribi 2011), które odgrywają ważną role w przemianach biochemicznych zachodzących w organizmie ludzkim. **Jabłka wykazują silną aktywność przeciwutleniającą**, dzięki czemu mają zdolność do hamowania proliferacji komórek rakowych. Owoce te, są jednym z nielicznych produktów żywnościowych, określonych w badaniach populacyjnych, za zdolne do zmniejszenia ryzyka zachorowania na raka, a dokładniej raka płuc (Feskanich i wsp. 2000, Le Marchand 2000).

Zmiany zachodzące w stylu życia konsumentów i rosnąca ich świadomość żywieniowa, a przez to coraz większe wymagania, do jakości produktów, pozbawionych zanieczyszczeń chemicznych oraz środowiskowych doprowadziły do rozwoju produkcji ekologicznej. W celu zagwarantowania konsumentom, że produkt żywnościowy oznakowany terminem „ekologiczny, EKO" jest odpowiedniej, jakości oraz został wytworzony zgodnie z wymaganiami w zakresie produkcji ustanowionymi określonymi przepisami, **produkcja ekologiczna jest objęta systemem nadzoru „od pola do stołu"** przez jednostki certyfikujące.

Jednym z istotnych wyróżników, jakości, jak wspomniano, jest obecności pozostałości środków ochrony roślin w jabłkach i ich produktach przetworzonych.

Obecnie większość owoców i warzyw, pochodzących z upraw konwencjonalnych, zawiera pozostałości pestycydów. Jabłka mogą zawierać pozostałości nawet 10-15 różnych pestycydów. W efekcie przeciętny konsument narażony jest na codzienny kontakt w tymi chemikaliami. Na negatywne efekty działania pestycydów narażone są przede wszystkim **małe dzieci** (Bearer, 1995). Szczególnie niebezpieczny jest kontakt z tymi substancjami w życiu płodowym. Pestycydy uszkadzają układ immunologiczny oraz system nerwowy, powodują zaburzenia krążenia i wady narządów moczowo-płciowych. Prenatalna ekspozycja na pestycydy może mieć również wpływ na inteligencję, powodować negatywne efekty behawioralne oraz powstawanie nowotworów (szczególnie białaczek).

Pestycydy, oddziaływają na organizm człowieka genotoksycznie, a więc **mutagennie, teratogennie i kancerogennie** (Andersson i wsp. 2014, Bassil i wsp. 2007), **neurotoksycznie** (ośrodkowo i obwodowo) (National Research Council 1993, Harari i wsp. 2010), **immunotoksycznie i embriotoksycznie** (Bredner i wsp. Quiros-Alcala i wsp. 2010). Wywierają wpływ na przebieg procesów enzymatycznych i gospodarkę hormonalną organizmu (Mnif i wsp. 2011, Soto i wsp. 2010), której zaburzenia mogą powodować bezpłodność, występowanie wad wrodzonych i rozwojowych u potomstwa, niepełny rozwoju seksualny, zaburzenia rozwoju mózgu czy zaburzenia zachowania (Alavanja i wsp. 2004).

W **Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku Instytutu Ochrony Roślin - Państwowego Instytutu Badawczego** prowadzone są badania zawartości pozostałości środków ochrony roślin w próbkach pochodzących z rolnictwa ekologicznego w celu stwierdzenia zgodności z wymogami produkcji ekologicznej, **jak i uprawach konwencjonalnych w ramach kontroli urzędowej, jak też badań indywidualnych.** Jak wynika z badań przeprowadzonych w 2018-2019 roku **w próbkach jabłek pochodzących z upraw ekologicznych** wykryto substancje niedopuszczone do stosowania w rolnictwie ekologicznym. Spośród 36 przebadanych próbek jabłek, w 5 stwierdzono pozostałości insektycydów (acetamiprydu, indoksakarb, metoksyfenozydu, novaluronu i pirymikarbu) oraz fungicydu (kaptanu wraz z jego metabolitem tetrahydoftalimidem), co stanowi około 14% próbek fałszywie ekologicznych. Natomiast **w jabłkach uprawianych metodami konwencjonalnymi** odsetek próbek z pozostałościami ś.o.r. jest znacznie wyższy, czego przyczyną jest fakt, iż sady jabłoniowe są intensywnie chronione i w jednym okresie wegetacyjnym prowadzi się 20-30 zabiegów ochrony chemicznej.

W związku z powyższym **gospodarstwa ekologiczne są zobowiązane do stosowania odpowiednich środków ostrożności w celu uniknięcia zanieczyszczenia produktów niedozwolonymi substancjami, systematycznej identyfikacji krytycznych etapów przetwórstwa oraz zapewnienia bezpieczeństwa produktów poprzez kontrolę przez wyznaczone jednostki certyfikujące na każdym etapie produkcji** (Rozporządzenie Rady (WE) nr 834/2007). Pomimo prowadzonych od szeregu lat badań nad poszukiwaniem alternatywnych metod zwalczania agrofagów w sadach jabłoniowych, **ochrona chemiczna nadal pozostaje podstawowym i najskuteczniejszym sposobem ochrony roślin.**

Środki ochrony roślin są powszechnie stosowane w ochronie jabłoni (Simon i wsp. 2011), pozwalają one plantatorom zwiększyć wydajność plonów poprzez kontrolę agrofagów, i owoców w trakcie ich przechowywania czy transportu. Obecnie do ochrony jabłoni zarejestrowano 168 środków ochrony roślin, 84 fungicydy zawierające 35 s.cz., i 84 insektycydy zawierające 24 s.cz. Różne czynniki abiotyczne, takie jak niekorzystne temperatury, wilgotność gleby i powietrza, niedobór składników odżywczych i mineralnych, ale także liczne czynniki chorobotwórcze reprezentowane głównie przez biotyczne patogeny, takie jak grzyby, bakterie, wirusy, nicienie, mogą powodować straty w produkcji roślinnej. Podstawowymi problemami

ochrony jabłoni są głównie choroby pochodzenia grzybowego i jak pokazują badania, to właśnie te substancje są najczęściej wykrywane w jabłkach (Nowacka i wsp. 2011, 2012, Łozowicka i wsp. 2015, Łozowicka, 2015).

Jednym ze sposobów mogących wpływać na poziom pozostałości środków ochrony roślin oraz mający wysoki potencjał efektywności są termiczne procesy technologiczne. **W trakcie procesów z wykorzystaniem czynnika wysokiej temperatury (np. suszenie, prażenie, pieczenie, liofilizacja) związki ulegają reakcjom ulatniania, hydrolizy lub degradacji** (Holland 1994). W procesach termicznych istotną rolę odgrywają właściwości fizyko-chemiczne pestycydu, takie jak lotność, temperatura wrzenia i rozpuszczalność oraz same warunki procesu, takie jak wysokość temperatury, czas trwania oraz specyfika układu. Proces technologiczny zmienia nie tylko właściwości chemiczne i fizyczne produktu roślinnego, ale również wpływa na zmianę stężenia pozostałości środków ochrony roślin, powodując ich zmniejszenie lub w szczególnych przypadkach zwiększenie w produkcie końcowym, w porównaniu do stężeń w surowcu nieprzetworzonym (Keikotlhaile i wsp. 2010). Utrata wody, która w różnych częściach roślin jest zróżnicowana, w trakcie termicznych procesów technologicznych może wpływać na zmianę stężenia (np. zagęszczenie) pozostałości substancji czynnej ś.o.r. (Timme i Walz-Tylla 2004, Kumari i wsp. 2008, Kaushik i wsp. 2009, Łozowicka i Jankowska, 2016). **Miarą efektywności procesu technologicznego jest wielkość współczynnika przetwarzania (*ang. processing factor,* PF) i jest ona charakterystyczna dla każdej kombinacji: substancja czynna/produkt/proces technologiczny**. Jest to wskaźnik identyfikujący zmniejszenie (PF<1, redukcja) lub zwiększenie (PF>1, zagęszczenie) stężenia danej substancji w produkcie końcowym w stosunku do produktu wyjściowego.

Celem realizacji projektu było określenie wpływu termicznych procesów technologicznych całych owoców i pozbawionych skórki (np. suszenie, prażenie, pieczenie, liofilizacja) na redukcję/koncentrację substancji czynnych środków ochrony roślin niedopuszczonych do stosowania w uprawach sadowniczych.

Hipotezy badawcze:

- Przypuszcza się, że w wyniku zastosowanego termicznego procesu technologicznego poziomy stężeń substancji czynnych środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym w jabłkach zmienią się na skutek reakcji ulatniania, hydrolizy lub degradacji.
- Termiczne procesy będą wpływać w zróżnicowany sposób na poziom pozostałości ś.o.r.
- Przypuszcza się, że usunięcie skórki z jabłek, wpłynie na poziomy stężeń substancji czynnych środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym w jabłkach, przez co będą niewykrywalne.
- Przypuszcza się, że w wyniku zastosowanego termicznego procesu technologicznego

poziomy stężeń niektórych substancji czynnych środków ochrony roślin w jabłkach niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym będą niewykrywalne.

MATERIAŁ I METODY WYKONANIA BADAŃ

Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły próbki jabłek pozyskane na etapie doświadczeń laboratoryjnych i polowych przeprowadzonych w 2020 roku w województwie podlaskim, które pozyskano z dwóch niezależnych źródeł:

- jabłka bezpośrednio pozyskane od podlaskich sadowników (wykorzystane do walidacji metody i doświadczeń laboratoryjnych) (1. ETAP), uprzednio sprawdzone na obecność pozostałości środków ochrony roślin
- jabłka pochodzące z sadów jabłoniowych, na które aplikowano ś.o.r. dopuszczone i niedopuszczone w uprawie jabłoni (2. ETAP).

Badane odmiany jabłek

Do badań wytypowano dwie popularne odmiany jabłek (Odra – odmiana 1 i Jonagored – odmiana 2), zróżnicowane pod względem morfologicznym (**Tabela 1**).

Badania wykonano na całych owocach i owocach pozbawionych skórki – na 500 g jabłek odmiany 1 - skórka stanowiła 31%, odmiany 2 - skórka stanowiła 11%.

Tabela 1 Charakterystyka odmian jabłek

Odmiana	Cechy morfologiczne	
• Odra	Owoce średniej wielkości, kulisto-stożkowate, wyraźnie zwężające się w kierunku kielicha, z 5 żebrami przechodzącymi na owoc. Skórka jest gładka, sucha, bez nalotu woskowego, zielona w znacznej części pokryta ciemnym, purpurowo-brązowym rozmytym rumieńcem, na tle, którego widoczne są ciemniejsze smużki. Miąższ zielonkawy średnio zwięzły, kwaskowato-słodki, średnio soczysty.	
• Jonagored	Owoce są duże lub bardzo duże, o szeroko stożkowatym kształcie. Skórka jest średniej grubości, gładka i tłustawa. Prawie w całości pokrywa ją ciemnoczerwony rumieniec z wyraźnymi, ciemniejszymi paskami. Miąższ jest kremowy, średnio zwięzły i drobnoziarnisty.	

Środki ochrony roślin

Na podstawie wyników badań urzędowej kontroli prowadzonej w Laboratorium BBZiP w Białymstoku w latach 2014-2019 przedstawiających częstotliwość wykrywania pozostałości w próbkach jabłek z upraw konwencjonalnych (**Załącznik nr 1)** wytypowano substancje czynne środków ochrony roślin do niniejszego eksperymentu.

Zabiegi dozwolonymi i niedozwolonymi środkami ochrony roślin w uprawie jabłoni 10 preparatami fungicydowymi i 5 insektycydowymi przeprowadzono w dwukrotnej zalecanej dawce podanej w etykiecie danego środka, w ramach doświadczeń polowych (**Tabela 2**), w celu pozyskania owoców, w których będą znajdować się w okresie dojrzałości pozostałości środków ochrony roślin. Wszystkie zabiegi wykonał wykwalifikowany personel zgodnie z zasadami Dobrej Praktyki Eksperymentalnej (DPE).

Tabela 2 Wykaz zaaplikowanych środków ochrony roślin zalecanych/niezalecanych na uprawę jabłoni.

Lp.	Preparat	Substancja czynna	Typ	*Sposób działania	Dawka zalecana ś.o.r. [g,ml/ha]	Zawartość s.cz. g/kg lub g/l ś.o.r.	**Z/NZ
1.	Kaptan Zawiesinowy 50 WP	kaptan	F	NS	3 kg/ha	50% (500 g /kg)	Z
2.	Orius Ekstra 250 EW	tebukonazol	F	S	-	26,02% (250 g/l)	NZ
3.	Score 250 EC	difenokonazol	F	S	0,2 l/ha	23,58% (250 g/l)	Z
4.	Mythos 300 SC	pirymetanil	F	S	1-1,5 l/ha	28,3% (300 g/l)	Z
5.	Topsin M 500 SC	tiofanat metylowy	F	S	1,5 l/ha	41,91% (500 g/l)	Z
6.	Luna Sensation 500 SC	fluopyram trifloksytrobina	F	S S	-	21,33% (250 g/l)	NZ
7.	Nimrod 250 EC	bupirymat	F	S	0,7-0,9 l/ha	21,33% (250 g/l)	Z
8.	Runner 240 SC	metoksyfenozyd	I	NS	0,4 l/ha	26,9% (250 g/l)	Z
9.	Domark 100 EC	tetrakonazol	F	S	0,4 l/ha	22,64% (240 g/l)	Z
10.	Mospilan 20 SP	acetamipryd	I	S	0,125 kg/ha	10,59% (100 g/l)	Z
11.	Primor 500 WG	pirymikarb	I	S	0,4 kg/ha	50% (500 g/kg)	NZ
12.	Proteus 110 OD	tiachlopryd deltametryna	I	S NS	-	(0,75 l/ha)	NZ
13.	Teppeki 50 WG	flonikamid	I	S	0,14 kg/ha	50% (500 g/kg)	Z
14.	Signum 33 WG	boskalid piraklostrobina	F	S S	-	6,7% (67 g/kg) 26,7% (267 g/kg)	NZ
15.	Switch 62,5 WG	cyprodynil fludioksonil	F	S NS	0,75 kg/ha	37,5% (375 g/kg) 25 % (250 g/kg)	Z

F – fungicyd, I – insektycyd, *Sposób działania: S-systemiczny (wnikający do tkanek roślin i w nich rozprzestrzeniany); NS-niesystemiczny; K-kontaktowy (rozprzestrzeniający się na powierzchni roślin), **Z/NZ – zalecane/niezalecane

Etap doświadczalny

- **1. ETAP** (doświadczenia laboratoryjne)

Pierwszy etap polegał na przeprowadzeniu walidacji metody, do tego celu wykorzystano próbki kontrolne jabłek, które uprzednio sprawdzono na obecność pozostałości środków ochrony roślin (szczegóły w pkt. „Walidacja metody").

- **2. ETAP** (doświadczenia polowe w sadach jabłoniowych)

W ramach drugiego etapu dokonywano aplikacji środków ochrony roślin na jabłonie w sadach zlokalizowanych w województwie podlaskim, gminie Supraśl, okolice Sobolewa. W sadzie I (odmian Odra) i sadzie II (odmiana Jonagored) wydzielono poletka zabiegowe, na które aplikowano środki ochrony roślin. Poletka składały się z siedmiu drzew owocowych, zlokalizowanych na końcu każdego rzędu. Na wybrane drzewa, wcześniej nie były aplikowane inne środki ochrony roślin. Miejsca aplikacji ś.o.r. szczelnie izolowano osłonami foliowymi od pozostałych drzew. Na każde drzewo zaaplikowano dwa (w jednym przypadku trzy) z piętnastu środków ochrony roślin. Aplikacji środków ochrony roślin dokonano w podwójnej dawce zalecanej do podanej w etykiecie danego środka, z tygodniowymi odstępami, w miesiącach od lipca do września (**Tabela 2**). Po uzyskaniu okresu dojrzałości zbiorczej (wrzesień, październik), z poszczególnych drzew zebrano jabłka, z każdego drzewa pozyskano jedną próbkę zbiorczą ok. 30 kg. Próbki jabłek, bezpośrednio po zebraniu umieszczono w pojemnikach plastikowych i dostarczano do Laboratorium BBZP w Białymstoku, gdzie podzielono na reprezentatywne próbki celem poddania ich termicznym procesom technologicznym tj. suszenie, pieczenie, prażenie, liofilizacja (szczegóły w pkt. „Procesy technologiczne").

Badane substancje czynne środków ochrony roślin

Według aktualnego wykazu środków ochrony roślin dopuszczonych do produkcji konwencjonalnej jest 168 środków ochrony roślin, 84 fungicydy zawierające 35 s.cz., i 84 insektycydy zawierające 24 s.cz.

Badaniami analitycznymi objęto łącznie 21 substancji czynnych ś.o.r.: 15 fungicydów, 6 insektycydów:

- 13 fungicydów: boskalid, bupirymat, cyprodinil, difenokonazol, fludioksonil, fluopyram, kaptan (w tym THPI), pyraklostrobina, pyrimetanil, tebukonazol, tetrakonazol, tiofanat metylowy (w tym karbendazym), trifloksystrobina;
- 6 insektycydów: acetamipryd, deltametryna, flonikamid, metoksyfenozyd, pirymikarb, tiaklopryd.

Badane substancje czynne należą do wielu klas chemicznych i są zróżnicowane zarówno pod względem sposobu działania, jak i właściwości fizyko-chemicznych. Szczegółową charakterystykę analizowanych związków zestawiono w **Załączniku nr 2**.

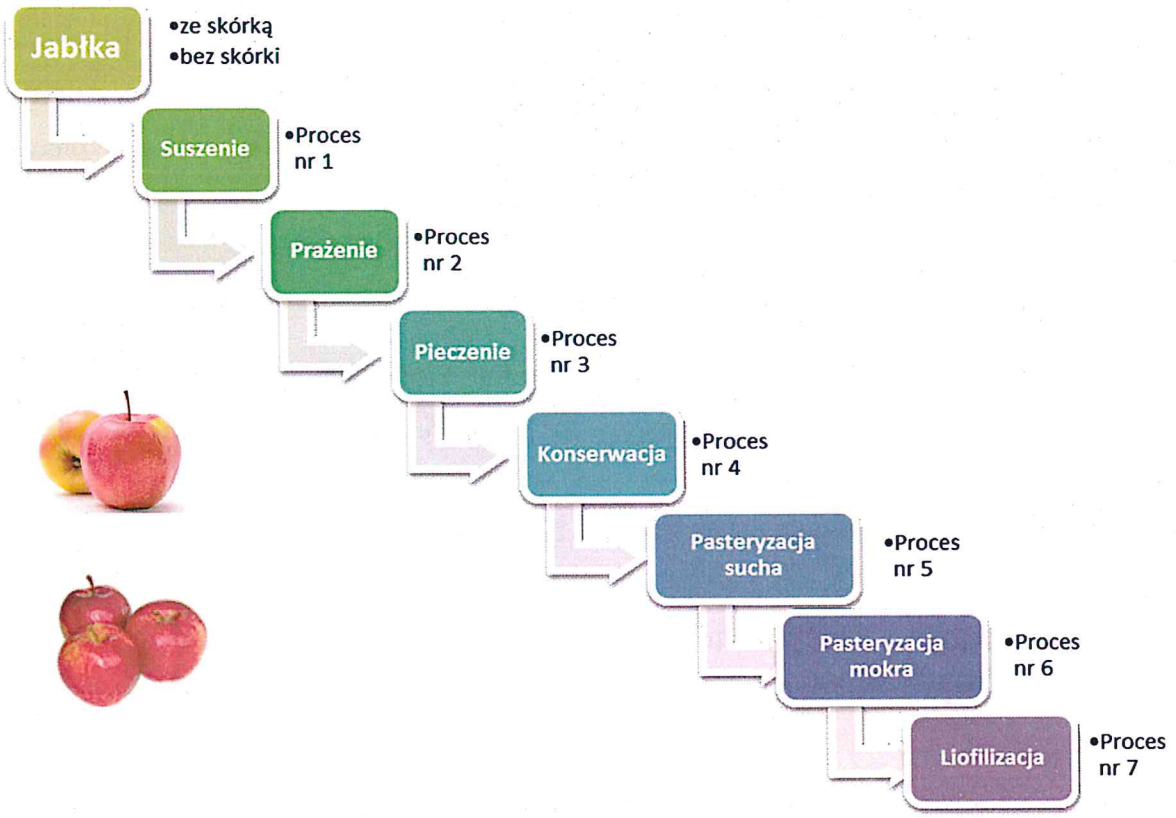
Procesy technologiczne

Reprezentatywne próbki analityczne dwóch odmian jabłek poddano termicznym procesom technologicznym. Zakres temperaturowy procesów termicznych mieścił się w zakresie od -40 °C do 210°C Procesy technologiczne zostały zaprojektowane w sposób, odpowiadający najbliżej jak to jest możliwe do osiągnięcia w warunkach laboratoryjnych, rzeczywistemu procesowi stosowanemu w przemyśle przetwórczym.

Każda reprezentatywna próbka jabłek została podzielona na dwie części, jedną stanowiły całe owoce, drugą owoce pozbawione skórki.

Procesy technologiczne zostały przeprowadzone na całych jabłkach i jabłkach pozbawionych skórki. Reprezentatywne próbki dwóch odmian jabłek ze skórką i pozbawione skórki zostały poddane termicznym procesom technologicznym wysoko i niskotemperaturowym: suszeniu prażeniu, pieczeniu, konserwacji, pasteryzacji na sucho i mokro oraz liofilizacji.

Schemat przeprowadzonych termicznych procesów technologicznych przedstawiono na **Rysunku 1.**



Rysunek 1 Schemat termicznych procesów technologicznych zastosowanych na dwóch odmianach jabłek: całych owocach i pozbawionych skórki

- ***Suszenie***

Próbkę jabłek (dwie odmiany, w dwóch wariantach całe owoce i pozbawione skórki, 1000 g) pokrojono w plastry o grubości ok. 1 cm i umieszczono na tackach, po czym włożono do suszarki laboratoryjnej ustawionej na temperaturę 45° na 8 godzin.

- ***Prażenie***

Próbkę jabłek (dwie odmiany, w dwóch wariantach całe owoce i pozbawione skórki, 1000 g) starto na tarce i uzyskano owoce w postaci cienkich pasków. Całość umieszczono w naczyniu ze stali i prażono przez 15 minut w temperaturze ok. 150°C.

- ***Pieczenie***

Próbkę jabłek (dwie odmiany, w dwóch wariantach całe owoce i pozbawione skórki, 1000 g) zhomogenizowano i uzyskano pulpę jabłkową. Zhomogenizowaną pulpę jabłkową umieszczono w blaszce do pieczenia i pieczono w piekarniku 20 minut w temperaturze ok. 210°C.

- ***Konserwacja i pasteryzacja***

Próbkę jabłek (dwie odmiany, w dwóch wariantach całe owoce i pozbawione skórki, 1000 g) zhomogenizowano i uzyskano pulpę jabłkową. Pulpę jabłkową przełożono na patelnię, całość smażono 30 minut w temp. 60°C. Pulpę jabłkową umieszczono w słoikach szklanych, a następnie po szczelnym zamknięciu słoika konserwowano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej ok. 20°C.

Pasteryzacja na sucho: zamkniętą w słoiki pulpę (500g) pasteryzowano przez 1 godzinę w temperaturze ok. 95°C w cieplarce laboratoryjnej.

Pasteryzacja na mokro: zamkniętą w słoiki pulpę (500g) pasteryzowano przez 15 minut poprzez zanurzenie w garnku wypełnionym wodą o temperaturze ok. 60°C.

- ***Liofilizacja***

Próbkę jabłek, odmiany w dwóch wariantach całe owoce i pozbawione skórki, (1000 g) pokrojono w kostkę o grubości ok. 1 cm, a następnie zamrożone w temperaturze -60°C kostki umieszczono w naczyniu liofilizatora laboratoryjnego ustawionego na temperaturę -40°C na 48 godzin.

Prace związane z realizacją projektu badawczego przebiegały w kilku etapach obejmujących następujące czynniki:

I czynnik badawczy: Dwa gatunki jabłek, traktowane środkami ochrony roślin niedozwolonymi dla sadowniczych upraw ekologicznych pozyskane z poletek doświadczalnych

II czynnik badawczy: Ocena możliwości przenikania przez skórkę do miąższu jabłek substancji czynnych środków ochrony roślin niedozwolonych dla sadowniczych upraw ekologicznych pozyskanych z poletek doświadczalnych

III czynnik badawczy: Warunki termicznej obróbki technologicznej owoców, które wpłyną na redukcję/koncentrację środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym, uwzględniające temperaturę i czas.

IV czynnik badawczy: Właściwości fizyko-chemiczne substancji czynnych (np. temperatura rozkładu, mechanizm działania itp.) środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym wpłyną na redukcję/koncentrację ich stężeń.

Walidacja metody

Materiał do badań stanowiły próbki jabłek. Do walidacji użyto próbki jabłek wolne od pozostałości ś.o.r.

Walidację opracowanej metody przeprowadzono w oparciu o przewodnik SANTE/11813/2017 i wyznaczono takie parametry jak: liniowość, odzysk, precyzję, granicę wykrywalności (LOD), efekt matrycy (ME) oraz niepewność metody (U). Dokładność i precyzję wyznaczono na podstawie analizy próbek wzbogaconych na trzech poziomach stężeń: I. 0,005 mg/kg, II. 0,050 mg/kg i III. 1,000 mg/kg. W tym celu użyto 10 g zhomogenizowanej próbki jabłek, które wzbogacono substancjami czynnymi (15 s.cz.) z grupy insektycydów (6 s.cz.), fungicydów (106 s.cz.) i postępowano wg niżej opisanej metody analitycznej.

Odzyski dla większości analizowanych pestycydów mieściły się w zakresie 71-115%. Precyzja obliczona, jako względne odchylenie standardowe (RSD) wynosiła poniżej 20%. Efekt matrycowy nie wpływał istotnie na tłumienie lub wzmocnienie sygnału. W analizowanym zakresie stężeń (0,005-1,0 mg/kg) uzyskano zadawalającą liniowość metody ze współczynnikiem korelacji R^2>0,999. LOQ wyznaczono na poziomie równym 0,005 mg/kg. Rozszerzoną niepewność pomiaru wyniosła od 4% do 25% (**Tabela 3**).

Tabela 3 Parametry walidacyjne dla 21 s.cz. w próbkach jabłek.

Substancja czynna	Odzysk (%) RSD(%)	Efekt matrycy (%)	Niepewność (%)
Acetamipryd	85 (4)	-13	7
Boskalid	102 (13)	14	9
Bupirymat	103 (10)	5	6
Cyprodynil	79 (0)	12	22
Deltametryna	104 (2)	12	20
Difenokonazol	80 (9)	14	11
Flonikamid	115 (3)	15	25
Fludioksonil	74 (2)	12	21
Fluopyram	104 (7)	16	18
Kaptan	84 (8)	10	21
Karbendazym	83 (8)	-10	12
Metoksyfenozyd	89 (11)	-8	23
Piraklostrobina	120 (8)	11	25
Pirymetanil	77 (5)	5	23
Pirimikarb	100 (7)	13	4
Tebukonazol	96 (7)	17	15
Tetrakonazol	79 (6)	10	4
Tiachlopryd	88 (8)	-16	15
Tiofanat metylowy	97 (2)	-12	7
THPI	72 (1)	14	9
Trifloksytrobina	71 (7)	15	6

Opis zoptymalizowanej metody analitycznej

Do badań analitycznych zawartości pozostałości ś.o.r. zastosowano zoptymalizowaną, zwalidowaną i akredytowaną metodę analityczną bazującą na technice QuEChERS (ang. *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) umożliwiają jednoczesne oznaczanie kilku tzw. multimetody (ang. MRM multi residue method) w jabłkach i ich produktach przetworzonych.

Szczegółowy opis metody:

Zhomogenizowaną próbkę jabłek (10 g) umieszczono w probówce polipropylenowej o pojemności 50 ml, i wytrząsano ręcznie 1 minutę, po czym odstawiono na 10 minut. Następnie dodano 10 ml acetonitrylu i ponownie wytrząsano energicznie przez 1 minutę. W kolejnym etapie dodano mieszaninę soli buforujących (1 g chlorku sodu, 4 g siarczanu (VI) magnezu, 0,5 g seskwiwodnego wodorocytrynianu disodu i 1 g cytrynianu disodu) po czym całość wytrząsano jedną minutę, a następnie wirowano przez 5 minut przy 4500 obr./min. 4 ml ekstraktu acetonitrylowego oczyszczono techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (d-SPE - dispersive solid phase extraction) z wykorzystaniem soli i adsorbentów, tj. PSA (Primary Secondary Amine)

i bezwodny siarczan magnezu. Całość ponownie wytrząsano i odwirowano przez 10 minut przy 4500 obr./min. W przypadku analizy LC-MS/MS 1ml supernatantu przeniesiono do fiolki przeznaczonej do analizy instrumentalnej. W przypadku analizy GC-MS/MS 2 ml supernatantu przeniesiono do kolbki, dodano kilka kropli dodekanu, następnie oddestylowano na wyparce próżniowej i suchą pozostałość rozpuszczono w 2 ml mieszaniny heksan/aceton (9:1, v/v).

Analizę jakościową i ilościową przeprowadzono przy pomocy chromatografii gazowej i cieczowej sprzężonej ze spektometrią mas (GC/MS/MS i LC/MS/MS). Warunki chromatograficzne zestawiono w **Tabeli 4**.

Tabela 4 Warunki chromatograficzne analizy instrumentalnej.

	GC	LC
Chromatograf	GC Agilent 7890 A MS/MS Agilent 7000B	Eksigent Ultra LC-100 MS/MS 6500 QTRAP
Detektor	Temperatura detektora: 280°C Temperatura linii transferowej: 280°C Temperatura źródła jonów: 300°C Temperatura kwadrupoli: 180°C, 180°C Sposób jonizacji: jonizacji elektronami (EI) (energia jonizacyjna 70 eV)	Temperatura źródła jonów: 400°C Sposób jonizacji: elektrorozpylanie (ESI) Napięcie kapilary (IS): 5000 V Ciśnienie gazu osłonowego (azot): 30 psi Ciśnienie gazu w nebulizatorze (GS1): 60 psi Ciśnienie gazu pomocniczego (GS2): 50 psi
Kolumna	HP-5MS (Agilent) 0,25µm, 30 m x 0,25 mm	KINETEX (Phenomenex) C18 2,6 µm, 2,1 x 100 mm
	Gaz nośny	**Faza ruchoma**
	Hel (przepływ 2,1 ml/min) Program temperaturowy: 70ºC => 25ºC/min => 150ºC => 3ºC/min => 200ºC => 8ºC/min => 280ºC (izoterma 10.0 min)	Faza (A): woda z 0,5% kwasem mrówkowym i 2mM mrówczanem amonu Faza (B): metanol z 0,5% kwasem mrówkowym i 2mM mrówczanem amonu
Czas analizy (min)	42.25	30

W wyniku przeprowadzonych badań analitycznych określone będą początkowe i końcowe poziomy stężeń środków ochrony roślin. Na podstawie tych danych możliwe będzie określenie wpływu termicznego procesu technologicznego na redukcję/koncentrację stężeń substancji czynnych środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym.

Akredytacja Laboratorium

Część analityczna pracy badawczej wykonana została w Laboratorium posiadającym akredytację Polskiego Centrum Akredytacji (nr AB 839) zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 oraz wdrożonym dokumentem DAB-13 dotyczący akredytacja Laboratoriów

Badawczych wykonujących badania pozostałości środków ochrony roślin na potrzeby certyfikacji w rolnictwie ekologicznym (DAB-13, 2017).

Rzetelność wykonywanych badań analitycznych oraz kwalifikacje personelu są potwierdzane poprzez udział w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez Komisję Unii Europejskiej (European Comission's Proficiency Test on Pesticide Residues in Fruit and Vegetables). W tym roku LBBZP w Białymstoku uczestniczyło w badaniu biegłości zorganizowanym przez University of Almeria (Spain), gdzie matryca była cebula (EURL-FV22) uzyskując pozytywne wyniki zgodnie z **Tabelą 5.**

Tabela 5 Wyniki badania biegłości - matryca cebula (EURL-FV22).

Substancja czynna	Oczekiwany rezultat [mg/kg]	Rezultat Laboratorium [mg/kg]	z-score
Azoksystrobina	1,16	1,51	1,2
Chlorprofam	0,229	0,321	1,6
Cyprodinil	0,289	0,361	1,0
Diazinon	0,079	0,084	0,3
Dichloran	0,104	0,115	0,4
Dimetomorf	0,275	0,301	0,4
Fenamidon	0,185	0,197	0,3
Fenheksamid	0,568	0,39	-1,3
Fludioksonil	0,199	0,171	-0,6
Fluopikolid	0,605	0,51	-0,6
Fluopyram	0,0444	0,039	-0,5
Fluksopyroksad	0,0689	0,091	1,3
Oksamyl	0,0214	0,019	-0,4
Tebukonazol	0,0508	0,05	-0,1
Teflutryna	0,0467	0,056	0,8
Triadimenol	0,0325	0,035	0,3

Współczynnik przetwarzania

Współczynnik przetwarzania (ang. Processing Factor) wyznaczono dla każdej kombinacji substancja czynna/produkt/proces (owoc cały i owoc bez skórki), na podstawie ilorazu stężeń pozostałości środków ochrony roślin w jabłkach przed i po obróbce termicznej, zgodnie ze wzorem:

$$PF = \frac{\text{stężenie pozostałości ś.o.r. po obróbce [mg/kg]}}{\text{stężenie pozostałości ś.o.r. przed obróbką [mg/kg]}}$$

Jest to wskaźnik identyfikujący zmniejszenie (PF<1, redukcja) lub zwiększenie (PF>1, zagęszczenie) stężenia danej substancji w produkcie końcowym.

Wyznaczenie współczynników przetwarzania posłuży opracowaniu bazy danych PF dla różnych kombinacji: substancja czynna/produkt/proces.

Analiza korelacyjna

W badaniach zastosowano nowatorskie podejście poszukiwania zależności między efektywnością procesu technologicznego, a wybranymi właściwościami fizyko-chemicznymi substancji czynnych. W tym celu wykorzystano wielowymiarową analizę statystyczną głównych składowych, *ang. Principal Component Analysis,* PCA. Korelację wykonano w programie Statistica (Statsoft, Polska).

WYNIKI BADAŃ

Ocenę wpływu termicznych procesów technologicznych dokonano na modelowych dwóch odmianach jabłek (odmiana 1 – Odra, odmiana 2 – Jonagored), różniących się cechami morfologicznymi. Badaniami objęto 21 substancji czynnych (6 insektycydów i 15 fungicydów), zróżnicowane pod kątem właściwości fizykochemicznych i biologicznych, obecnych w środkach ochrony roślin dopuszczonych i niedopuszczonych do ochrony sadów jabłoniowych, zaaplikowanych na jabłonie. Oznaczone stężenia początkowe w owocach (przed rozpoczęciem procesu technologicznego) i końcowe (po zakończeniu procesu technologicznego) wykorzystano do obliczenia współczynników przetwarzania (PF). Procesy technologiczne przeprowadzono w szerokim zakresie temperaturowym i kroku czasowym. Siedem temperaturowych procesów technologicznych w zakresie od -40°C do 210°C i czasie trwania od 15 min do 48 h, wzbogacono mechanicznym procesem technologicznym usunięcia skórki z jabłek. Dwie odmiany jabłek, badano w dwóch wariantach: owoce całe (owoce ze skórką) i miąższ (owoce pozbawione skórki).

Uzyskane w ramach prowadzonych eksperymentów wyniki wykazały, iż zastosowanie temperaturowej obróbki technologicznej w przypadku niektórych substancji czynnych, przyniosło efekty znaczącego lub całkowitego zmniejszenia stężeń pozostałości badanych związków: bupirymatu, deltametryny i tiofanatu metylu, w wybranej odmianie jabłek.

Spośród badanych substancji czynnych najniższą wartość współczynnika przetwarzania, a więc największą redukcję wynoszącą 99% (PF=0,01) otrzymano dla kombinacji:

- metoksyfenozyd/odmiana 2/owoce pozbawione skórki/proces _pasteryzacja mokra;
- flonikamid/odmiana 1/ owoce pozbawione skórki /proces _pieczenie.

Z kolei odmienną sytuację (zwiększenie stężenia badanej substancji; PF>1) zaobserwowano dla związków z grupy neonikotynoidów (acetamiprydu i tiachloprydu, związki

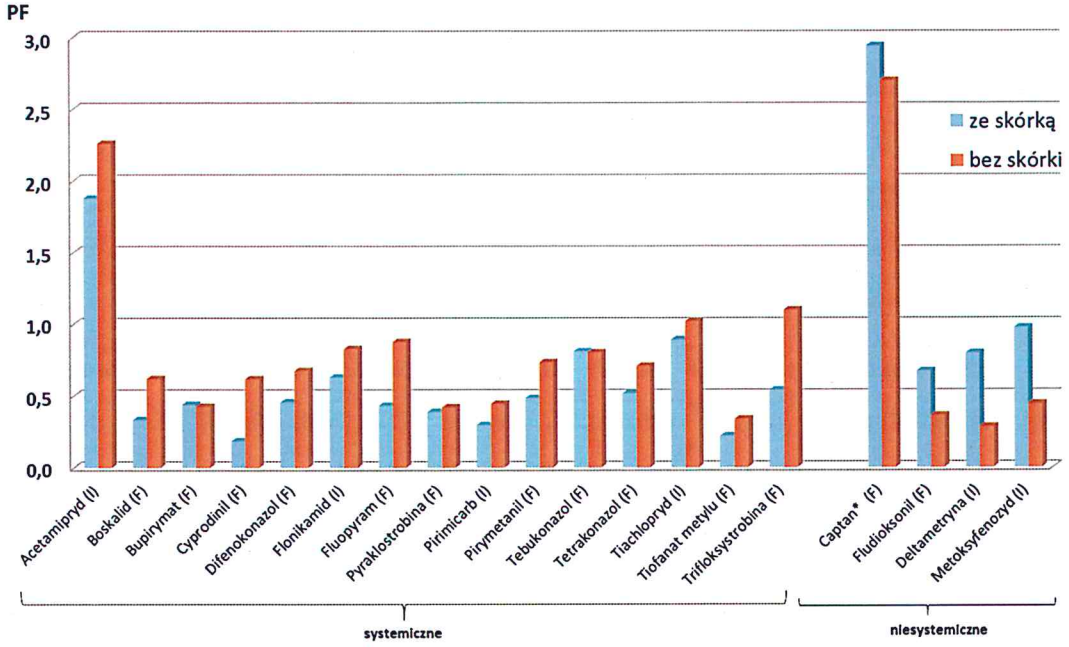
z grupy neonikotynoidów) i związku z grupy ftalimidów (kaptanu - wyrażonego, jako suma kaptanu i THPI).

Całkowite zmniejszenie stężenia uzyskano dla substancji czynnej deltametryny i tiofanatu metylu w owocach jabłek odmiany 2 pozbawionych skórki we wszystkich zastosowanych termicznych procesach technologicznych oraz w przypadku substancji czynnej bupirymatu w procesie technologicznym pasteryzacji na mokro.

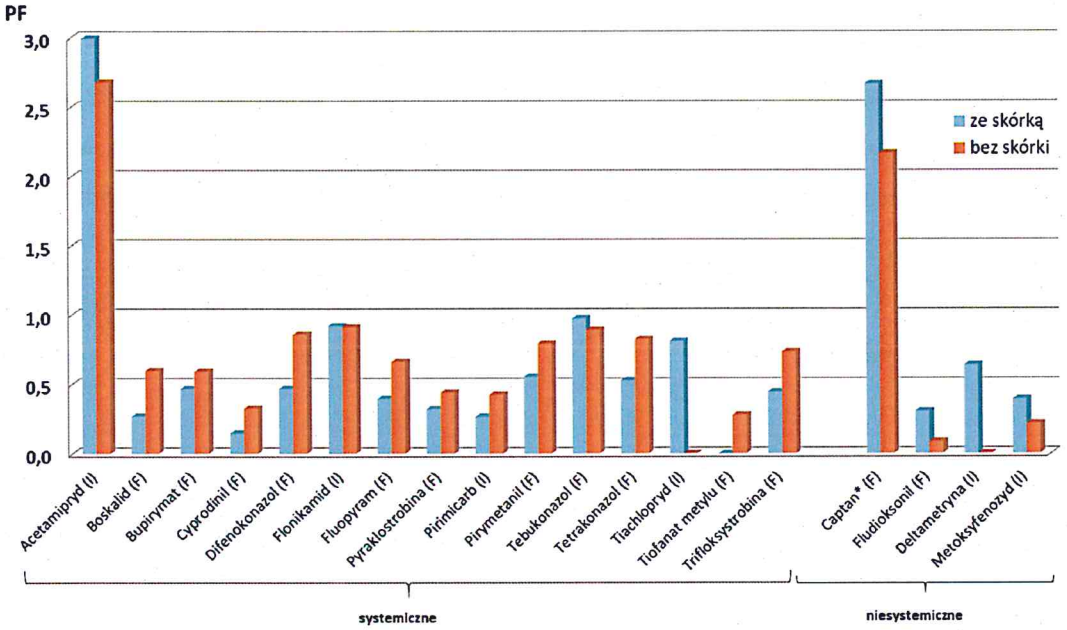
Proces technologiczny - Suszenie (proces 1)

- Proces technologiczny suszenie **(45 °C, 8h)** spowodował całkowite zmniejszenie stężenia deltametryny w jabłkach odmiany 2 (owoce pozbawione skórki) oraz tiofanatu metylu w jabłkach odmiany 1 (owoce całe) (**Rys. 2; Tabela 6**).
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu suszenia mieściły się w zakresie **PF=0,09** (fludioksinil/odmiana 2/owoce pozbawione skórki) do **PF=2,99** (kaptan/odmiana 2/ owoce całe).
- Na skutek przeprowadzenia termicznego procesu suszenia wartości **PF >2** uzyskano dla dwóch związków (acetamipryd/kaptan/odmiana 1,2), **PF >1** uzyskano dla jednego związku (trifloksystrobiny/odmiana 1), dla pozostałych związków uzyskano **PF <1.**
- W przypadku związków systemicznych dla większości związków (z wyjątkiem aceptamiprydu_odmiana 2) PF był wyższy dla owoców pozbawionych skórki, a niższy dla całych owoców. Dla związków niesystemicznych zaobserwowano odmienną zależność, wyższy PF stwierdzono dla całych owoców.
- Nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do odmian bdanych jabłek.

- Jabłka odmiana 1



- Jabłka odmiana 2

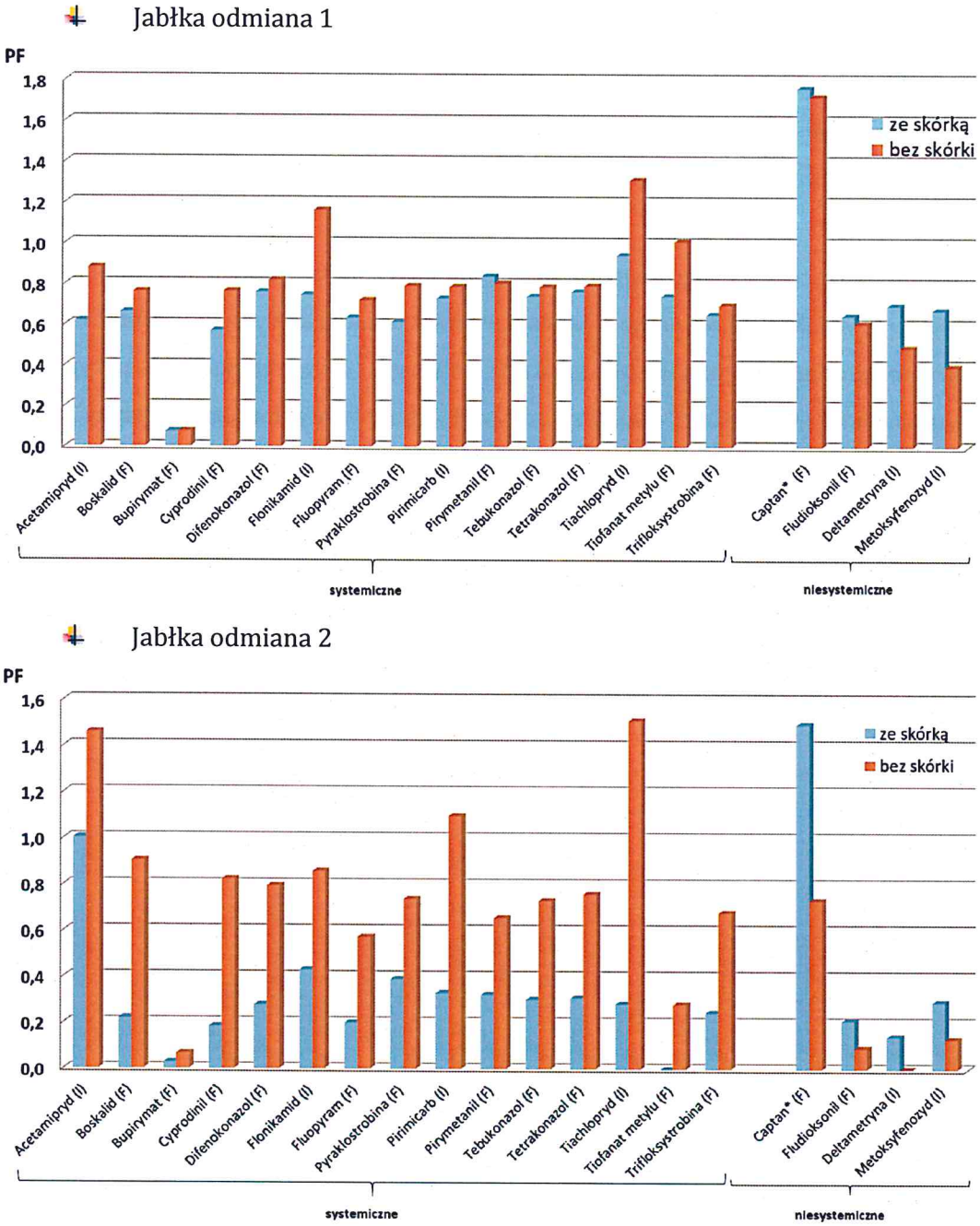


Rysunek 2. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w termicznym procesie suszenia.

Proces technologiczny - Prażenie (proces 2)

- Proces technologiczny prażenie **(temperatura 150 °C przez 15 min)** spowodował całkowitą redukcję deltametryny oraz tiofanatu metylu w jabłkach odmiany 2, odpowiednio dla owoców pozbawionych skórki i owoców całych **(Rys. 3; Tabela 6)**.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu prażenia mieściły się w zakresie **PF=0,07** (bupirymat/odmiana 1/owoce całe) do **PF=1,76** (kaptan/odmiana 1/owoce całe).

- Na skutek przeprowadzenia termicznego procesu prażenia wartości **PF >1** uzyskano dla pięciu związków (flonikamid, tiachlopryd, kaptan/odmiana 1 i acetamipryd, pirymikarb, tiachlopryd, kaptan/odmina 2). Dla pozostałych związków uzyskano **PF <1.**
- W przypadku związków systemicznych dla większości związków PF był wyższy dla owoców pozbawionych skórki, a niższy dla całych owoców. Dla związków niesystemicznych zaobserwowano odmienną zależność, wyższy PF stwierdzono dla całych owoców.
- Stwierdzono różnice w wartościach współczynników PF. W jabłkach odmiany 2 zaobserwowano istotne różnice dla całych jabłek i owoców pozbawionych skórki.

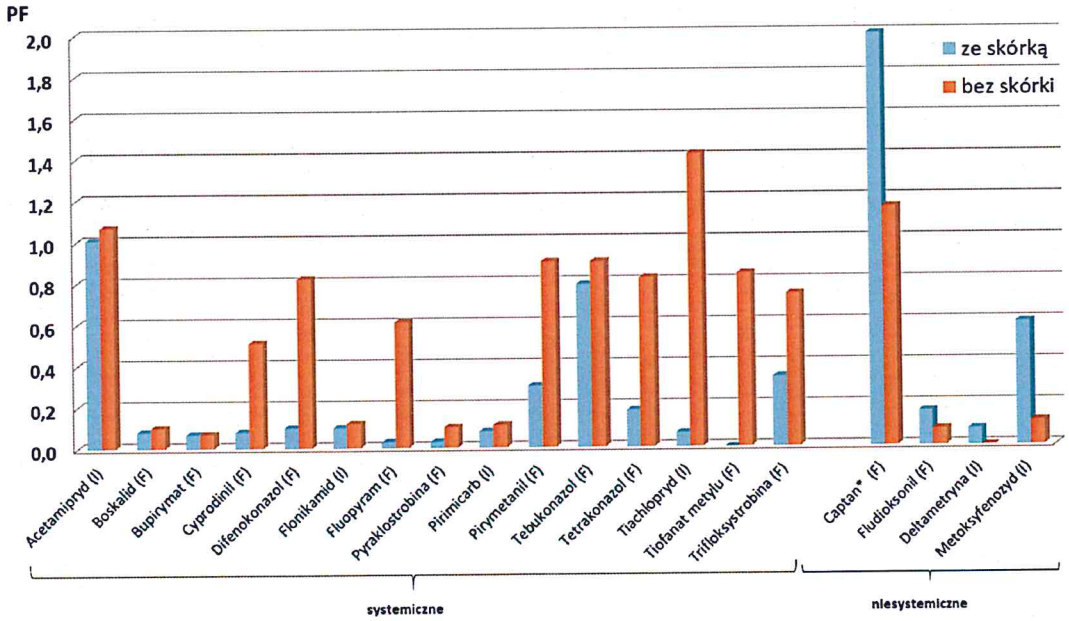


Rysunek 3. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w termicznym procesie prażenia.

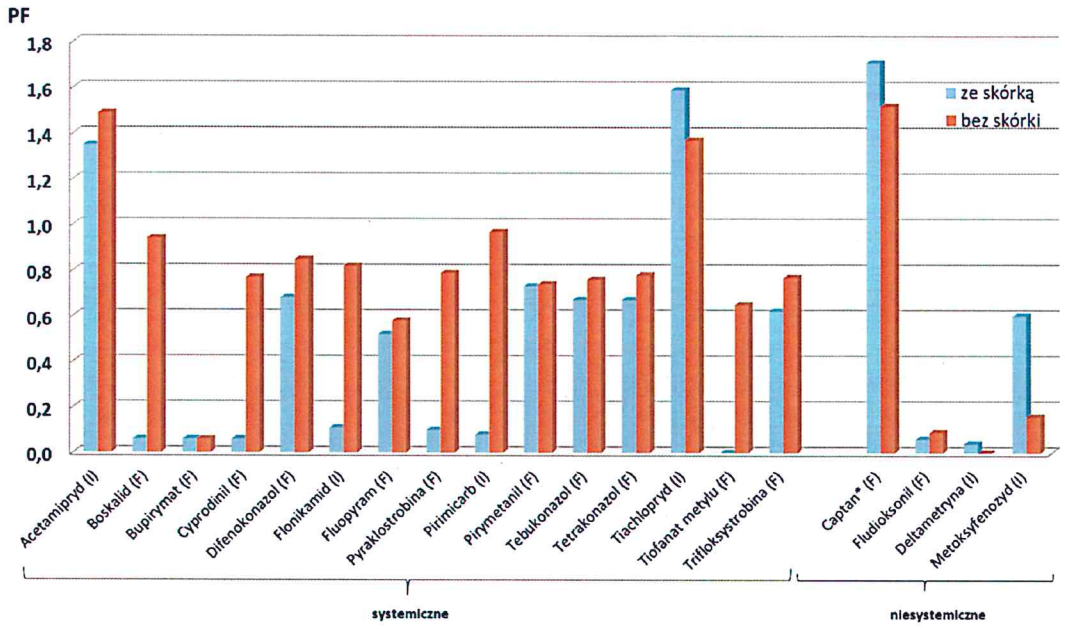
Proces technologiczny - Pieczenie (proces 3)

- Proces technologiczny pieczenie prowadzony w temperaturze **210 °C przez 20 min** spowodował całkowite zmniejszenie stężenia deltametryny oraz tiofanatu metylu w przypadku jabłek odmiany 2, odpowiednio dla owoców pozbawionych skórki i owoców całych (**Rys. 4; Tabela 6**).
- Wartości współczynników przetwarzania dla tego procesu mieściły się w zakresie **PF=0,01** (flonikamid/odmiana 1/ owoce całe) do **PF=2,06** (kaptan/ odmiana 1/owoce całe).
- Na skutek przeprowadzenia termicznego procesu pieczenia wartości **PF >1** uzyskano dla pięciu związków (acetamipryd, tiachlopryd, kaptan/odmiana 1 i odmiana 2). Dla pozostałych związków uzyskano **PF <1.**
- W przypadku związków systemicznych dla większości związków PF był wyższy dla owoców pozbawionych skórki, a niższy dla całych owoców. Dla związków niesystemicznych zaobserwowano odmienną zależność, wyższy PF stwierdzono dla całych owoców.
- Stwierdzono różnice w wartościach współczynników PF w odniesieniu do badanych odmian jabłek. W jabłkach odmiany 1 zaobserwowano istotne różnice dla owoców całych i owoców pozbawionych skórki. W jabłkach odmiany 2 w większości przypadków uzyskiwano podobne wartości współczynników PF dla obu wariantów (owoców całych i owoców pozbawionych skórki).

Jabłka odmiana 1



Jabłka odmiana 2

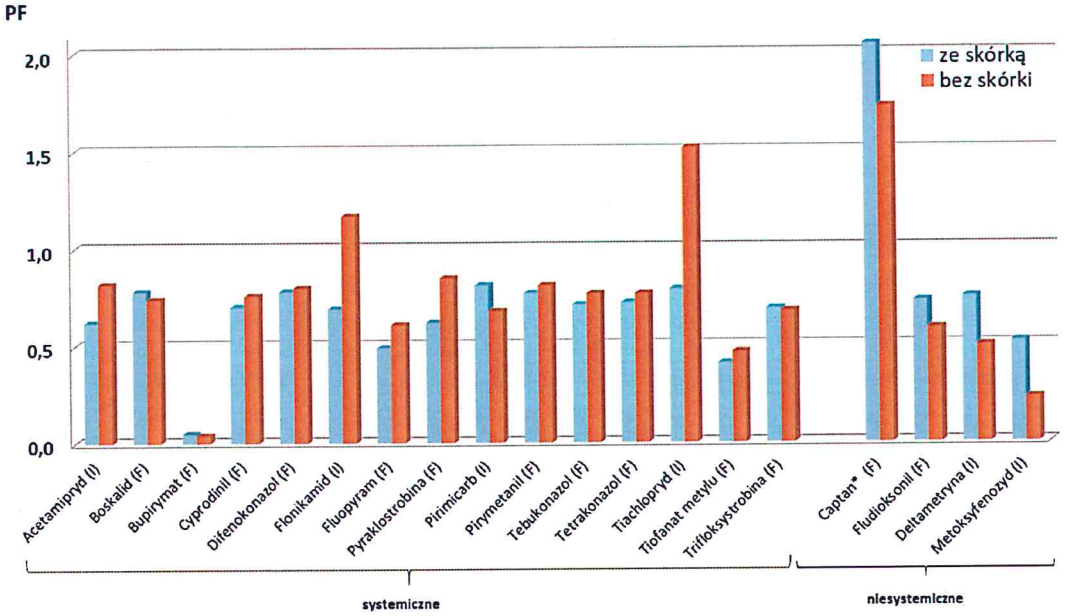


Rysunek 4. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w termicznym procesie pieczenia.

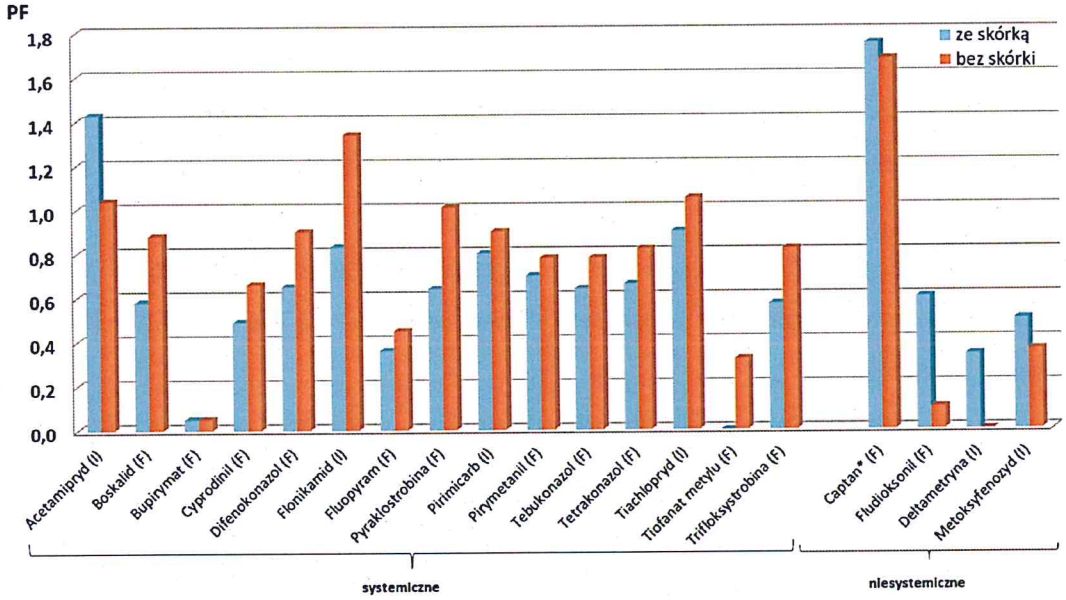
Proces technologiczny - Konserwacja (proces 4)

- W procesie technologicznym konserwacja przeprowadzanym **w temperaturze pokojowej przez 24 godziny** uzyskano całkowitą redukcję deltametryny (owoce pozbawione skórki) oraz tiofanatu metylu (owoce całe) w jabłkach odmiany 2 (**Rys. 5; Tabela 6**).
- Wartości współczynników przetwarzania dla tego procesu mieściły się w zakresie **PF=0,01** (bupirymat/odmiana 1/owoce pozbawione skórki) do PF=**2,05** (kaptan/ odmiana 1/owoce całe).
- Na skutek przeprowadzenia procesu technologicznego – konserwacja wartości **PF >2** uzyskano dla jednego związku (kaptan/ odmiana 1), **PF >1** uzyskano dla jednego związku (flonikamid, tiachlopryd, kaptam/odmiana 1 i acetamipryd, flonikamid, tiachlopryd, kaptan/odmina 2), dla pozostałych związków uzyskano **PF <1.**
- W przypadku związków systemicznych dla większości związków PF był wyższy dla owoców pozbawionych skórki, a niższy dla całych owoców. Dla związków niesystemicznych zaobserwowano odmienną zależność, wyższy PF stwierdzono dla całych owoców.
- Nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do odmiany jabłek.

Jabłka odmiana 1



Jabłka odmiana 2



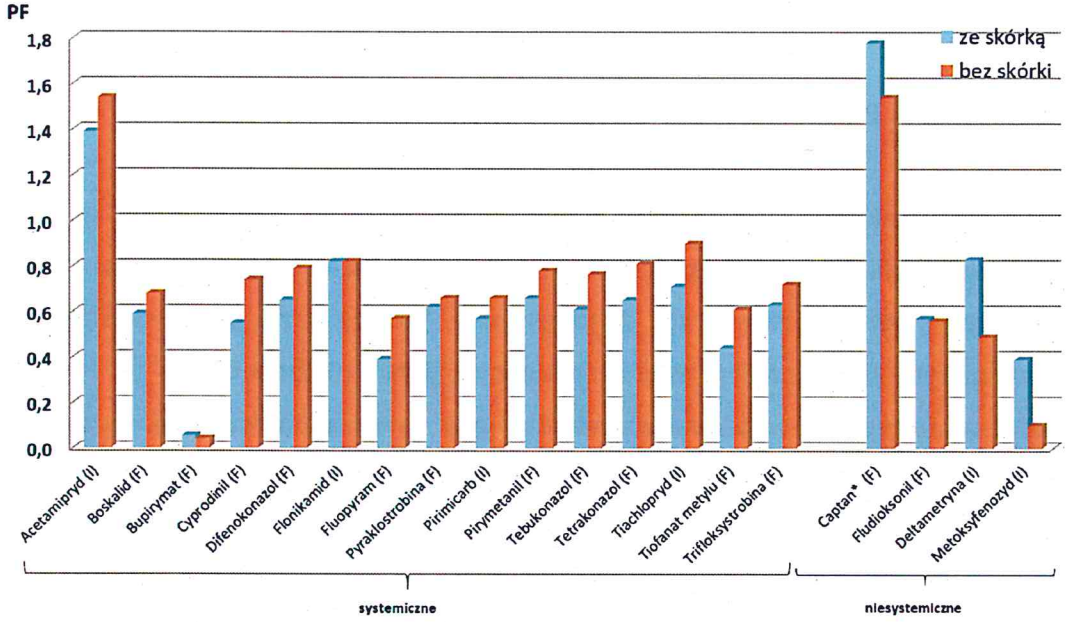
Rysunek 5. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w termicznym procesie konserwacji.

Proces technologiczny - Pasteryzacja sucha (proces 5)

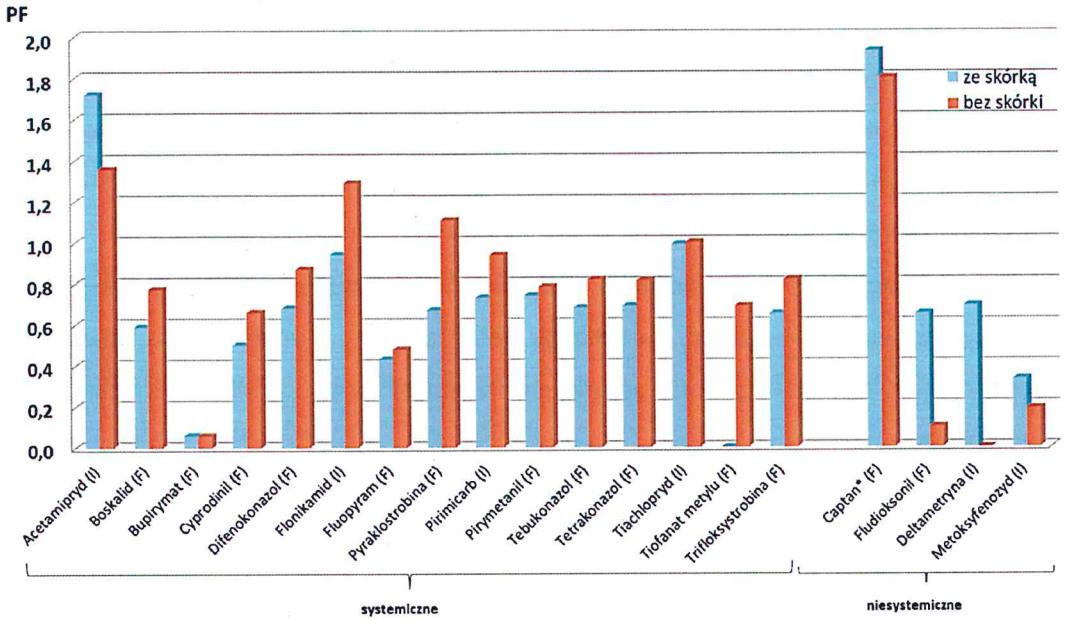
- Pasteryzacja prowadzona na sucho **w temperaturze 95 °C przez jedną godzinę** przyniosła efekt całkowitej redukcji deltametryny (owoce pozbawione skórki) oraz tiofanatu metylu (owoce całe) w jabłkach odmiany 2 (**Rys. 6; Tabela 6**).

- Wartości współczynników przetwarzania dla tego procesu mieściły się w zakresie **PF=0,04** (bupirymat/odmiana 1/owoce pozbawione skórki) do **PF=1,93** (kaptan/ odmiana 2/ owoce całe).
- Na skutek przeprowadzenia termicznego procesu pasteryzacji na sucho wartości **PF >1** uzyskano dla dwóch związków (acetamipryd, kaptan/odmina 1 i 2), dla pozostałych związków uzyskano **PF <1.**
- W przypadku związków systemicznych dla większości związków PF był wyższy dla owoców pozbawionych skórki, a niższy dla całych owoców. Dla związków niesystemicznych zaobserwowano odmienną zależność, wyższy PF stwierdzono dla całych owoców.
- Nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do badanych odmian jabłek.

Jabłka odmiana 1



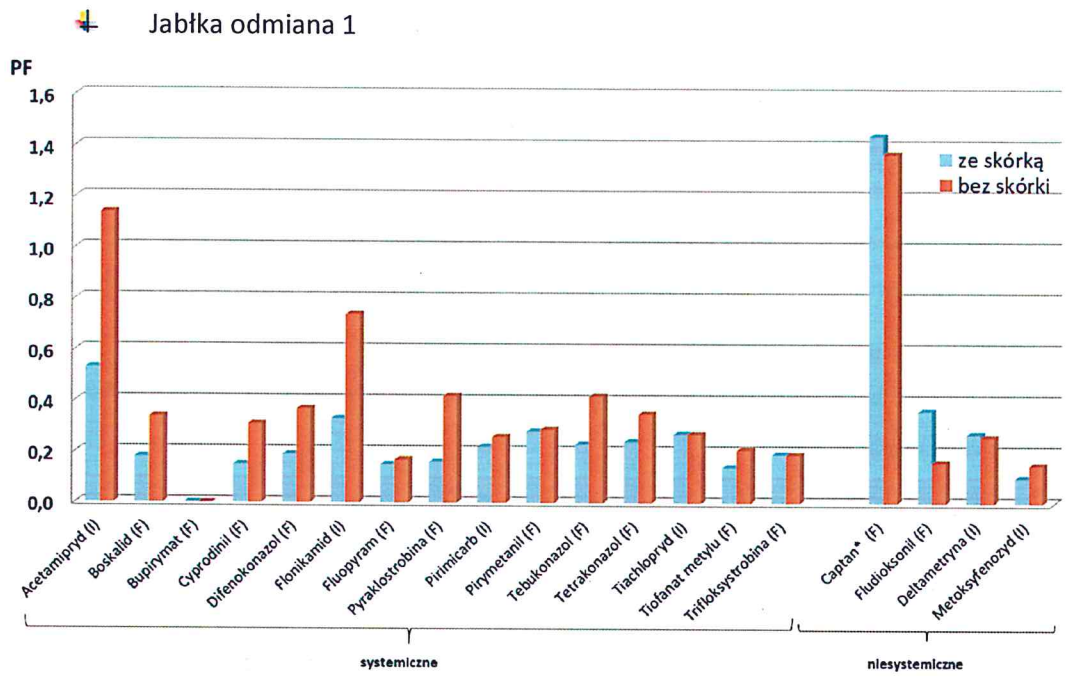
Jabłka odmiana 2

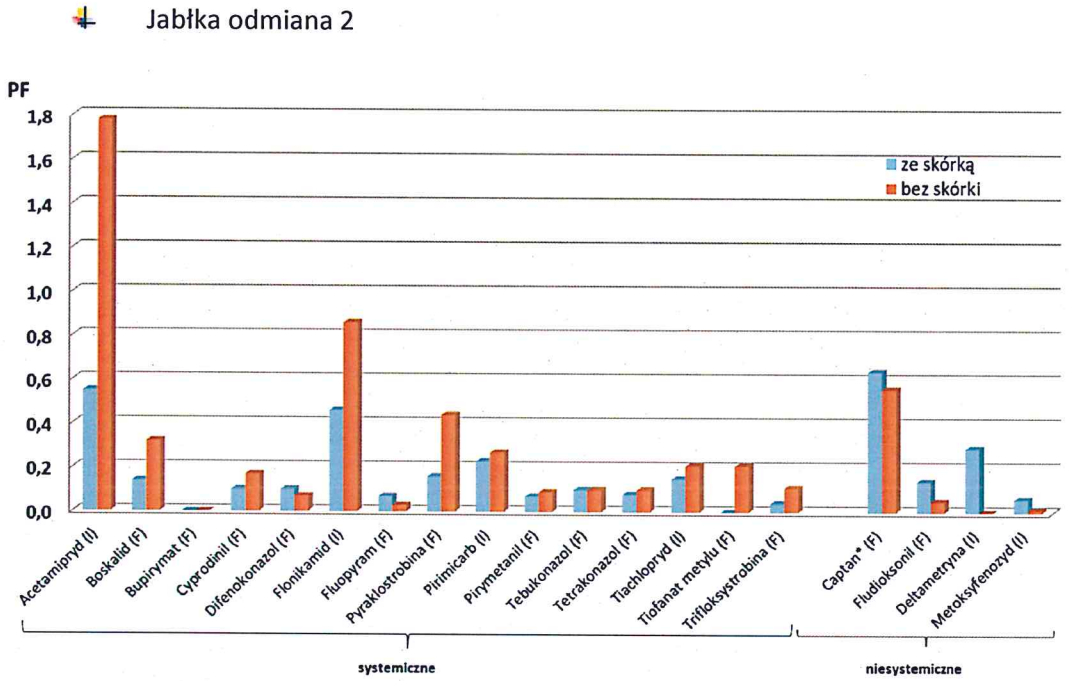


Rysunek 6. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w termicznym procesie pasteryzacji na sucho.

Proces technologiczny - Pasteryzacja mokra (proces 6)

- Pasteryzacja prowadzona na mokro **w temperaturze 95 °C przez jedną godzinę** spowodowała całkowite zmniejszenie stężenia bupirymatu w jabłkach odmiany 1 i 2 (całe owoce i owoce bez skórki), deltametryny (owoce pozbawione skórki) oraz tiofanatu metylu (owoce całe) w jabłkach odmiany 2 (**Rys. 7; Tabela 6**).
- Wartości współczynników przetwarzania dla tego procesu mieściły się w zakresie **PF=0,03** (fluopyram/odmiana 2/owoce pozbawione skórki) do PF=1,78 (acetampiryd/odmiana 2/owoce pozbawione skórki).
- Na skutek przeprowadzenia termicznego procesu pasteryzacji na mokro wartości **PF >1** uzyskano dla dwóch związków związku (acetamipryd/odmina 1,2 i kaptan/odmina 1), dla pozostałych związków uzyskano **PF <1.**
- W przypadku związków systemicznych PF był wyższy dla owoców pozbawionych skórki, a niższy dla całych owoców. Dla związków niesystemicznych wyższy PF stwierdzono dla całych owoców.
- Stwierdzono różnice w wartościach współczynników PF w odniesieniu do badanych odmian jabłek. Niższe wartości PF dla większości badanych związków stwierdzono w odmianie jabłek 2.





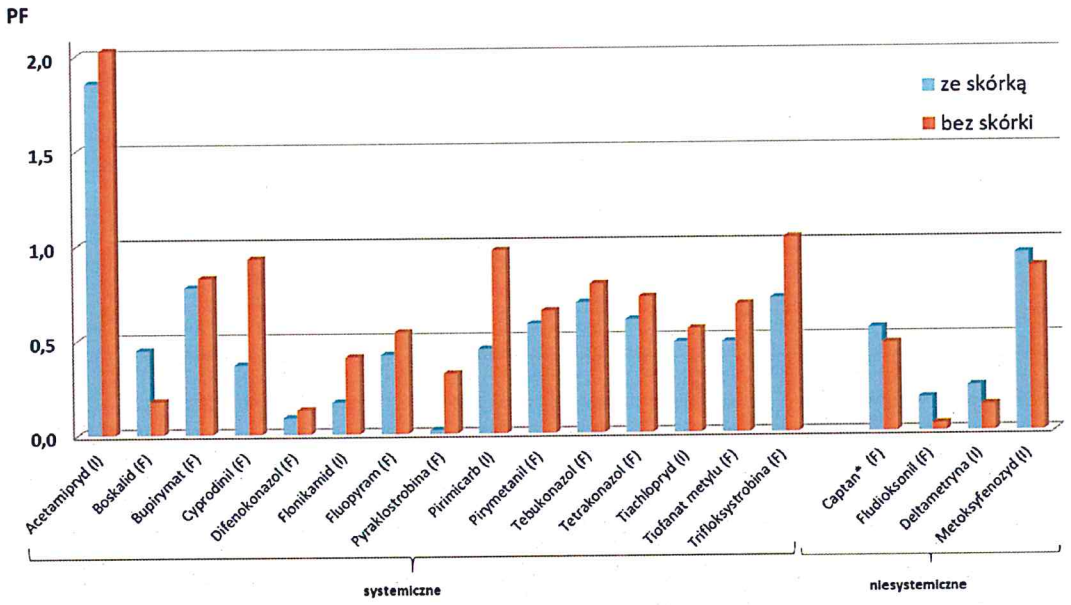
Rysunek 7. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w termicznym procesie pasteryzacji na mokro.

Proces 7 – Liofilizacja (proces 7)

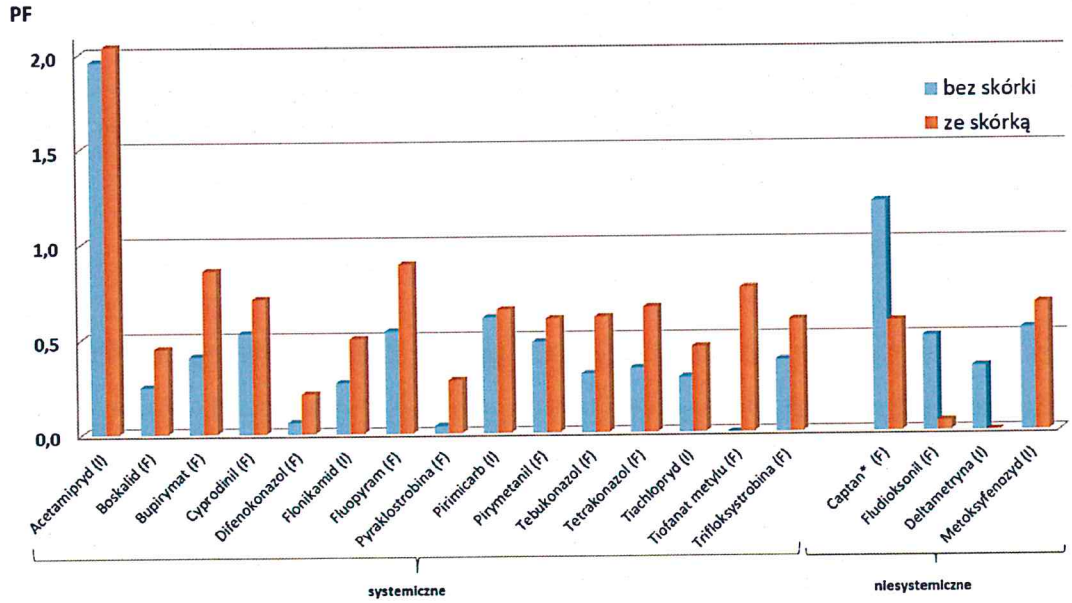
- Proces technologiczny liofilizacji **(-40°C przez 48h)** spowodował całkowite zmniejszenie stężenia tiofanatu metylu (całe owoce) w jabłkach drugiej odmiany (**Rys. 8; Tabela 6**).
- Wartości współczynników przetwarzania dla tego procesu mieściły się w zakresie **PF=0,02** (pyraklostrobina/odmiana 1/owoc całe) do **PF=2,04** (acetampiryd/odmiana 2/owoce pozbawione skórki).

- Na skutek przeprowadzenia procesu liofilizacji wartości **PF >2** uzyskano dla jednego związku (acetamipryd/odmiana 1,2), **PF >1** uzyskano dla dwóch związku (trifloksystrobiny/odmiana 1 i kaptan/odmiana 2), dla pozostałych związków uzyskano **PF <1.**
- W przypadku związków systemicznych PF był wyższy dla owoców pozbawionych skórki, a niższy dla całych owoców. Dla związków niesystemicznych wyższy PF stwierdzono dla całych owoców.
- Nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do badanych odmian jabłek.

Jabłka odmiana 1



Jabłka odmiana 2



Rysunek 8. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w termicznym procesie liofilizacji.

Na skutek przeprowadzenia termicznych procesów technologicznych tj. suszenie, prażenie, pieczenie, konserwacja, pasteryzacja na sucho/mokro, liofilizacja, zaobserwowano zróżnicowaną redukcję poziomów pozostałości badanych s.cz. pestycydów w dwóch badanych wariantach: owocach całych i owocach pozbawionych skórki. W przypadku związków **o działaniu systemicznym** (tj. boskalid, bupirymat, cyprodinil, difenokonazol, flonikamid, fluopyram, pyraklostrobina, pirymetanil, pirymikarb, tebukonazol, terakonazol, tiaklopryd, tiofanat metylowy, trifloksystrobina) obserwowano **wyższą redukcję poziomów w przypadku owoców ze skórką w porównaniu do owoców pozbawionych skórki**. Substancje o działaniu systemicznym wnikają w głąb tkanek roślin, przez co ich stężenie w jabłkach obranych jest wyższe i trudniejsze do usunięcia. Z kolei w przypadku związków **o działaniu niesystemicznym** (tj. deltametryna, fludioksonil i metoksyfenozyd) zaobserwowano **wyższą redukcję poziomów pozostałości w przypadku owoców pozbawionych skórki**. Substancje o działaniu kontaktowym mają tendencję do pozostania na powierzchni rośliny. Wyjątek stanowił acetamipryd i tiachlopryd o działaniu systemicznym z grupy neonikotynoidów, dla których notowano współczynniki zagęszczeń. W **tabeli 6** zestawiono właściwości fizyko-chemiczne oraz obliczone współczynniki przetwarzania (PF) termicznych procesów technologicznych dla badanych substancji czynnych.

Tabela 6. Właściwości fizyko-chemiczne, dane agrochemiczne oraz współczynniki przetwarzania termicznych procesów technologicznych dla badanych substancji czynnych.

Insektycydy:

Acetamipryd	**związek z grupy neonikotynoidów**															
Właściwości fizyko-chemiczne	**Systemiczność (S lub NS)**		**Masa molowa (g/mol)**		**Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)**		**Współczynnik podziału octanol-woda logP**		**Temp. topnienia (°C)**		**Temp. wrzenia (°C)**		**Temp. rozkładu (°C)**	
	S		222.67		2950		0.8		98.9		Rozkłada się		200	
Dane agrochemiczne	**Nazwa środka ochrony roslin**		**Agrofag**		**Okres karencji**		**Okres prewencji**				**Zalecany/ niezalecany**			
	Mospilan 20 SP		owocówka jabłkóweczka		14 dni		Nie dotyczy				Zalecany (07.04)			
Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	**PF***	**PF**	**PF***	**PF**	**PF***	**PF**	**PF***	**PF**	**PF***	**PF**	**PF***	**PF**	**PF***	**PF**
Odmiana 1	**2,26**	**1,88**	**0,88**	**0,62**	**1,07**	**1,01**	**0,82**	**0,62**	**1,54**	**1,39**	**1,14**	**0,53**	**2,04**	**1,86**
Odmiana 2	**2,68**	**2,99**	**1,46**	**1,00**	**1,49**	**1,35**	**1,04**	**1,43**	**1,36**	**1,72**	**1,78**	**0,55**	**1,96**	**2,03**

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Deltametryna	**związek z grupy pyretroidów**						
Właściwości fizyko-chemiczne	**Systemiczność (S lub NS)**	**Masa molowa (g/mol)**	**Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)**	**Współczynnik podziału octanol-woda logP**	**Temp. topnienia (°C)**	**Temp. wrzenia (°C)**	**Temp. rozkładu (°C)**
	NS	505.2	0.0002	4.6	101	Rozkłada się	-
Dane agrochemiczne	**Nazwa środka ochrony roślin**	**Agrofag**	**Okres karencji**	**Okres prewencji**		**Zalecany/ niezalecany**	
	Proteus 110 OD	-	-	-		niezalecany	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,29	0,80	0,49	0,69	0	0,08	0,50	0,75	0,49	0,83	0,26	0,27	0,14	0,24
Odmiana 2	0	0,64	0	0,14	0	0,04	0	0,34	0	0,69	0	0,29	0	0,34

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Flonikamid związek z grupy karboksamidów

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	229.16	5200	-0.24	157.5	Rozkłada się	313
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		Zalecany/ niezalecany	
	Teppeki 50 WG	mszyce	21 dni			Zalecany (24.12.19)	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,83	0,63	1,16	0,75	0,12	0,01	1,17	0,69	0,82	0,82	0,74	0,33	0,41	0,17
Odmiana 2	0,91	0,92	0,86	0,43	0,82	0,11	1,34	0,83	1,29	0,94	0,86	0,46	0,50	0,27

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Metoksyfenozyd związek z grupy hydroidów

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	NS	368.47	3.3	3.72	185	Rozkłada się	262.9
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		Zalecany/ niezalecany	
	Runner 240 SC	owocówka jabłkóweczka, toczyk gruszowiaczek, zwójkówki	14 dni			zalecany	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,44	0,97	0,40	0,67	0,12	0,60	0,23	0,52	0,10	0,39	0,15	0,10	0,87	0,94
Odmiana 2	0,22	0,39	0,13	0,29	0,16	0,60	0,36	0,50	0,19	0,33	0,01	0,06	0,67	0,54

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Pirymikarb związek z grupy karbaminianów

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	238.39	3100	1.7	91.6	325	-
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		Zalecany/ niezalecany	
	Primor 500 WG	mszyca jabłoniowa	7 dni			Zalecany (02.03.2018)	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie	Prażenie	Pieczenie	Konserwacja	Pasteryzacja sucha	Pasteryzacja mokra	Liofilizacja
Warunki procesu	45°C	150°C	210°C	20°C	95°C	60°C	-40°C

	8h		15 min		20min		24h		1h		15 min		48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,45	0,30	0,73	0,79	0,11	0,08	0,82	0,68	0,66	0,57	0,22	0,26	0,97	0,45
Odmiana 2	0,43	0,27	1,10	0,33	0,97	0,08	0,90	0,80	0,94	0,73	0,27	0,23	0,65	0,61

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Tiachlopryd związek z grupy neonikotynoidów

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	252.72	184	1.26	134	Rozkłada się	250
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecany/ niezalecany	
	Proteus 110 OD	-	-	-		niezalecany	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	1,02	0,89	1,31	0,94	1,42	0,07	1,52	0,79	0,90	0,71	0,46	0,27	0,55	0,48
Odmiana 2	1,26	0,81	1,51	0,31	1,37	1,59	1,05	0,90	1,00	0,99	0,21	0,15	0,45	0,29

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Fungicydy:

Boskalid związek z grupy karboksamidów

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	343.21	4.6	2.96	140	Rozkłada się	300
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecany/ niezalecany	
	Signum 33 WG	-	-	-		niezalecany	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,62	0,33	0,76	0,66	0,10	0,08	0,74	0,78	0,68	0,59	0,34	0,18	0,18	0,45
Odmiana 2	0,60	0,27	0,90	0,22	0,94	0,06	0,88	0,58	0,77	0,59	0,32	0,14	0,45	0,25

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Bupirymat związek z grupy pirymidyn

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	316.42	13.06	3.68	46.9	Rozkłada się	-
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecane/ niezalecane	
	Nimrod 250 EC	mączniak prawdziwy	14 dni	do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		zalecane (do 16.07.19)	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,43	0,44	0,08	0,07	0,07	0,07	0,04	0,05	0,04	0,05	0	0	0,83	0,78
Odmiana 2	0,59	0,47	0,07	0,03	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0	0	0,86	0,41

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Cyprodinil	związek z grupy anilinopirimidyn						
Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	225.29	13	4.00	75.9	-	-
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecane/ niezalecane	
	Switch 62,5 WG	gorzka zgnilizna, szara pleśń	3 dni	do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		zalecane	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,62	0,18	0,77	0,57	0,51	0,08	0,76	0,70	0,74	0,55	0,31	0,15	0,93	0,37
Odmiana 2	0,33	0,15	0,82	0,18	0,77	0,06	0,66	0,49	0,70	0,50	0,17	0,10	0,71	0,53

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Difenokonazol	związek z grupy triazoli						
Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	406.26	15.0	4.36	82.5	101	337
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roslin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecane/ niezalecane	
	Score 250 EC	Parch jabłoni	28 dni	do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		zalecane (do 30.04)	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,68	0,46	0,82	0,76	0,82	0,10	0,80	0,78	0,79	0,65	0,37	0,19	0,13	0,09
Odmiana 2	0,86	0,47	0,79	0,28	0,85	0,68	0,90	0,65	0,87	0,68	0,07	0,10	0,21	0,06

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Fludioksonil	związek z grupy fenylopiroli						
Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	NS	248.19	1.8	4.12	199.8	Rozkłada się	306
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecane/ niezalecane	
	Switch 62,5 WG	gorzka zgnilizna, szara pleśń	3 dni	do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		zalecane	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,36	0,67	0,61	0,64	0,08	0,17	0,59	0,73	0,56	0,57	0,16	0,36	0,04	0,18
Odmiana 2	0,09	0,31	0,09	0,21	0,09	0,06	0,10	0,60	0,10	0,65	0,05	0,14	0,05	0,50

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Fluopyram	związek z grupy karboksyamidów						
Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)

							logP							
	S		396.76		16.0		3.3		117.5		318		300	
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin		Agrofag		Okres karencji		Okres prewencji				Zalecany/ Niezalecany			
	Luna Sensation 500 SC		-		-		-				Niezalecany			
Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,88	0,43	0,72	0,63	0,61	0,03	0,61	0,49	0,42	0,39	0,17	0,15	0,54	0,42
Odmiana 2	0,66	0,40	0,57	0,20	0,58	0,52	0,45	0,36	0,48	0,43	0,03	0,07	0,89	0,97

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Kaptan	**związek z grupy ftalimidów**													
Właściwości fizyko-chemiczne	**Systemiczność (S lub NS)**		**Masa molowa (g/mol)**		**Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)**		**Współczynnik podziału octanol-woda logP**		**Temp. topnienia (°C)**		**Temp. wrzenia (°C)**		**Temp. rozkładu (°C)**	
	NS		300.61		5.2		2.5		174		Rozkłada się		173	
Dane agrochemiczne	**Nazwa środka ochrony roslin**		**Agrofag**		**Okres karencji**		**Okres prewencji**				**Zalecany/ Niezalecany**			
	Kaptan Zawiesinowy 50 WP		parch jabłoni		Nie dotyczy		Nie dotyczy				Zalecany			
Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	**2,70**	**2,94**	**1,72**	**1,76**	**1,16**	**2,06**	**1,73**	**2,05**	**1,54**	**1,78**	**1,37**	**1,44**	**0,47**	**0,55**
Odmiana 2	**2,17**	**2,67**	**0,73**	**1,49**	**1,52**	**1,71**	**1,68**	**1,75**	**1,80**	**1,93**	**0,56**	**0,64**	**0,58**	**1,21**

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Pirymetanil	**związek z grupy anilinopirymidyn**													
Właściwości fizyko-chemiczne	**Systemiczność (S lub NS)**		**Masa molowa (g/mol)**		**Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)**		**Współczynnik podziału octanol-woda logP**		**Temp. topnienia (°C)**		**Temp. wrzenia (°C)**		**Temp. rozkładu (°C)**	
	S		199.28		110		2.84		96.3		Rozkłada się		189.9	
Dane agrochemiczne	**Nazwa środka ochrony roślin**		**Agrofag**		**Okres karencji**		**Okres prewencji**				**Zalecany/ Niezalecany**			
	Mythos 300 SC		parch i szara pleśń		56 dni		do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin				Zalecany			
Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	**0,73**	**0,48**	**0,80**	**0,84**	**0,90**	**0,30**	**0,81**	**0,77**	**0,78**	**0,66**	**0,29**	**0,28**	**0,65**	**0,58**
Odmiana 2	**0,79**	**0,56**	**0,65**	**0,32**	**0,74**	**0,73**	**0,78**	**0,70**	**0,80**	**0,74**	**0,09**	**0,07**	**0,60**	**0,48**

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Pyraklostrobina	**związek z grupy strobiluryn**													
Właściwości fizyko-chemiczne	**Systemiczność (S lub NS)**		**Masa molowa (g/mol)**		**Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)**		**Współczynnik podziału octanol-woda logP**		**Temp. topnienia (°C)**		**Temp. wrzenia (°C)**		**Temp. rozkładu (°C)**	
	S		387.82		1.9		3.99		63.7		Rozkłada się		200	
Dane agrochemiczne	**Nazwa środka ochrony roślin**		**Agrofag**		**Okres karencji**		**Okres prewencji**				**Zalecany/ Niezalecany**			
	Signum 33 WG		-		-		-				Niezalecany			

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,42	0,39	0,79	0,61	0,10	0,03	0,85	0,62	0,66	0,62	0,42	0,16	0,32	0,02
Odmiana 2	0,44	0,32	0,74	0,39	0,79	0,10	1,01	0,64	1,11	0,67	0,44	0,16	0,28	0,04

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Tebukonazol

związek z grupy triazoli

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	307.82	36	3.7	105	Rozkłada się	350
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecany/ Niezalecany	
	Orius Ekstra 250 EW	-	-	-		Niezalecany	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,80	0,81	0,79	0,74	0,90	0,79	0,77	0,71	0,76	0,61	0,42	0,23	0,79	0,69
Odmiana 2	0,97	0,89	0,73	0,30	0,76	0,67	0,78	0,64	0,82	0,68	0,10	0,10	0,61	0,31

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Tetrakonazol

związek z grupy triazoli

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	372.15	156.6	3.56	29.2	Rozkłada się	235
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecany/ Niezalecany	
	Domark 100 EC	parch jabłoni, mączniak prawdziwy	14 dni	do czasu całkowitego wyschnięcia cieczy użytkowej na powierzchni roślin		Zalecany (31.10.2019)	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie		Prażenie		Pieczenie		Konserwacja		Pasteryzacja sucha		Pasteryzacja mokra		Liofilizacja	
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,71	0,52	0,79	0,76	0,82	0,18	0,77	0,72	0,81	0,65	0,35	0,24	0,72	0,60
Odmiana 2	0,83	0,53	0,76	0,31	0,78	0,67	0,82	0,66	0,82	0,69	0,10	0,08	0,66	0,34

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Tiofanat metylowy

związek z grupy benzimidazoli

Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	342.39	18.5	1.40	Rozkłada się	Rozkłada się	165
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecany/ Niezalecany	
	Topsin M 500 SC	Rak drzew, zgorzel kory, gorzka zgnilizna	3 dni	Nie dotyczy		Zalecany	

Termiczne procesy	Suszenie	Prażenie	Pieczenie	Konserwacja	Pasteryzacja sucha	Pasteryzacja mokra	Liofilizacja

technologiczne														
Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	0,34	0,22	1,01	0,74	0,84	0	0,47	0,41	0,61	0,44	0,21	0,14	0,68	0,48
Odmiana 2	0,28	0	0,28	0	0,65	0	0,32	0	0,67	0	0,21	0	0,76	0

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Triflosystrobina	związek z grupy strobiluryn						
Właściwości fizyko-chemiczne	Systemiczność (S lub NS)	Masa molowa (g/mol)	Rozpuszczalność 20 °C (mg/l)	Współczynnik podziału octanol-woda logP	Temp. topnienia (°C)	Temp. wrzenia (°C)	Temp. rozkładu (°C)
	S	408.37	0.61	4.5	72.9	Rozkłada się	285
Dane agrochemiczne	Nazwa środka ochrony roślin	Agrofag	Okres karencji	Okres prewencji		Zalecany/ Niezalecany	
	Luna Sensation 500 SC	-	-	-		Niezalecany	

Termiczne procesy technologiczne	Suszenie	Prażenie	Pieczenie	Konserwacja	Pasteryzacja sucha	Pasteryzacja mokra	Liofilizacja

Warunki procesu	45°C 8h		150°C 15 min		210°C 20min		20°C 24h		95°C 1h		60°C 15 min		-40°C 48h	
Współczynnik przetwarzania	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF	PF*	PF
Odmiana 1	1,10	0,54	0,70	0,65	0,74	0,34	0,68	0,69	0,72	0,63	0,26	0,19	1,03	0,71
Odmiana 2	0,73	0,44	0,68	0,24	0,77	0,62	0,82	0,57	0,82	0,65	0,11	0,04	0,59	0,38

PF* - owoc pozbawiony skórki, PF- cały owoc

Teoretyczny początkowy depozyt pozostałości substancji czynnych w owocach, to takie stężenie pestycydu, które ulega redukcji/zagęszczeniu podczas procesu technologicznego i osiągnie wartość 0,01 mg/kg.

Do oszacowania teoretycznego początkowego depozytu pozostałości substancji czynnych fungicydów i insektycydów zastosowano średnie dla dwóch odmian obliczone współczynniki przetwarzania i przyjęto umowną granicę 0,01 mg/kg, powyżej której obecność substancji czynnych w owocach powoduje utratę statusu „eko". Wartość ta jak wspomniano jest wartością umowną, często powiązana z granicą wykrywalności i oznaczalności metody.

Tabela 7 przedstawia przy uwzględnieniu wyliczonych wartości PF (średnie dla dwóch odmian) oraz założeniu umownego stężenia końcowego na poziomie 0,01 mg/kg, wartości początkowych teoretycznych depozytów substancji czynnych dla poszczególnych procesów technologicznych w całych owocach i pozbawionych skórki. Depozyty początkowe dla związków i procesów wahają się w zakresie 0,004-0,333 mg/kg (w przypadku insektycydów) i w zakresie 0,001-0,211 mg/kg (w przypadku fungicydów).

Owoce jabłek, zawierając substancje czynne na poziomach równych i niższych teoretycznym początkowym depozytom, poddane odpowiednim procesom technologicznym, mogą posiadać stężenia związków niewykrywalne w produktach końcowych (zakładając granicę wykrywalności i oznaczalności 0,01 mg/kg), a tym samym produkty te mogą uzyskać status „eko", pomimo tego, że wcześniej były na nie aplikowane środki ochrony roślin.

Tabela 7. Teoretyczne stężenia substancji czynnych fungicydów i insektycydów wyznaczone dla poszczególnych termicznych procesów technologicznych w dwóch zakresach temperaturowych.

		Zakres temperatur od -40 do 45					
	Symulacja	Liofilizacja		Konserwacja		Suszenie	
	poziom końcowy	PF średni	pocz. depozyt	PF średni	pocz. depozyt	PF średni	pocz. depozyt
Insektycydy							
Acetamipryd	0,01	1,97	0,005	0,98	0,010	2,45	0,004
Deltametryna	0,01	0,18	0,056	0,40	0,025	0,43	0,023
Flonikamid	0,01	0,34	0,029	1,01	0,010	0,82	0,012
Metoksyfenozyd	0,01	0,76	0,013	0,38	0,026	0,64	0,016
Pirymikarb	0,01	0,67	0,015	0,80	0,013	0,36	0,028
Tiachlopryd	0,01	0,44	0,023	1,07	0,009	1,00	0,010
Fungicydy							
Boskalid	0,01	0,33	0,030	0,75	0,013	0,46	0,022
Bupirymat	0,01	0,72	0,014	0,05	0,211	0,48	0,021
Cyprodinil	0,01	0,64	0,016	0,65	0,015	0,32	0,031
Difenokonazol	0,01	0,12	0,083	0,78	0,013	0,62	0,016
Fludioksonil	0,01	0,19	0,053	0,51	0,020	0,36	0,028
Fluopyram	0,01	0,71	0,014	0,48	0,021	0,59	0,017
Kaptan	0,01	0,70	0,014	1,80	0,006	2,62	0,004
Pirymetanil	0,01	0,58	0,017	0,77	0,013	0,64	0,016
Pyraklostrobina	0,01	0,17	0,059	0,78	0,013	0,39	0,025
Tebukonazol	0,01	0,60	0,017	0,73	0,014	0,87	0,012
Tetrakonazol	0,01	0,58	0,017	0,74	0,013	0,65	0,015
Tiofanat metylowy	0,01	0,48	0,021	0,30	0,033	0,21	0,048
Triflosystrobina	0,01	0,68	0,015	0,69	0,014	0,70	0,014

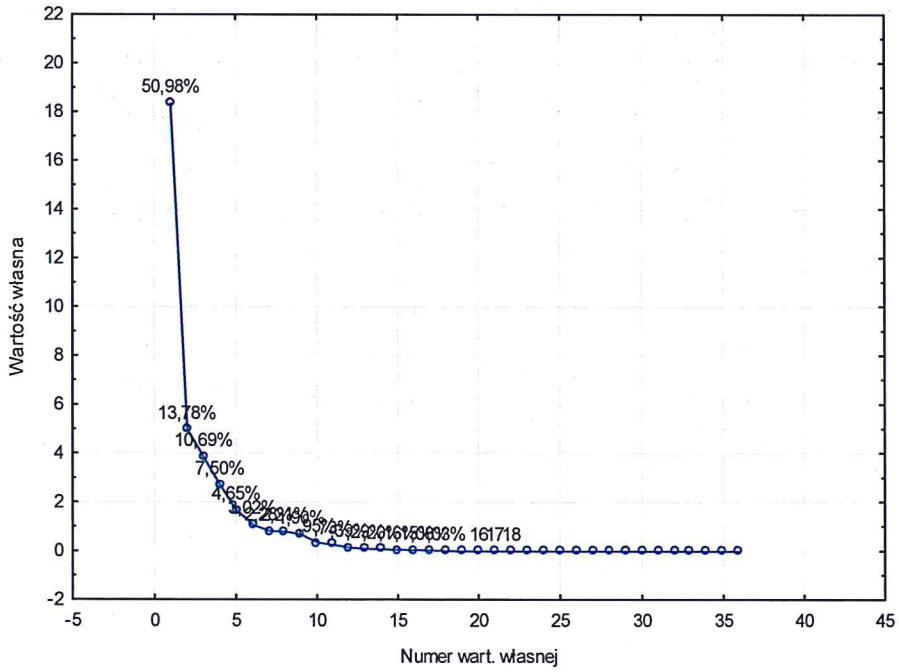
		Zakres temperatur od 60 do 210							
	Symulacja	Pasteryzacja mokra		Pasteryzacja sucha		Prażenie		Pieczenie	
	poziom końcowy	PF średni	pocz. depozyt	PF średni	pocz. depozyt	PF średni	pocz. depozyt	PF średni	pocz. depozyt.
Insektycydy									
Acetamipryd	0,01	1,00	0,010	1,50	0,007	0,99	0,010	1,23	0,008
Deltametryna	0,01	0,21	0,049	0,50	0,020	0,33	0,030	0,03	0,333
Flonikamid	0,01	0,60	0,017	0,97	0,010	0,80	0,013	0,27	0,038
Metoksyfenozyd	0,01	0,11	0,091	0,25	0,040	0,48	0,021	0,36	0,028
Pirymikarb	0,01	0,25	0,041	0,73	0,014	0,74	0,014	0,31	0,032
Tiachlopryd	0,01	0,27	0,037	0,90	0,011	1,02	0,010	1,11	0,009
Fungicydy									
Boskalid	0,01	0,25	0,041	0,66	0,015	0,64	0,016	0,30	0,034
Bupirymat	0,01	0,00	0,000	0,05	0,190	0,06	0,160	0,07	0,154
Cyprodinil	0,01	0,18	0,055	0,62	0,016	0,59	0,017	0,36	0,028
Difenokonazol	0,01	0,18	0,055	0,75	0,013	0,66	0,015	0,61	0,016
Fludioksonil	0,01	0,18	0,056	0,47	0,021	0,39	0,026	0,10	0,100
Fluopyram	0,01	0,11	0,095	0,43	0,023	0,53	0,019	0,44	0,023
Kaptan	0,01	1,00	0,010	1,76	0,006	1,43	0,007	1,61	0,006
Pirymetanil	0,01	0,18	0,055	0,75	0,013	0,65	0,015	0,67	0,015
Pyraklostrobina	0,01	0,30	0,034	0,77	0,013	0,63	0,016	0,26	0,039

Tebukonazol	0,01	0,21	0,047	0,72	0,014	0,64	0,016	0,78	0,013
Tetrakonazol	0,01	0,19	0,052	0,74	0,013	0,66	0,015	0,61	0,016
Tiofanat metylowy	0,01	0,14	0,071	0,43	0,023	0,51	0,020	0,37	0,027
Triflosystrobina	0,01	0,15	0,067	0,71	0,014	0,57	0,018	0,62	0,016

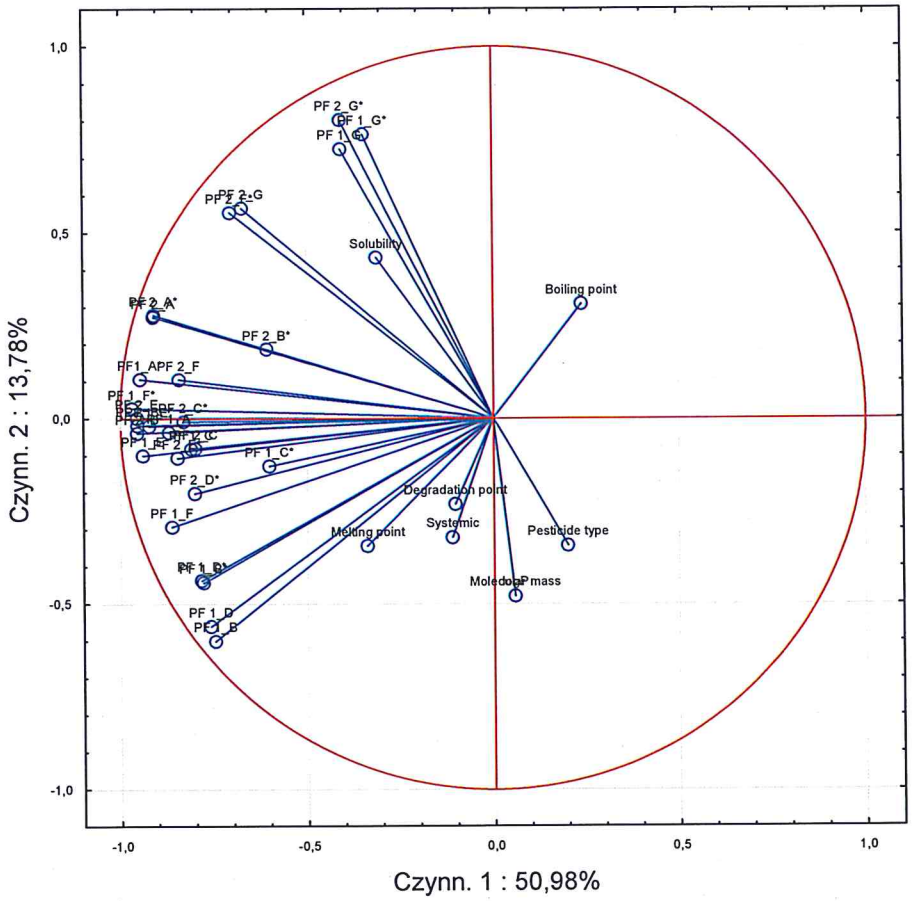
Analiza korelacyjna

Wśród analizowanych składowych, rodzaj odmiany ma największy wpływ na całkowitą zmienność (50,98%), więc został wybrany jako główny czynnik w analizie statystycznej (**Rys. 9**). Analiza głównych składowych wyjaśnia 64,76% całkowitej zmienności (**Rys. 10**). Rozpuszczalność substancji czynnych jest skorelowana z ich stężeniem w jabłkach poddanych liofilizacji, natomiast stężenie substancji czynnych w jabłkach poddanych konserwacji jest skorelowane z punktem topnienia tych związków. Procesy technologiczne mają najmniejszy wpływ na zmniejszenia stężenia kaptanu i acetamiprydu w badanych odmianach jabłek (**Rys. 11**).

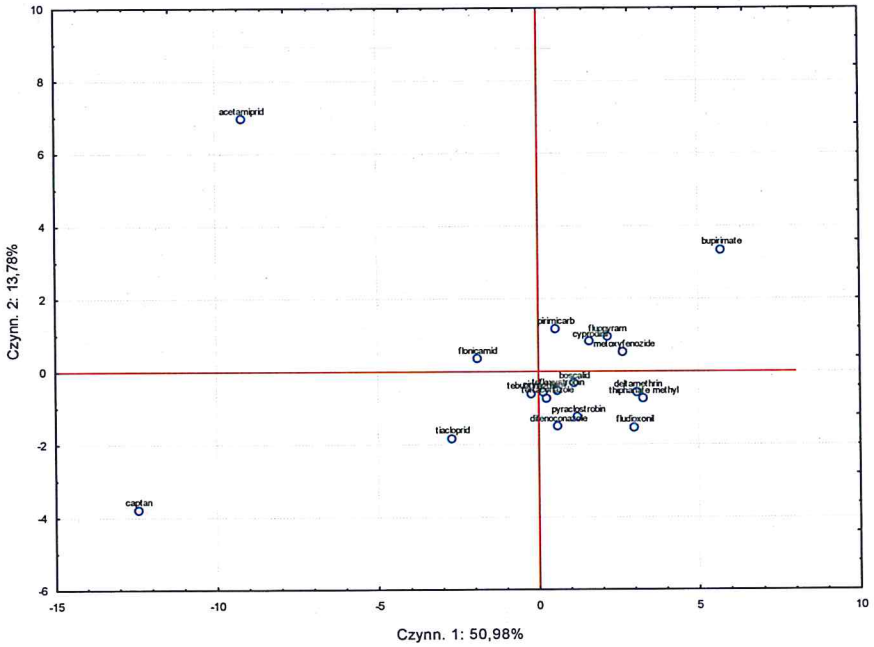
Szczegółowa wielowymiarowa analiza statystyczna zostanie przedstawiona w publikacjach naukowych, które zostaną opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach naukowych.



Rys. 9. Wykres osypiska przedstawiający wybór składowych do analizy statystycznej na podstawie ich zmienności



Rys. 10. Analiza głównych składowych wpływu odmiany na stężenie substancji czynnych poddanych różnym procesom technologicznym.



Rys. 11. Wykres ładunków czynnikowych odmiany jabłek i stężenia substancji czynnych.

PODSUMOWANIE

- Przedstawione badania są badaniami pionierskimi w obszarze badań ekologicznych, które powinny być kontynuowane i rozszerzane o inne gatunki/odmiany owoców i kolejne procesy technologiczne, co również może mieć znaczenie w przypadku produkcji integrowanej.
- W trakcie badań obliczono 560 współczynników przetwarzania (Processing Factor –PF)
- Wyznaczono max. teoretyczne początkowe depozyty substancji czynnych, które poddane odpowiednim procesom technologicznym, mogą ulec redukcji i ich stężenia będą niewykrywalne w produktach końcowych (zakładając granicę wykrywalności i oznaczalności 0,01 mg/kg),
- Uzyskana tabela współczynników przetwarzania dla poszczególnych kombinacji matryc a/substancja czynna/proces jest unikalna i będzie pomocna w szacowaniu narażenia ryzyka zdrowia konsumentów i uzyskaniu bardziej miarodajnej oceny ryzyka.
- Na postawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, iż istnieje możliwość zafałszowania produktu ekologicznego zawierającego pozostałości środków ochrony roślin poprzez przeprowadzenie termicznych procesów technologicznych.
- Warunkiem jest znajomość współczynników przetwarzania dla poszczególnych kombinacji matryca/substancja czynna/proces, wiedza na temat mechanizmu działania substancji czynnej, cech morfologicznych odmian jabłek (w tym % zawartości skórki w jabłkach) oraz warunków prowadzonego procesu technologicznego (czasu trwania, zastosowanej temperatury).
- Najefektywniejszym termicznym procesem technologicznym była pasteryzacja na mokro.
- Efektywność termicznych procesów technologicznych układała się w następujący sposób: pasteryzacja na mokro > pieczenie > liofilizacja> prażenie > konserwacja > pasteryzacja na sucho > suszenie.
- Odnotowano różnice w zachowaniu się związków o działaniu systemicznym i niesystemicznym.
- W przypadku związków o działaniu systemicznym zaobserwowano wyższą redukcję poziomów w przypadku owoców ze skórką. Z kolei w przypadku związków o działaniu niesystemicznym zaobserwowano wyższą redukcję poziomów pozostałości w przypadku owoców pozbawionych skórki.
- Odnotowano różnice w zachowaniu się związków o działaniu systemicznym i niesystemicznym w zależności od odmiany owoców.

- Ustalono, że w jabłkach o większej masie, w większości przypadków nastąpił wyższy stopień redukcji badanych s.cz.
- Na podstawie przeprowadzenia termicznych procesów technologicznych zaobserwowano, iż w przypadku acetamiprydu i kaptanu bardzo trudne jest zafałszowanie wyników.
- Prowadzona analiza statystyczna potwierdza, że procesy technologiczne mają najmilejszy wpływ na stężenia kaptanu i acetamipirydu w badanych odmianach jabłek.
- Niniejsze badania dowodzą, iż owoce traktowane chemicznie, zawierające substancje czynne na określonych poziomach stężeń, poddane odpowiednim temperaturowym procesom technologicznym, mogą uzyskać status „eko", na skutek redukcji obecnych substancji czynnych, i nie wykrycia ich, jeżeli metoda badawcza posiada ograniczenia 0,01 mg/kg (± niepewność pomiaru).

Sporządziła: prof. dr hab. Bożena Łozowicka
W przypadku pytań kontakt e-mail: B.Lozowicka@iorpib.poznan.pl

KIEROWNIK
Terenowej Stacji Doświadczalnej
IOR-PIB w Białymstoku
Bożena Łozowicka
prof. dr. hab. Bożena Łozowicka

Literatura

1. Alavanja M, Hoppin J and Kamel F Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. **2004**. *Annu. Rev. Public Health*, 25:155–97 doi: 10.1146/annurev.publhealth.25.101802.123020
2. Andersson H., Tago D., Treich N. **2014**. Pesticides and health: A review of evidence on health effects, valuation of risks, and benefit-cost analysis. *Risk Menagement.*, 24:203-95.
3. Aprikian O, Levrat-Verny M, Besson C, Busserolles J, Remesy C, Demigne C **2001**. Apple favourably affects parameters of cholesterol metabolism and of anti-oxidative protection In cholesterol fed rats., *Food Chem*, 75:445-452.
4. Bassil K L., Vakil C., Sanborn M., Cole D. C., Kaur J. S., Kerr K.J. **2007**. Cancer health effects of pesticides: Systematic review. *Can Fam Physician.*, 53(10): 1704–1711.
5. Bearer C. F. **1995**. How are children different from adults? Environ Health Perspect 1 03 (Suppl 6): 7–12.
6. Boyer J., Liu R. H. 2004. Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutr. J.*, 3:5.
7. Brender J. D., Felkner M., Suarez L., Canfield M. A., Henry J. P. **2010**. Maternal pesticide exposure and neural tube defects in Mexican Americans. *Ann. Epidemiol.*, 20(1): 16-22.
8. Bryk H., Głos H., Hołdaj M., Lisek J., Łabanowska B.H., Tartanus M., Warabieda W. (red.). **2019.** Program ochrony jabłoni – Instytut Ogrodnictwa. Skierniewice: 75 str., http://www.inhort.pl/files/sor/programy_ochrony/Program_ochrony_jabloni.pdf
9. Bryk H. Choroby przechowalnicze jabłek i możliwości zwalczania. **2010**. Informator Sadowniczy, 5/2010. http://www.sadinfo.pl/artykuly/52010/99-choroby-przechowalnicze-jablek-i-mozliwosci-zwalczania.html
10. Chai S. C., Hooshmand S., Saadat R.L., Payton M.E., Brummel-Shmith K., Arjmandi B. H. **2012**. Daily apple versus dried plum: impact on cardiovascular disease risk factors in postmenopausal women. *J. Acad. Nutr. Diet.*, 112(8): 1158-1168.
11. DAB-13, **2017**. Akredytacja Laboratoriów Badawczych wykonujących badania pozostałości środków ochrony roślin na
potrzeby certyfikacji w rolnictwie ekologicznym. Wydanie 1, Warszawa, 27.06.2017 r.
12. Eberhardt M. V., Lee C. Y., Liu R. H. **2000**. Antioxidant activity of fresh apples. *Nature*, 405 (6789): 903–904.
13. Ferretti G., Turco I., Bacchetti T. **2014**. Apple as a source of dietary phytonutrients: Bioavailability and evidence of protective effects against human cardiovascular disease. *Food and Nutrition Sciences*, 5: 1234-1246
14. European Environmental Agency (EEA), World Health Organisation (WHO). **2002**. Main risks to children from exposure to environmental hazards, Fact sheet 02/2002, *Copenhagen and Brussels*, 15 April 2002
15. Feskanich D., Ziegler R., Milhaud D., Giovannucci E., Speizer F., Willett W. and Colditz G. **2000**. Prospective study of fruit and vegetable consumption and risk of lung cancer among men and women. *J Nat Cancer Inst*, 92:1812-1823
16. Gheribi E. 2011. Związki polifenolowe w owocach i warzywach. Medycyna Rodzinna. 4: 111-115.
17. Etykieta preparatu Merpan 80 WG – Załącznik do decyzji MRiRW nr R-248/2011d z dnia 13.09.2011 r. zmieniającej zezwolenie MRiRW nr R-24/2009 z dnia 26.02.2009 r.
18. Etykieta preparatu Merpan 80 WG – Załącznik do decyzji MRiRW nr R - 276/2013d z dnia 12.11.2013 r. zmieniającej zezwolenie MRiRW nr R - 105/2013 z dnia 24.06.2013 r.
19. Harari R., Julvez J., Murata K., Barr D., Bellinger D. C., Debes F., Grandjean P. **2010**. Neurobehavioral deficits and increased blood pressure in school-age children prenatally exposed to pesticides. Environ. Health Perspect. 118(6), 890–896.
20. Holland P.T., Hamilton D., Ohlin B., Skidmore M.W. **1994**. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. Pure and Applied Chemistry 66, 335–356. doi: 10.1351/pac199466020335
21. Hyson D. A. **2011**. A comprehensive review of apples and apple components and their relationship to human health. Adv. Nutr. 2(5):408–420.
22. Jankowska M., Łozowicka B., Kaczyński P. **2019**. Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment. *Science of The Total Environment* 652, 1156-1167.
23. Jensen E. N., Buch-Andersen T., Ravn-Charen G., Dragsted L. **2009**. Mini-review: The effects of apples on plasma cholesterol levels and cardiovascular risk - a review of the evidence. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology ISAFRUIT* 34-41
24. Kaushik G., Satya S., Naik S.N. **2009**. Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review. *Food Research International*, 42, 26–40.
25. Keikotlhaile B.M., Spanoghe P., Steurbaut W. **2010**. Effects of food processing on pesticide

residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. *Food and Chemical Toxicology,* 48, 1–6.
26. Knopp R.H., Superko H.R., Davidson M., Insull W., Dujovne C. A., Kwiterovich P. O., Zavoral J. H., Graham K., O'Connor R. R., Edelman D. A. **1999**. Long-term blood cholesterol-lowering effects of a dietary fiber supplement. *Am. J. Prev. Med.,* 17(1):18-23.
27. Kumari B. **2008**. Effects of household processing on reduction of pesticide residues in vegetables. *Journal of Agricultural and Biological Science,* 3, 46–51.
28. Le Marchand L., Murphy S., Hankin J., Wilkens L. and Kolonel L. **2000**. Intake of fl avonoids and lung cancer. *J Nat Canc Inst,* 92:154-160
29. Lewis N., Ruud J. **2004**. Apples in the American diet. Nutr. Clin. Care. 7(2):82-88.
30. Łozowicka B., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I., Kaczynski P., Micinski J. **2013**. The evaluation of a fast and simple pesticide multiresidue method in various herbs by gas chromatography. *Journal of Natural Medicines,* 68:95–111.
31. Łozowicka B. (2015) Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residues. Sci. Total Environ., 502: 184–198.
32. Łozowicka B., Hrynko I., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Mojsak P. (2015) Occurrence of pesticide residues in fruit from Podlasie (Poland) in 2012. Journal of Plant Protection Reaserch 55 (2), 142-150.
33. Łozowicka B., Jankowska M. **2016**. Comparison of effects of technological water and thermal processing on pesticide removal in selected fruits and vegetables. *Journal of Elementology,* 21(1): 99–111.
34. Marlett J. A., McBurney M.I., Slavin J.L. **2002**. American Dietetic Association. Position of the American Dietetic Association: health implications of dietary fiber. *J. Am. Diet Assoc.,* 102(7):993-1000.
35. Masny S. Mączniak jabłoni w nadchodzącym sezonie. **2007**. Hasło Ogrodnicze: 04/2007. http://www.ho.haslo.pl/article.php?id=3122
36. Meszka B., Bielenin A. **2011**. Terminy stosowania fungicydów zawierających kaptan, a pozostałości kaptanu w jabłkach. Pierwszy Portal Rolniczy. http://www.ppr.pl/artykul-fungicydy-i-pozostalosci-kaptanu-w-jablkach-163134-dzial-108.php
37. Mnif W., Hassine A., Bouaziz A., Bartegi A, Thomas O., Roig B. **2011**. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. *Int J Environ Res Public Health,* 8(6): 2265–2303.
38. National Research Council. **1993**. Pesticides in the Diets of Infants and Children, Committee on Pesticides in the Diets of Infants and Children, Board on Agriculture and Board on Environmental Studies and Toxicology, Commission on Life Sciences, National Research Council, National Academy Press, Washington, DC. http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=2126&page=R2.
39. Neri F., Mari M., Brigati S., Bertolini P.Control of *Neofabrea alba* by plant volatile compounds and hot water. **2009**. *Postharvest Biol. Techn.,* 51: 425–430.
40. Nowacka A, Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski A., Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., E. Rutkowska E., Jankowska M., Hrynko I., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Michel M, Kuźmenko A., Szala J. **2011**. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2010) *Prog. Plant Protection/Post. Ochr.,* 51 (4): 1723-1738.
41. Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski A., Przewoźniak M., Swoboda W., Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hrynko I., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Szala J., Szponik M., Michel M. **2012**. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2011) *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin,* 52 (4): 1106-1116.
42. Obiedziński M.W., Korzycka-Iwanow M. **2005**. Zanieczyszczenia chemiczne żywności – krytyczne wyróżniki jakości i bezpieczeństwa żywności. *Przemysł Spożywczy,* 59 (2), 10–13.
43. Pearson D. A., Tan C. H., German J.B., Davis P.A, Gershwin M.E. **1999**. Apple juice inhibits human low density lipoprotein oxidation. *Life Sci.,* 64(21):1913-1920.
44. Quirós-Alcalá L., Alkon A. D., Boyce W. T., Lippert S., Davis N. V., Bradman A., Barr D. B., Eskenazi B. **2011**. Maternal prenatal and child organophosphate pesticide exposures and children's autonomic function. *Neurotoxicology* 32(5): 646-655.
45. Rozporządzenie Rady (WE) nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych.
46. Sampson L., Rimm E., Hollman P.C., de Vries J.H., Katan M.B. **2012**. Flavonol and flavone intakes in US health professionals. *J. Am. Diet Assoc.,* 102(10):1414-1420.
47. Simon S., Brun L., Guinaudeau J., Sauphanor B. **2011**. Pesticide use in current and innovative apple orchard Systems Agronomy. *Sust Developm.,* 31:541–555
48. da Sliva Porto P., Laranjinha J. and de Freitas V. **2003**. Antioxidant protection of low density

lipoprotein by procyanidins: structure/activity relationships. *Biochem Pharmacol,* 66:947-954.
49. Timme G., Walz-Tylla B. **2004**. Effects of food preparation and processing on pesticide residues in commodities of plant origin, *Pesticide Residues in Food and Drinking Water,* 121–148.
50. Report EFSA. The 2016 European Union report on pesticide residues in food European Food Safety Authority First published: 25 July 2018 https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5348
51. U.S. Environmental Protection Agency. **2002**. Pesticides and Food: Why Children May Be Especially Sensitive to Pesticides. Dostęp www.epa.gov/pesticides/food/pest.htm
52. Weiss A., Mögel G., Kunz S. **2006**. Development of „Boni-Protect" – a yeast preparation for use in the control of postharvest diseases of apples. p. 113–117. In: Proc. 12th International Conference on Cultivation Technique and Phytopathological Problems in Organic Fruit-Growing. Germany, Hohenheim, 31.01.–2.02.2006, 249 pp.
53. Yoon H., Liu R.H. **2007**. Effect of Selected Phytochemicals and Apple Extracts on NF-B Activation in Human Breast Cancer MCF-7 Cells. *J. Agric. Food Chem.*, 55(8): 3167–3173.

Załączniki

Załącznik nr 1 Wykaz środków ochrony roślin

Załącznik nr 2 Charakterystyka właściwości fizyko-chemicznych badanych substancji czynnych

Załącznik nr 1 Wykaz środków ochrony roślin i częstotliwość wykrywania pozostałości fungicydów i insektycydów w jabłkach w latach 2014-2019.

	Częstotliwość wykrywania w latach 2014-2019	Preparaty zalecane/niezalecane na uprawę jabłoni	Substancje czynne zawarte w preparatach
Fungicydy			
kaptan	88	Arvemus 80 WG, Biszop 80 WG, Calvin 80 WG, Captan 80 WDG, Captano 80 WG, El Cappo 80 WG, Kapelan 80 WG, Kaper 80 WG, Kapłan 80 WG, Kapshar 80 WG, KaptAgri 80 WG, Kaptan Zawiesinowy 50 WP, Kap-Tanex 80 WG, Karpen 480 SC, Kollin 80 WG, Lekaro 80 WG, Malvin 80 WDG, Merpan 480 SC, Merpan 80 WDG, Merpan 80 WDG, Merplus 800 SC, Mertop 80 WDG, Multicap, Naprem 80 WG, Orthocide WDG, Pastor 80 WG, Raptan-Pro 80 WG, Rebaate 80 WG, Scab 480 SC, Scab 80 WG, Winner 50 WP	kaptan
		Flint Plus 64 WG	kaptan, trifloksystrobina
		Kaptan Plus 71,5 WP, Shavit Plus 71,5 WP	kaptan, triadimenol
boskalid	38	Bellis 38 WG, Boscobin 38 WG, Boscobin 38 WG-I, Pyrakalid 38 WG, Pyrakalid 38 WG I	boskalid, piraklostrobina
piraklostrobina	28	Bellis 38 WG, Boscobin 38 WG, Boscobin 38 WG-I, Pyrakalid 38 WG, Pyrakalid 38 WG I	boskalid, piraklostrobina
		Tercel 16 WG	piraklostrobina, ditianon
tebukonazol	21	Riza 250 EW, Sparta 250 EW, Troja 250 EW	tebukonazol
		Luna Experience 400 SC	fluopyram, tebukonazol
difenokonazol	14	Agria Difenokonazol 250 EC, Aplord 250 EC, Aplord 250 EC, Argus 250 EC, Bluna 250 EC, Cros 250 EC, Dafne 250 EC, Difenkomoc, Difenokonazol 250 EC, Difo 250 EC, Dissko 250 EC, Ferten 250 EC, Hajmon 250 EC, ILA 250 EC, Kicker 250 EC, Mavita 250 EC, Nontin 250 EC, Nontin 250 EC, Pomona 250 EC, Pomona 250 EC, Porter 250 EC, Profi Sad Difenokonazol 250, Rekin 250 EC, Score 250 EC, Shardif 250 EC, Skower 250 EC, Sokker 250 EC, Tores 250 EC, Valor 250 EC, Vigofun 250 EC, Vigofun 250 EC, Wezen 250 EC	difenokonazol

		Embrelia 140 SC, Embrelia 140 SC	izopirazam, difenokonazol
pirymetanil	12	ActiSeal PYR, Batalion 450 SC, Favena 300 SC, Gladius 450 SC, Heros 450 SC, Mythos 300 SC, Penbotec 400 SC, Pyrus 400 SC, Scala, Xedathane-HN	pirymetanil
		Faban 500 SC	pirymetanil, ditianon
		Pomax SC	pirymetanil, fludioksonil
fludioksonil	12	Geoxe 50 WG	fludioksonil
		Pomax SC	fludioksonil, pirymetanil
		Switch 62,5 WG	fludioksonil, cyprodinil
tiofanat metylowy	12	Bajlando 500 SC, Funaben Plus 03 PA, Helmtop 500 SC, Sintop 500 SC, Tiofan 500 SC,Tiofanat Metylowy 500 SC, Tiptop 500 SC, Toben 500 SC, Topsin M 500 SC	tiofanat metylowy
fluopyram	10	Luna Care 71,6 WG	fluopyram, fosetyl glinu
		Luna Experience 400 SC	fluopyram, tebukonazol
cyprodinil	4	Batalion 450 SC, Favena 300 SC, Gladius 450 SC, Heros 450 SC, Mythos 300 SC, Mythos 300 SC, Penbotec 400 SC	cyprodynil
		Switch 62,5 WG	cyprodynil, fludioksonil
trifloksystrobina	5	Magnicur Gold, Zato 50 WG	trifloksystrobina
		Flint Plus 64 WG	trifloksystrobina, kaptan
fluksapyroksad	2	Sercadis, Sercadis	fluksapyroksad
tetrakonazol	2	Alcedo 100 EC, Domark 100 EC	tetrakonazol
bupirymat	1	Nimrod 250 EC	bupirymat
izopirazam	1	Embrelia 140 SC, Embrelia 140 SC	izopirazam, difenokonazol
pentiopyrad	1	Fontelis 200 SC, Orlian 200 SC	pentiopyrad
Insektycydy			

Załącznik nr 2 Charakterystyka właściwości fizyko-chemicznych badanych substancji czynnych

Nazwa substancji czynnej	Typ pestycydu	Grupa substancji	Masa molowa (g/mol)	Sw (mg l^{-1})	logP	Temperatura topnienia (°C)	Temperatura wrzenia (°C)	Temperatura rozkładu (°C)
acetamipryd	I	Neonikotynoidy	222.67	2950	0.8	98.9	R	200
boskalid	F	Karboksyamidy	343.21	4.6	2.96	140	R	300
bupirymat	F	Pirymidynole	316.42	13.06	3.68	46.9	232	-
cyprodynil	F	Anilinopirymidyny	225.29	13	4	75.9	-	-
deltametryna	I	Pyretroidy	505.2	0.0002	4.6	101	R	-
difenokonazol		Triazole	406.26	15.0	4.36	82.5	101	337
flonikamid	I	Pirydyny	229.16	5200	-0.24	157.5	R	313
fludioksonil	F	Fenylopyrole	248.19	1.8	4.12	199.8	R	306
fluopyram	F	Benzamidy, pyramidy	396.76	16.0	3.3	117.5	318	300
indoksakarb	I	Oksadiazyny	527.83	0.2	4.65	88.1	R	235
kaptan	F	Ftalimidy	300.61	5.2	2.5	174	R	173
metoksyfenozyd	I	Diacylhydrazyny	368.47	3.3	3.72	185	R	262.9
piraklostrobina	F	Strobiluriny	387.82	1.9	3.99	63.7	R	200
pirymetanil	F	Anilinopirymidyny	199.28	110	2.84	96.3	R	189.9
pirymikarb	I	Karbaminiany	238.39	3100	1.7	91.6	325	-
tebukonazol	F	Triazole	307.82	36	3.7	105	R	350
tetrakonazol	F	Triazole	372.15	156.6	3.56	29.2	R	235
tiachlopryd	I	Neonikotynoidy	252.72	184	1.26	134	R	250
tiofanat metylowy	F	Benzimidazole	342.39	18.5	1.40	R	R	165
trifloksystrobina	F	Strobiluriny	408.37	0.61	4.5	72.9	R	285

F- fungicyd, I – insektycyd, R- ulega rozkładowi, Sw- Rozpuszczalność w wodzie 20°C, logP- współczynnik podziału octanol-woda, pH 7, 20 °C.

acetampiryd	58	Acelan 20 SP, Acelan 20 SP, Aceplan 20 SP, Aceplan 20 SP, Aceptir 200 SE, Aceptir 200 SE, Acetamoc, Acetamoc, Apis 200 SE, Apis 200 SE, Carnadine 200 SL, Ceta 20 SP, Grom 200 SL, Jowisz 200 SL, Kestrel 200 SL, Kestrel 200 SL, Kobe 20 SP, Lanmos 20 SP, Los Ovados 200 SE, Mospilan 20 SP, Piorun 200 SL, Sekil 20 SP, Wulkan 200 SL, Zeus 200 SL	acetampiryd
metoksyfenozyd	30	Runner 240 SC	metoksyfenozyd
indoksakarb	22	Indoxa 30 WG, Intensa, Rumo 30 WG, Sakarb 30 WG, Steward 30 WG	indoksakarb
pirymikarb	13	Minos 50 WG, Pirimor 500 WG	pirymikarb
chloropiryfos metylowy	10	Pyrinex M22 EC, Reldan 225 EC	chloropiryfos metylowy
tiachlopryd	8	Calypso 480 SC	tiachlopryd
fosmet	5	Imidan 40 WG	fosmet
flonikamid	4	Hinode, Mainman 50 WG, Teppeki 50 WG	flonikamid
deltametryna	1	Decis 2,5 EC, Decis Mega 50 EW, Decis Ogród 015 EW, DelCaps 050 CS, Delta 50 EW, Delta-Glob 25 EC, Deltam, DelTop 050 CS, DeLux 050 CS, Khoisan 25 EC	deltametryna