



Białystok, 15.11. 2021

INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

SPRAWOZDANIE

z badań podstawowych prowadzonych w 2021 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. Opracowanie zbioru wytycznych w formie przewodnika dla producentów
------------------------	---

TYTUŁ PODZADANIA	Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin w zbożach i ich produktach przetworzonych
-------------------------	--

KIEROWNIK PROJEKTU BADAWCZEGO	Prof. dr hab. Bożena Łozowicka
--------------------------------------	--------------------------------

WYKONAWCY PROJEKTU BADAWCZEGO	dr hab. Piotr Kaczyński dr Izabela Hrynko mgr inż. Rafał Konecki mgr Piotr Iwaniuk mgr Marta Czerwińska
--------------------------------------	---

Źródło finansowania badań: Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi na podstawie decyzji MRiRW z dnia 12.04.2021 r., JPR.re.0275.2021

p.o. DYREKTORA

dr hab. Roman Kierzek
prof. IOR-PIB

Pieczęć i podpis wnioskodawcy

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

WSTĘP I CEL BADAŃ

Zboża i produkty zbożowe od zawsze stanowiły kluczowy pokarm we wszystkich krajach. Zboża, obok dużej wartości odżywczej, ze względu na wysoką zawartość węglowodanów, składników mineralnych, krzemu, wapnia i witamin z grupy B, posiadają też działanie oczyszczające organizm ze zbędnych produktów przemiany materii (Rodehutsord i in., 2016; Shewry i Hey, 2015).

Podstawowymi problemami ochrony zbóż są głównie choroby pochodzenia grzybowego, szkodniki, chwasty, ale także problemy w przechowywaniu (FRAC, 2020, Arbogast i in., 2002). Pomimo prowadzonych od szeregu lat badań nad poszukiwaniem alternatywnych metod zwalczania agrofagów w uprawach zbóż, ochrona chemiczna nadal pozostaje podstawowym i najskuteczniejszym sposobem ochrony roślin. Środki ochrony roślin pozwalają plantatorom zwiększyć wydajność plonów poprzez kontrolę agrofagów, i zbóż w trakcie ich przechowywania czy transportu.

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 obecność pozostałości środków ochrony roślin w zbożach i ich produktach przetworzonych (Obiedziński i Korzycka, 2005, Łozowicka, 2010, Łozowicka i in. 2012, Łozowicka i in. 2014).

Obecnie uprawy konwencjonalne i produkty z nich wytworzone, zawierają pozostałości pestycydów. 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 u dzieci (Feskanich i in. 2000).

Pestycydy, oddziałując na organizm człowieka genotoksycznie, a więc mutagennie, teratogennie i kancerogennie (Andersson i in. 2014, Bassil i in. 2007), neurotoksycznie (ośrodkowo i obwodowo) (National Research Council 1993, Harari i in. 2010), immunotoksycznie i embriotoksycznie (Bredner i in. 2010). Wywierają wpływ na przebieg

procesów enzymatycznych i gospodarkę hormonalną organizmu (Mnif i in. 2011), której zaburzenia mogą powodować bezpłodność, występowanie wad wrodzonych i rozwojowych u potomstwa, niepełny rozwój seksualny, zaburzenia rozwoju mózgu czy zaburzenia zachowania (Alavanja i in. 2004).

W Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku Instytutu Ochrony Roślin - Państwowego Instytutu Badawczego każdego roku prowadzone są badania zawartości pozostałości środków ochrony roślin w: 1) próbkach pochodzących z upraw integrowanej produkcji zbóż w ramach kontroli urzędowej zlecanej przez MRiRW (PIORiN, ARiMR), oraz 2) zbóż rolnictwa ekologicznego (zlecane przez jednostki certyfikujące), w celu stwierdzenia zgodności z wymogami produkcji integrowanej i ekologicznej, 3) jak i badań klientów indywidualnych. Jak pokazują wieloletnie badania, to właśnie substancje z grupy fungicydów najczęściej są wykrywane w uprawach zbożowych (m.in. tebukonazol, azoksystrobina, epoksykonazol, difenokonazol, propikonazol). Inny problem stanowi walka ze szkodnikami magazynowymi i pirymifos metylowy jest najczęściej wykrywanym insektycydem. Ponadto najczęściej wykrywane insektycydy to: cypermetryna, chloropiryfos i dimetoat.

W 2020 roku przebadano 499 próbek zbóż produkcji integrowanej (253 próbek – ARiMR; 246 próbek WIORiN). 434 próbki (87%) były wolne od pozostałości ś.o.r. (w tym 203 próbki z WIORiN-u), natomiast 13% próbek zawierało pozostałości ś.o.r.

W latach 2016 – 2020 przebadano 650 próbek zbóż pochodzących z produkcji ekologicznej ze statusem EKO (DAB 13, 2017). Spośród nich, 14% zawierało pozostałości środków ochrony roślin, niedopuszczonych do stosowania. Taki odsetek jest wyższy od odsetku próbek zbóż z produkcji integrowanej i świadczy o tym, że występują problemy w ochronie ekologicznej zbóż.

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).

W wykazie środków ochrony roślin zakwalifikowanych do stosowania w rolnictwie ekologicznym znajduje się niewielka grupa preparatów dozwolonych do ochrony upraw zbożowych w systemie ekologicznym. Lista środków ochrony roślin, których stosowanie jest zgodne z wymogami przepisów dotyczących rolnictwa ekologicznego (stan na styczeń 2020 r.; źródło MRiRW) zawiera 51 preparatów do zwalczania chorób grzybowych i 43 preparaty do zwalczania szkodników. Obecnie do ochrony upraw zbożowych w konwencjonalnym rolnictwie zarejestrowano 102 środki ochrony roślin oparte na substancji czynnej tebukonazolu, 81 na azoksystrobinie i 11 na pirymifosie metylowym.

Procesy obróbki żywności, takie jak podgrzewanie, gotowanie w medium wodnym, pasteryzacja, sterylizacja, suszenie lub pieczenie mogą wpływać na charakter pozostałości w

żywności poprzez hydrolizę i procesy rozkładu. Ogrzewanie w systemach otwartych (w tym w procesach suszenia) przyczynia się do obniżenia poziomu pozostałości środków ochrony roślin (ś.o.r.) w żywności poprzez ulatnianie tych związków. Z drugiej strony może zwiększyć się poziom pozostałości poprzez zagęszczenie (odparowanie wody z pożywienia). Pestycydy niesystemiczne mają tendencję do koncentrowania się na zewnętrznej powierzchni zebranego produktu, a ich pozostałości można usunąć mechanicznie oddzielając zewnętrzną część surowca od części wewnętrznej. Szczególnie, gdy oddzielanie to jest wykonywane ręcznie, możliwe jest zanieczyszczenie krzyżowe, tj. pozostałości osiadające na warstwach zewnętrznych mogą zanieczyścić wewnętrzne części zebranego produktu poprzez bezpośredni kontakt. Pozostałości ś.o.r. z powierzchni można również usunąć przez zmywanie wodą i/lub detergentami. Stopień ich usunięcia zależy głównie od rozpuszczalności ś.o.r. w wodzie i siły ich przyczepności do struktur roślinnych.

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 (Jankowska i in. 2019).

Celem realizacji projektu było kreślenie wpływu procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pestycydów niedopuszczonych do stosowania w rolnictwie ekologicznym w zbożach i produktach przetworzonych.

Hipotezy badawcze:

- Przypuszcza się, że w wyniku zastosowanego procesu technologicznego poziomy stężeń substancji czynnych środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym w zbożach zmienia się na skutek reakcji hydrolizy czy degradacji.
- Procesy technologiczne będą wpływać w zróżnicowany sposób na poziom pozostałości ś.o.r.
- Przypuszcza się, że w wyniku zastosowanego procesu technologicznego poziomy stężeń niektórych substancji czynnych środków ochrony roślin w zbożach niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym będą niewykrywalne.

MATERIAŁ I METODY WYKONANIA BADAŃ

Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły próbki zbóż pozyskane na etapie doświadczeń polowych przeprowadzonych w 2021 roku w województwie podlaskim i laboratoryjnych

Materiał badawczy stanowiło całe ziarno zbóż, ich formy nieoplewione i oplewione, a także ich frakcje młynarskie: mąka i otręby. Badaniom poddano również skiełkowane ziarno gatunków zbóż.

Badane gatunki zbóż

Do badań wytypowano trzy popularne gatunki zbóż (pszenica jara, jęczmień jary, żyto ozime) (**Tabela 1**).

Tabela 1 Charakterystyka odmian zbóż.

Gatunek – odmiana	Charakterystyka
Pszenica jara – Tonika	- Odmiana pszenicy jarej charakteryzująca się bardzo dobrymi parametrami jakościowymi ziarna, grupa E/A. - Szczególną cechą odmiany jest wysoka zawartość białka, wysoka liczba opadania oraz zawartość glutenu. Są to parametry szczególnie ważne przy skupie ziarna na cele młynarsko-piekarskie. - Charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością na choroby podstawy żdźbła, mączniaka prawdziwego, rdzę brunatną oraz DTR. Posiada również jedną z najwyższych odporności na septoriozę liści i plew. - Jest to odmiana średnio-wczesna. - Przydatna do uprawy na glebach średniej jakości (z uwagi na dobrą odporność na zakwaszenie gleby) i lepszych. - Posiada doskonałe zdolności adaptacyjne do różnych warunków klimatyczno-glebowych. - Odmiana przewodkowa. - Rośliny średniej wysokości (ok. 90 cm) o dość dobrej odporności na wyleganie.
Żyto ozime – Dańkowskie Diament	- Jest odmianą populacyjną należącą do grupy najwyższej plonujących odmian żyta na terenie Polski. - Odmiana o dobrej odporności na choroby. - Rośliny średniej wysokości o dobrej odporności na wyleganie. - Bardzo dobra jakość ziarna, przez co idealnie nadaje się do uprawy na cele młynarsko-piekarskie. Wynika to z faktu posiadania wysokiej liczby opadania, dużej lepkości maksymalnej kleiku skrobiowego oraz wysokiej końcowej temperatury kleikowania. - Dobra odporność na porastanie ziarna w kłosie sprawia, że w latach o niekorzystnych warunkach pogodowych w czasie zbioru długo utrzymuje dobrą jakość.
Jęczmień jary – Laser	- Odmiana typu pastewnego. - Plon dość dobry. Przyrost plonu przy uprawie na wysokim poziomie agrotechniki przeciętny. - Rośliny średniej wysokości, o przeciętnej odporności na wyleganie.

Środki ochrony roślin

Na podstawie wyników badań urzędowej kontroli zlecaniej przez MRiRW (PIORiN, ARiMR) prowadzonej w Laboratorium BBZP w Białymstoku w 2020 i wyników badań próbek zbóż pochodzących z produkcji ekologicznej przebadanych w latach 2016-2020, przedstawiających częstotliwość wykrywania pozostałości w próbkach zbóż (**Załącznik nr 1**) wytypowano substancje czynne środków ochrony roślin do niniejszego eksperymentu.

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

Lp.	Preparat	Substancja czynna (grupa)	Typ	*Sposób działania	Dawka zalecana ś.o.r. [g,ml/ha]	Zawartość s.cz. g/kg lub g/l ś.o.r.	D/N P**	D/N J**	D/N Ż**
1.	Actellic 500 EC ¹	pirymifos metylowy	I	NS	8 ml środka w 0,75 l – 1,0 l wody na 1 tonę nasion	49,02% (500 g/l)	Z	Z	N
2.	Amistar 250 SC ^{1,2}	azoksystrobina	F	S	0,8 - 1 l/ha	22,81% (250 g/l)	Z	Z	Z
3.	Dafne250 EC ^{1,2}	difenokonazol	F	S	0,6 l/ha	24,78 % (250 g/l)	N	N	N
4.	Boxer 800 EC ¹	prosulfokarb	H	S	3,0 l/ha	78,43% (800 g/l)	N	N	Z
5.	Bulldock 025 EC ^{1,2}	beta-cyflutryna	I	NS	0,25 l/ha	25 g w 1 litrze środka	N	N	N
6.	Cyperkill Max 500 EC ^{1,2}	cypermetryna	I	NS	0,05 l/ha	51,6 % (500 g/l)	Z	Z	N
7.	Decis Mega 50 EW ^{1,2}	deltametryna	I	NS	0,1 - 0,125 l/ha	4,80 % (50 g/l)	N	Z	N
8.	Domark 100 EC ^{1,2}	tetrakonazol	F	S	0,6 l/ha	10,59% (100 g/l)	N	N	N
9.	Kohinor 200 SL ^{1,2}	imidachlopyryd	I	S	0,75 l/ha	200 g w 1 litrze środka	N	N	N
10.	Mirage 450 EC ^{1,2}	prochloraz	F	NS	1,0 l/ha	39,75 % (450 g/l)	N	Z	Z
11.	Orius Extra 250 EW ^{1,2}	tebukonazol	F	S	1,0 l/ha	26,02% (250 g/l)	N	Z	N
12.	Topsin M 500 SC ^{1,2}	tiofanat metylowy	F	S	1,4 l/ha	41,91% (500 g w 1 litrze środka)	Z	Z	Z

F – fungicyd, I – insektycyd; *Sposób działania: S-systemiczny (wnikający do tkanek roślin i w nich rozprzestrzeniany); NS-niesystemiczny; **D/N – dopuszczone/niedopuszczone w ochronie pszenicy (P), jęczmienia (J), żyta (Ż);

¹-doświadczenia laboratoryjne, ² – doświadczenia polowe.

Doświadczenia analityczne

Pierwszy etap polegał na opracowaniu i walidacji metody analitycznej. Do tego celu wykorzystano materiał kwalifikowany – ziarno żyta, jęczmienia, pszenicy, czysty i wzbogacony środkami ochrony roślin. Trzy gatunki zbóż (pszenica jara, żyto ozime, jęczmień jary) zanurzono w pojemnikach na 4 godziny w roztworze/zawiesinie z 12 wybranymi środkami ochrony roślin (**Tabela 2**). Zboża moczo w roztworach o czterech stężeniach: 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm. Po zabiegu moczenia zboża podzielono na reprezentatywne próbki.

Doświadczenia polowe

Doświadczenia polowe założono w Dobrzyniewie Dużym (pszenica jara, jęczmień jary) i w Suchowoli (żyto ozime), w woj. podlaskim. Doświadczenie prowadzono na poletkach doświadczalnych (5x4 m) w czterech powtórzeniach. Zabiegi środkami ochrony roślin wykonano opryskiwaczem plecakowym z 4 dyszami (XR Tee Jet 110 02 XR) z wydatkiem cieczy 200 L/ha. Zabiegi dozwolonymi i niedozwolonymi środkami ochrony roślin w uprawie zbóż dokonano 6 preparatami fungicydowymi, 5 insektycydowymi i 1 herbicydowym w dwukrotnej zalecanej dawce podanej w etykiecie danego środka (**Tabela 2**). W przypadku środków niedozwolonych w uprawie badanych gatunków zbóż, zabiegi przeprowadzono w dawce

podwójnej, zarejestrowanej substancji czynnej w uprawie innego gatunku zboża lub innej rośliny. Wszystkie zabiegi wykonano zgodnie z zasadami Dobrej Praktyki Eksperymentalnej (DPE).

Badane substancje czynne środków ochrony roślin

Badaniami analitycznymi objęto łącznie 12 substancji czynnych ś.o.r.:

- ✚ 6 fungicydów: azoksystrobina, difenokonazol, prochloraz, tebukonazol, tetrakonazol, tiofanat metylowy;
- ✚ 5 insektycydów: beta-cyflutryna, cypermetryna, deltametryna, imidachlopyrd, pirymifos metylowy;
- ✚ 1 herbicyd: prosulfokarb.

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 **Tabeli 3**.

Tabela 3 Charakterystyka związków. Sw - Rozpuszczalność w wodzie

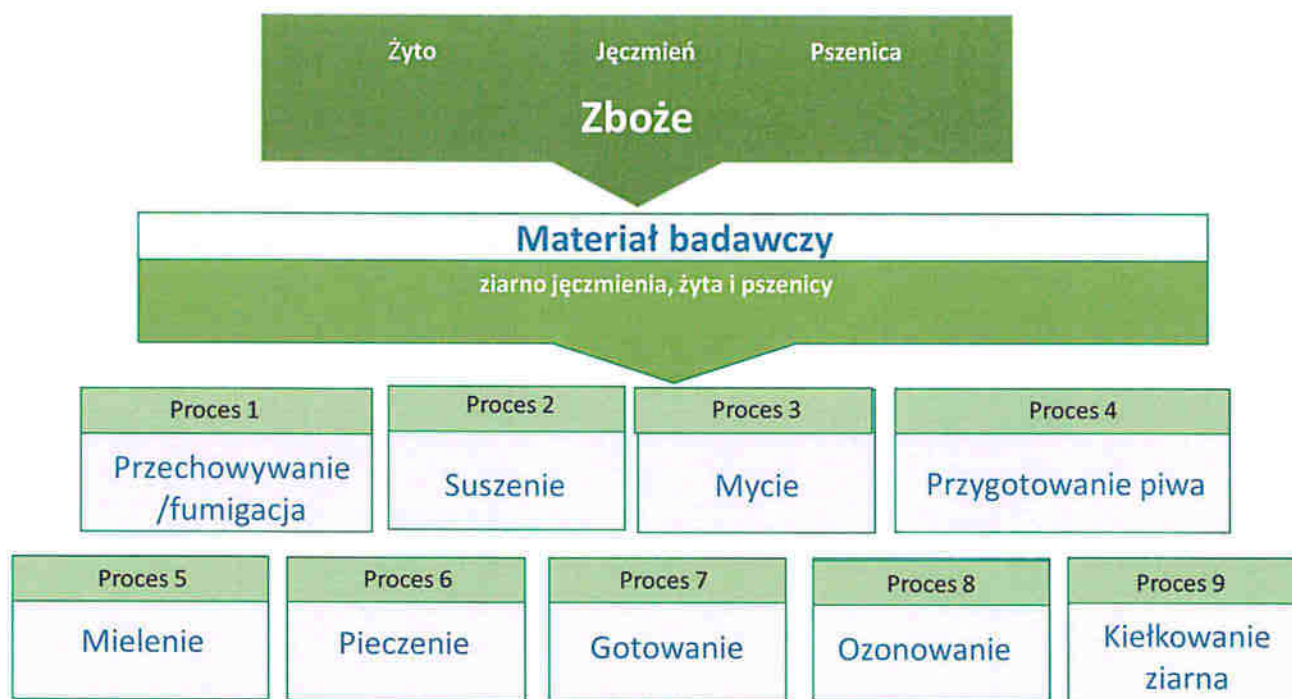
Związek	Typ pestycydu	Grupa substancji	Masa molowa (g/mol)	Sw (mg/L)	LogP	Temperatura topnienia (°C)	Temperatura wrzenia (°C)	Temperatura rozkładu (°C)
azoksystrobina	F	Strobiluryny	403,4	6,7	2,5	116	360	345
beta-cyflutryna	I	Pyretroidy	434,29	0,0019	5,85	82	R	210
cypermetryna	I	Pyretroidy	416,3	0,009	5,55	41,2	R	220
deltametryna	I	Pyretroidy	505,2	0,0002	4,6	101	R	"-"
difenokonazol	F	Triazole	406,26	15	4,36	82,5	101	337
imidachlopyrd	I	Neonikotynoidy	255,66	610	0,57	144	R	230
pirymifos metylowy	I	Fosforoorganiczne	305,33	11	4,2	20,8	R	162
prochloraz	F	Imidazole	376,7	26,5	3,5	48,3	R	220
prosulfokarb	H	Tiokarbaminiany	251,39	13,2	4,48	-20	341	"-"
tebukonazol	F	Triazole	307,82	36	3,7	105	R	350
tetrakonazol	F	Triazole	372,15	156,6	3,56	29,2	R	235
tiofanat metylowy	F	Benzimidazole	408,37	0,61	4,5	72,9	R	285

Procesy technologiczne

Reprezentatywne próbki analityczne trzech odmian zbóż (pszenica jara, żyto ozime, jęczmień jary) poddano siedmiu procesom technologicznym. Zakres temperaturowy procesów mieścił się w zakresie od 17°C (mycie zimną wodą) do 180°C (pieczenie). Procesy technologiczne zostały zaprojektowane w sposób, odpowiadający najbliżej jak to jest możliwe do osiągnięcia w warunkach laboratoryjnych, rzeczywistemu procesowi stosowanemu w

przemysle przetwórczym. Procesy technologiczne były dodatkowo wspomagane czynnikami mikrofalowymi i ultradźwiękowymi.

Próbki zbóż (pszenica jara, żyto ozime, jęczmień jary) zostały poddane procesom tj: przechowywanie, suszenie, mycie, słodowanie, mielenie, pieczenie, gotowanie, ozonowanie, kiełkowanie. Schemat przeprowadzonych procesów technologicznych przedstawiono na **Rysunku 1**.



Rysunek 1 Ogólny schemat procesów technologicznych prowadzonych w zbożach i produktach przetworzonych.

• **Przechowywanie (Proces 1)**

✚ Przechowywanie w temperaturze pokojowej

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 2000 g) przechowywano przez okres 64 dni w temperaturze pokojowej 24-26°C i wilgotności względnej 50-70%. Reprezentatywne próbki pobierano na 0, 5, 8, 12, 17, 22, 31, 45, 53 i 64 dzień, kontrolując przy tym każdorazowo wilgotność ziarna metodą wagowo-suszarkową. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy.

✚ Fumigacja

Ziarno zbóż (pszenica jara 2000 g) pobrano z magazynu, gdzie przeprowadzono proces fumigacji substancją czynną pirymifos metylowy, po czterech miesiącach od zabiegu.

• **Suszenie (Proces 2)**

✚ Suszenie intensywne

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 2000 g) suszono intensywnie (ciągle) przez okres 5 dni w suszarce (35°C). Reprezentatywne próbki zbóż pobierano codziennie przez 5 dni, kontrolując przy tym wilgotność ziarna. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy.

✚ Suszenie pół-intensywne

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 2000 g) suszono pół-intensywnie (codziennie przez 2 godziny) przez okres 30 dni w suszarce (35°C). Reprezentatywne próbki pobierano na 0, 3, 7, 10, 14, 21, 30 dzień, kontrolując przy tym wilgotność ziarna. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy.

• **Mycie (Proces 3)**

✚ Mycie zimną wodą

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 100 g) umieszczono w plastikowym sitku i myto pod bieżącą zimną wodą o temperaturze 17°C przez 2 i 5 minut. Po upływie danego czasu zboża osuszono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

✚ Dwukrotne mycie zimną wodą

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 100 g) umieszczono w plastikowym sitku i myto pod bieżącą zimną wodą o temperaturze 17°C, dwa razy przez 2 minuty. Po upływie danego czasu zboża osuszono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

✚ Mycie ciepłą wodą

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 100 g) umieszczono w plastikowym sitku i myto pod bieżącą gorącą wodą o temperaturze 43°C przez 2 i 5 minut. Po upływie danego czasu zboża osuszono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

✚ Mycie ultradźwiękowe

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 100 g) umieszczono w naczyniu szklanym wypełnionym 100 ml wody, które zanurzono w łaźni ultradźwiękowej (częstotliwość 40 kHz, temperatura wody w łaźni 30°C) przez 2 i 5 minut. Po upływie

danego czasu zboża wyjęto i osuszono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

• Przygotowanie piwa (Proces 4)

✚ Przygotowanie słołu jęczmiennego/pszennego

Ziarna zbóż (pszenica jara/jęczmień jary, 200 g) umieszczono w naczyniu szklanym wypełnionym 600 ml wody i inkubowano w 14°C przez 6 godzin. Wodę zlano, a zboża dalej inkubowano w 15°C przez 18 godzin. Po upływie danego czasu proces powtórzono - zboża zalano wodą, inkubowano w 14°C przez 6 godzin i w 15°C przez 18 godzin. Przez 5 kolejnych dni w celu zapewnienia stałej wilgotności zbóż, do naczynia dolewano 40 ml wody. Po skiełkowaniu ziarna, suszono je przez 24 godz. w 30°C, a następnie dosuszano jeszcze przez 4 godz. w 50°C.

✚ Ważenie piwa

Ziarna zbóż (pszenica jara/jęczmień jary, 200 g) zmielono do śruty, zalano 600 ml wody i inkubowano w 62°C przez 30 min. Po upływie danego czasu zboża ponownie inkubowano w 72°C przez 30 min. i w 79°C przez 15 min, a otrzymaną brzeczkę przefiltrowano. Następnie do śruty dodano 600 ml wody i po 5 min wysładzaniu ponownie przefiltrowano. Następnie, całość przefiltrowanej brzeczeki zagotowano. Do zagotowanej brzeczeki dodano 10 g chmielu i gotowano przez 50 min, następnie dodano 2 g chmielu i gotowano przez 15 min. Po przefiltrowaniu i dodaniu drożdży piwnych (w proporcji 1,5 g na 2,5 L brzeczeki) całość inkubowano przez 3 tygodnie w temp. 15-22°C (**Rysunek 2**).



Rysunek 2 Schemat przygotowania piwa (słodowanie i warzenie piwa).

- **Mielenie (Proces 5)**

- Mielenie na sucho

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 100 g) zmielono na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy.

- **Pieczenie (Proces 6)**

- Pieczenie chleba żytniego

Żyto ozime (10 kg) zmielono młynie żarnowym, a następnie porcje 500 g w młynku elektrycznym.

Chleb żytni + zakwas: Do miski wsypano 440 dkg mąki żytniej, dodano 1 łyżeczkę cukru, 1 łyżeczkę soli, 3 łyżeczki oleju, zakwas i 475 g ciepłej wody. Wszystko wymieszano mikserem na jednolitą masę. Miskę z ciastem przykryto ścierką i owinięto kocem, po czym pozostawiono na 12 godzin w ciepłym miejscu. Po upływie czasu ciasto przełożono do blaszek i wstawiono na około 30 min do piekarnika (50°C). Po tym czasie ciasto przełożono do blaszek i wstawiono do maszyny do pieczenia chleba (150°C 20 min., 180°C 1 godzinę). Cały proces powtórzono 4-krotnie.

Chleb żytni + zakwas + drożdże: Do miski wsypano 440 dkg mąki żytniej, dodano 1 łyżeczkę cukru, 1 łyżeczkę soli, 3 łyżeczki oleju, zakwas, drożdże instant (8 g) i 475 g ciepłej wody. Wszystko wymieszano mikserem na jednolitą masę. Miskę z ciastem przykryto ścierką i pozostawiono na 12 godzin w ciepłym miejscu. Po tym czasie ciasto przełożono do blaszek i wstawiono do maszyny do pieczenia chleba w temp. 150°C na 20 min., a następnie w 180°C na 1 godzinę. Cały proces powtórzono 4-krotnie.

- Pieczenie chleba pszennego

Pszenicę (10 kg) zmielono młynie żarnowym, a następnie porcje 500 g w młynku elektrycznym.

Chleb pszenny + zakwas: Do miski wsypano 440 dkg mąki pszennej, dodano 1 łyżeczkę cukru, 1 łyżeczkę soli, 3 łyżeczki oleju, zakwas i 475 g ciepłej wody. Wszystko wymieszano mikserem na jednolitą masę. Miskę z ciastem przykryto ścierką i owinięto kocem, po czym pozostawiono na 12 godzin w ciepłym miejscu. Po upływie czasu ciasto przełożono do blaszek i wstawiono na około 30 min do piekarnika (50°C). Po tym czasie ciasto przełożono do blaszek i wstawiono do maszyny do pieczenia chleba (150°C 20 min., 180°C 1 godzinę). Cały proces powtórzono 4-krotnie.

Chleb pszenney + zakwas + drożdże: Do miski wsypano 440 dkg mąki pszennej, dodano 1 łyżeczkę cukru, 1 łyżeczkę soli, 3 łyżeczki oleju, zakwas, drożdże instant (8 g) i 475 g ciepłej wody. Wszystko wymieszano mikserem na jednolitą masę. Miskę z ciastem przykryto ścierką i pozostawiono na 12 godzin w ciepłym miejscu. Po tym czasie ciasto przełożono do blaszek i wstawiono do maszyny do pieczenia chleba w temp. 150°C na 20 min., a następnie w 180°C na 1 godzinę. Cały proces powtórzono 4-krotnie.

• *Gotowanie (Proces 7)*

✚ Gotowanie bez dodatku NaCl na płytce elektrycznej

Do garnka wiano 500 ml wody, po czym garnek wstawiono na palnik kuchenki. Do wrzącej wody wsypano ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 100 g) i gotowano przez 10 i 20 minut, cały czas ostrożnie mieszano. Po upływie danego czasu zboża odcedzono na sitku i osuszono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

✚ Gotowanie z dodatkiem NaCl na płytce elektrycznej

Do garnka wiano 500 ml wody, po czym garnek wstawiono na palnik kuchenki. Do wrzącej wody wsypano 3,5 gramów soli kuchennej (NaCl), a następnie wsypano ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 100 g). Całość gotowano przez 10 i 20 minut, cały czas ostrożnie mieszano. Po upływie danego czasu zboża odcedzono na sitku i osuszono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

✚ Gotowanie na sucho w kuchence mikrofalowej

Do porcelanowego pojemnika wsypano ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 50 g) i gotowano przez 5 i 10 minut w kuchence mikrofalowej z poziomem mocy 180 W. Po upływie danego czasu zboża ostudzono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

✚ Gotowanie na mokro w kuchence mikrofalowej

Do szklanego pojemnika wiano 500 ml wrzącej wody, po czym wsypano ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 50 g). Całość gotowano przez 5 i 10 minut w kuchence mikrofalowej z poziomem mocy 180 W. Po upływie danego czasu zboża odcedzono na sitku i ostudzono. Ziarna zbóż zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4 krotnie.

• *Ozonowanie (Proces 8)*

Ziarna zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 200 g) umieszczono w szklanym naczyniu i ozonowano przez 25 minut. Po upływie danego czasu zboża zmielono z dodatkiem suchego lodu na mąkę w elektrycznym młynku do mielenia zboża/kawy. Cały proces powtórzono 4-krotnie.

• ***Kielkowanie ziarna na kielki spożywcze (Proces 9)***

Do płaskiego naczynia odważono 200 g pszenicy, jęczmienia i żyta, w czterech powtórzeniach. Zboże zalano 600 ml wody wodociągowej i inkubowano w 15°C przez 6 godz. Po zlanu wody, zboże osuszano w 15°C przez 18 godz. W kolejnym dniu powtórzono namaczanie w wodzie i osuszanie w tych samych warunkach. Przez 8 kolejnych dni warstwę 1 cm zboża inkubowano w 15°C i zwilżano 100 ml wody wodociągowej. Po osiągnięciu ok. 2 cm długości liścieni, kielki przeznaczono do analiz pozostałości środków ochrony roślin.

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

- I czynnik badawczy:** Trzy gatunki zbóż, traktowane substancjami czynnymi środków ochrony roślin, niedozwolonymi/dozwolonymi dla zbożowych upraw ekologicznych pozyskane z **1)** polowych kontrolowanych poletek doświadczalnych, program ochrony zbóż będzie zbliżony dla zbóż uprawianych metodami konwencjonalnymi oraz pozyskane, **2)** z przechowalni, traktowane fumigantem.
- II czynnik badawczy:** Warunki termicznej obróbki technologicznej zbóż i produktów pochodzenia zbożowego wspomaganej mikrofalami i ultradźwiękami, które wpłyną na redukcję/koncentrację środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym, uwzględniające temperaturę i czas.
- III czynnik badawczy:** Właściwości fizyko-chemiczne substancji czynnych (np. temperatura rozkładu, mechanizm działania itp.) środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym, które wpłyną na redukcję/koncentrację ich stężeń.

Walidacja metody

Materiał do badań stanowiły próbki trzech gatunków zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary).

Walidację opracowanej metody przeprowadzono w oparciu o przewodnik SANTE/12682/2019 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. 2,000 mg/kg. W tym celu użyto 10 g zhomogenizowanej próbki zbóż, wzbogacono substancjami czynnymi (12 s.cz.) z grupy fungicydów (6 s.cz.), insektycydów (5 s.cz.), herbicydów (1 s.cz.) i postępowano wg niżej opisanej metody analitycznej.

Odzyski dla większości analizowanych pestycydów mieściły się w zakresie 70-112%. Precyzja obliczona, jako względne odchylenie standardowe (RSD) wynosiła poniżej 20%. Efekt matrycowy nie wpływał istotnie na tłumienie lub wzmocnienie sygnału. LOQ wyznaczono na poziomie równym 0,005 mg/kg. Rozszerzoną niepewność pomiaru wyniosła od 7% do 18% (Tabela 3).

Tabela 3 Parametry walidacyjne dla 12 s.cz. w próbkach zbóż.

Substancja czynna	Pszenica jara			Żyto ozime			Jęczmień jary		
	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %
azoksystrobina	98 (8)	5	15	96 (5)	7	12	89 (7)	9	14
beta-cyflutryna	81 (4)	-7	12	86 (5)	-11	10	78 (8)	-9	12
cypermetryna	86 (5)	-5	12	78 (8)	-6	9	75 (7)	-7	7
deltametryna	75 (8)	-9	13	73 (7)	-7	12	70 (6)	-11	14
difenokonazol	88 (7)	6	9	92 (7)	4	11	86 (9)	10	8
imidachlopyryd	99 (4)	6	10	102 (3)	9	12	93 (7)	7	7
pirymifos metylowy	76 (11)	11	16	79 (10)	11	14	71 (13)	17	18
prochloraz	103 (7)	-9	8	105 (5)	-5	12	112 (7)	-11	12
prosulfokarb	98 (10)	-5	9	92 (11)	-7	14	102 (9)	-4	17
tebukonazol	82 (7)	10	12	86 (5)	12	18	78 (8)	13	15
tetrakonazol	76 (4)	11	13	79 (7)	8	12	82 (6)	10	13
tiofanat metylowy	86 (3)	-3	14	92 (6)	-1	17	93 (4)	6	14

R – odzysk (z ang. *recovery*)

RDS – względne odchylenie standardowe (z ang. *relative standard deviation*)

ME – efekt matrycy (z ang. *matrix effect*)

U- niepewność (z ang. *uncertainty*)

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*) w pełni opisaną w naszej wcześniejszej opublikowanej

pracy (Łozowicka i in. 2014).

Szczegółowy opis metody:

Zhomogenizowaną próbkę zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary, 10 g) umieszczono w probówce polipropylenowej o pojemności 50 ml i dodano 10 ml wody destylowanej, po czym wytrząsano 1 minutę i pozostawiono na 5 minut. Ekstrakcję prowadzono 10 ml acetonitrylu. Następnie do probówki z próbką dodano mieszaninę soli buforującej (4 g bezwodnego siarczanu magnezu, 1 g chlorku sodu, 1 g uwodnionego cytrynianu trisodu oraz 0,5 g uwodnionego wodorocytrynianu disodu). Probówkę wytrząsano jedną minutę, po czym wirowano przez 5 minut przy 4500 obr./min. Ekstrakt acetonitrylowy umieszczono na 30 minut w zamrażalniku w temperaturze -60°C. Następnie oczyszczono go techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (d-SPE - *dispersive solid phase extraction*) z wykorzystaniem soli i adsorbentów, tj. 25mg PSA, 25mg C18, 150mg MgSO₄. Całość ponownie wytrząsano i odwirowano przez 10 minut przy 4500 obr./min. 1ml supernatantu przeniesiono do fiolki przeznaczonej do analizy instrumentalnej. Analizę jakościową i ilościową przeprowadzono przy pomocy chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC/MS/MS). Warunki chromatograficzne zestawiono w **Tabeli 4**.

Tabela 4 Warunki chromatograficzne analizy instrumentalnej.

Chromatograf LC-MS/MS	Eksigent Ultra LC-100 MS/MS 6500 QTRAP
Detektor	Temperatura źródła jonów: 400°C Sposób jonizacji: elektrozpylanie (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	KINETEX (Phenomenex) C18 2,6 µm, 2,1 x 100 mm
	Faza ruchoma
	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)	12

W wyniku przeprowadzonych badań analitycznych określone będą początkowe i końcowe poziomy stężenia środków ochrony roślin. Na podstawie tych danych możliwe będzie określenie wpływu 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 Commission's Proficiency Test on Pesticide Residues in Cereals and Feeding Stuff). W tym roku LBBZP w Białymstoku uczestniczyło w badaniu biegłości zorganizowanym przez Technical University of Denmark, National Food Institute (Dania), gdzie matrycą było żyto (EURL-CF13) uzyskując pozytywne wyniki zgodnie z **Tabelą 5**.

Tabela 5 Wyniki badania biegłości - matryca żyto (EURL-CF13).

Substancja czynna	Oczekiwany rezultat [mg/kg]	Rezultat Laboratorium [mg/kg]	z-score
ametokradyna	0,054	0,055	0,1
azoksystrobina	0,072	0,082	0,6
biksafen	0,063	0,079	0,9
boskalid	0,334	0,389	0,7
karbendazym	0,085	0,075	-0,5
chlorantraniprol	0,069	0,081	0,9
epoksykonazol	0,143	0,176	0,9
etoksazol	0,037	0,041	0,5
fenpropidyn	0,286	0,350	0,9
fluopirym	0,264	0,292	0,7
metrafenon	0,030	0,035	0,7
prosulfokarb	0,042	0,044	0,2
protiokonazol destio	0,119	0,124	0,2
pyraklostrobina	0,081	0,095	0,7
tebukonazol	0,071	0,075	0,2

Współczynnik przetwarzania

Współczynnik przetwarzania (ang. *Processing Factor*) wyznaczono dla każdej kombinacji substancja czynna/produkt/proces, na podstawie ilorazu stężeń pozostałości środków ochrony roślin w zbożach 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 12 (Statsoft, Polska).

WYNIKI BADAŃ

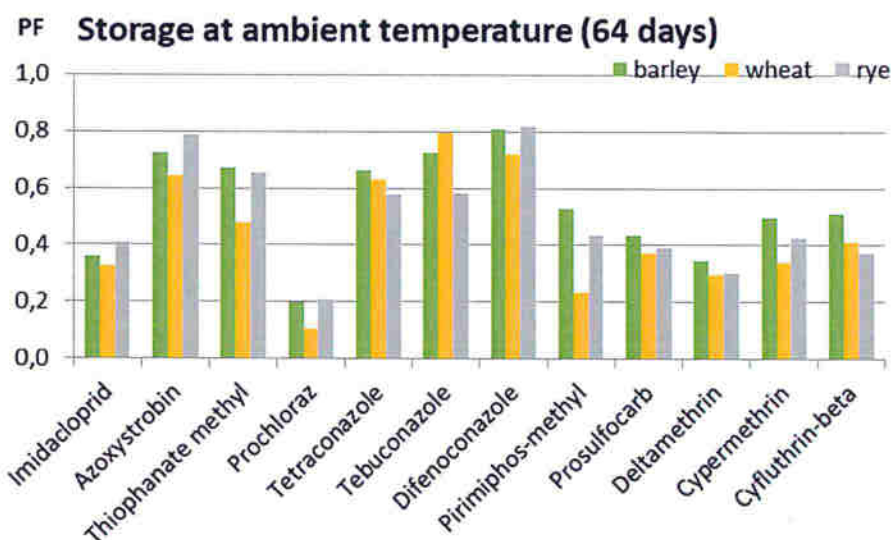
Ocenę wpływu procesów technologicznych dokonano na modelowych trzech odmianach zbóż (pszenica jara/żyto ozime/jęczmień jary). Badaniami objęto 12 substancji czynnych (6 fungicydów, 5 insektycydów, 1 herbicyd), zróżnicowanych pod kątem sposobu działania i właściwości fizykochemicznych, obecnych w środkach ochrony roślin dopuszczonych i niedopuszczonych do ochrony zbóż.

Oznaczone stężenia początkowe w zbożach (przed rozpoczęciem procesu technologicznego) i końcowe (po zakończeniu procesu technologicznego) wykorzystano do obliczenia współczynników przetwarzania (PF). Procesy technologiczne przeprowadzono w szerokim zakresie temperaturowym (od 17°C; mycie zimną wodą do 180°C, pieczenie) i kroku czasowym.

Proces technologiczny - Przechowywanie (Proces 1)

- Proces technologiczny przechowywanie (**w temperaturze 24-26°C, 64 dni**) spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 18% do 83%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla prochlorazu/pszenica (83% redukcji), a najniższą w przypadku difenokonazolu/żyto (18% redukcji) (**Rys. 3**).
- Na skutek przeprowadzenia procesu przechowywania wartości **PF <1** uzyskano dla wszystkich związków.

- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu przechowywania mieściły się w zakresie **PF=0,17** (prochloraz/jęczmień/64 dzień) do **PF=0,82** (difenokonazol/żyto/64 dzień).
- W jęczmieniu pozostałości fungicydów obniżyły się od 19% (difenokonazol) do 34% (tetraokonazol). Wyjątek stanowił prochloraz, w przypadku którego stężenie zmniejszyło się do 80%. Pozostałości insektycydów obniżyły się od 47% (pirymifos metylowy) do 64% (imidachlopryd).
- W pszenicy uzyskano redukcję od 24% (difenokonazol) do 38% (tetraokonazol) dla fungicydów (za wyjątkiem prochlorazu – 83%), od 51% (pirymifos metylowy) do 63% (deltametryna) dla insektycydów.
- W życie pozostałości fungicydów obniżyły się od 18% (difenokonazol) do 42% (tetraokonazol/tebukonazol). Wyjątek stanowił prochloraz, w przypadku którego stężenie zmniejszyło się do 79%. Pozostałości insektycydów obniżyły się od 56% (pirymifos metylowy) do 70% (deltametryna).
- Pozostałości herbicydu prosulfokarb obniżyły się od 56% (pszenica) do 61% (żyto).

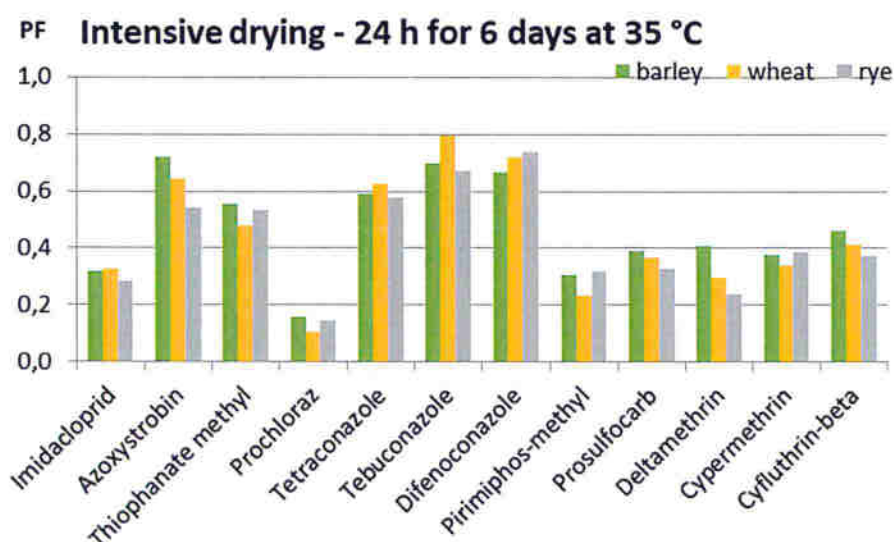


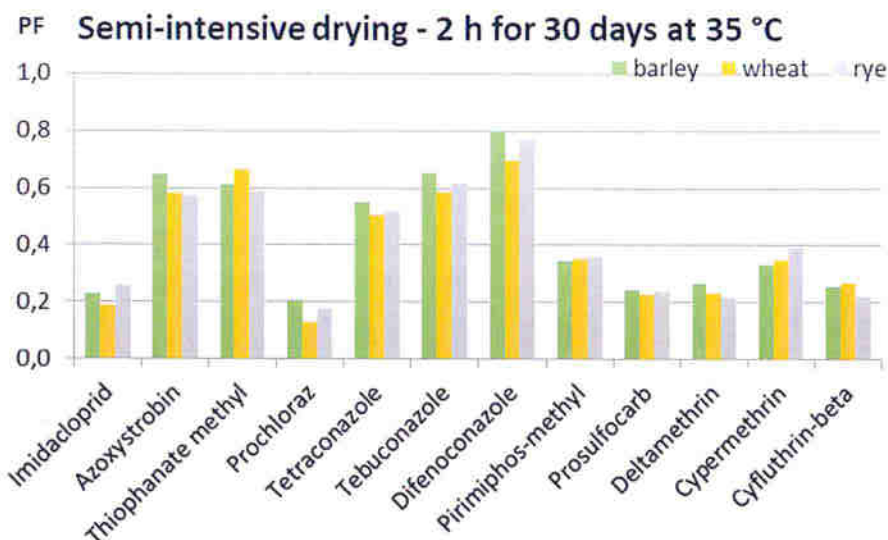
Rysunek 3. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie przechowywania.

Proces technologiczny - Suszenie (Proces 2)

- Proces technologiczny suszenie (**w temperaturze 35°C, przez 5 dni - suszenie intensywne; po 2 godziny dziennie przez 30 dni - suszenie pół-intensywne**) spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 20% do 89%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla prochlorazu/pszenica (89% redukcji), a najniższą w przypadku difenokonazolu/jęczmień i tebukonazolu/pszenica (20% redukcji) (**Rys. 4**).

- Na skutek przeprowadzenia procesu suszenia wartości **PF <1** uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu przechowywania mieściły się w zakresie **PF=0,11** (prochloraz/pszenica/6 dzień/suszenie intensywne) do **PF=0,80** (difenokonazol/jęczmień/30 dzień/suszenie pół-intensywne i tebukonazol/pszenica/6 dzień/suszenie intensywne).
- W jęczmieniu pozostałości fungicydów obniżyły się od 20% (azoksystrobina/suszenie pół-intensywne) do 45% (tetraconazol/suszenie pół-intensywne). Wyjątek stanowił prochloraz, w przypadku którego stężenie przy suszeniu intensywnym zboża zmniejszyło się do 84%. Pozostałości insektycydów obniżyły się od 54% (beta-cyflutryna/suszenie intensywne) do 77% (imidachlopryd/suszenie pół-intensywne).
- W pszenicy uzyskano redukcję od 20% (tebukonazol/suszenie intensywne) do 52% (tiofanat metylu/suszenie intensywne) dla fungicydów (za wyjątkiem prochlorazu – 89%), od 59% (beta-cyflutryna/suszenie intensywne) do 77% (pirymifos metylowy/suszenie intensywne) dla insektycydów.
- W życie pozostałości fungicydów obniżyły się od 26% (difenokonazol/suszenie pół-intensywne) do 48% (tetraconazol/suszenie pół-intensywne). Wyjątek stanowił prochloraz, w przypadku którego stężenie przy suszeniu intensywnym zmniejszyło się do 86%. Pozostałości insektycydów obniżyły się od 61% (cypermetryna/suszenie intensywne) do 78% (deltametryna/suszenie pół-intensywne).
- Pozostałości herbicydu prosulfokarb obniżyły się od 61% (jęczmień) do 67% (żyto) przy suszeniu intensywnym i od 76% (jęczmień/żyto) do 77% (pszenica) przy suszeniu pół-intensywnym.

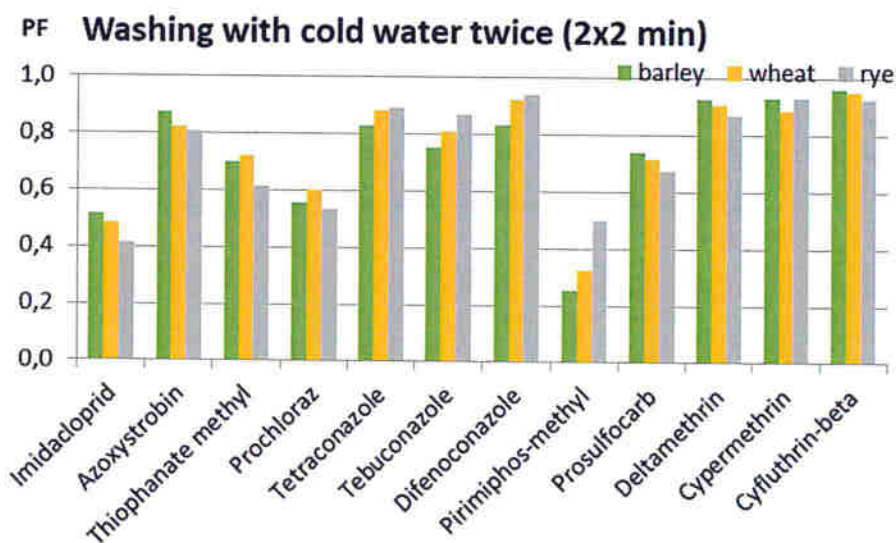
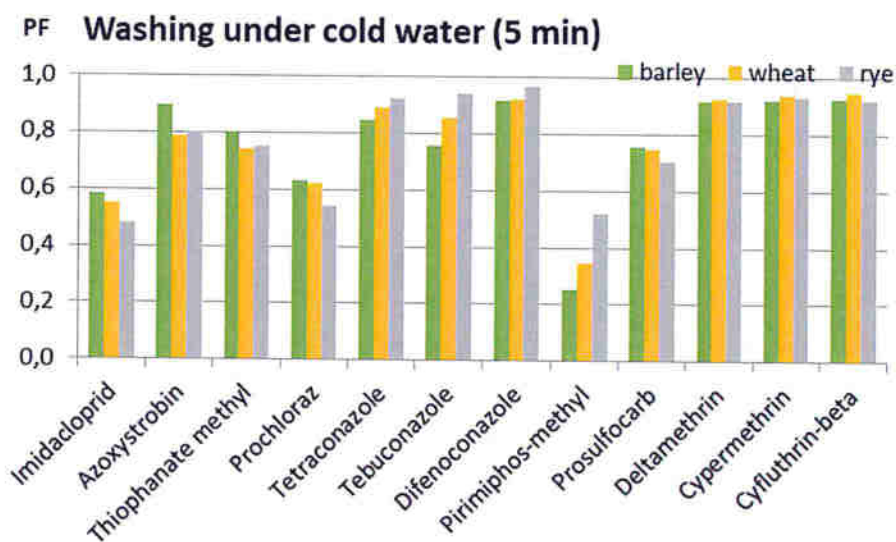
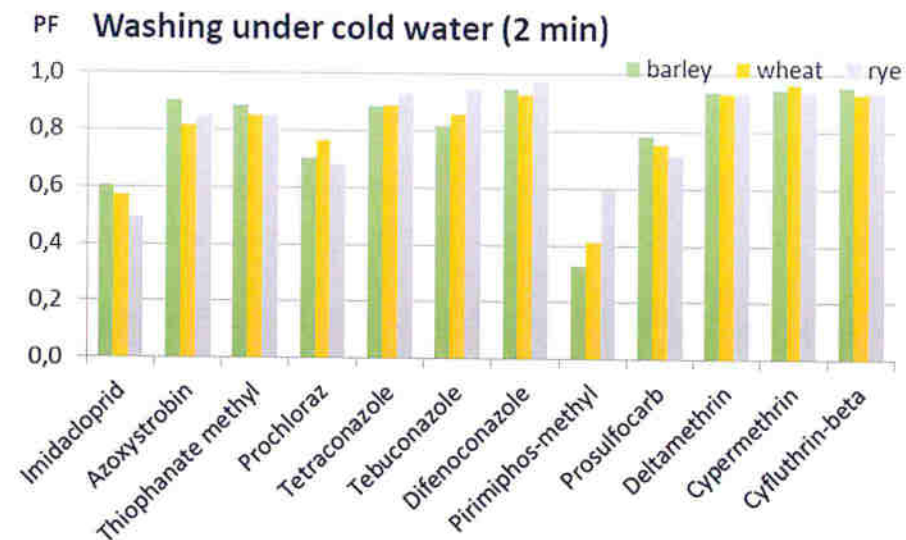




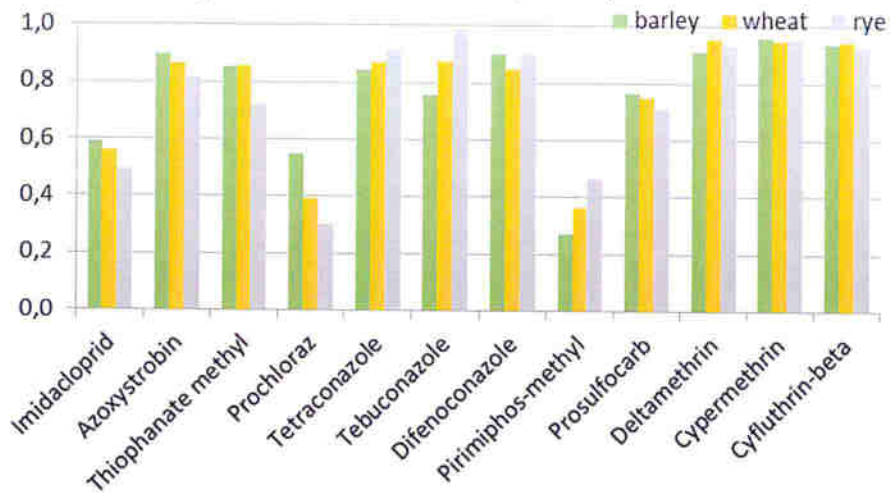
Rysunek 4. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie suszenia.

Proces technologiczny - Mycie (Proces 3)

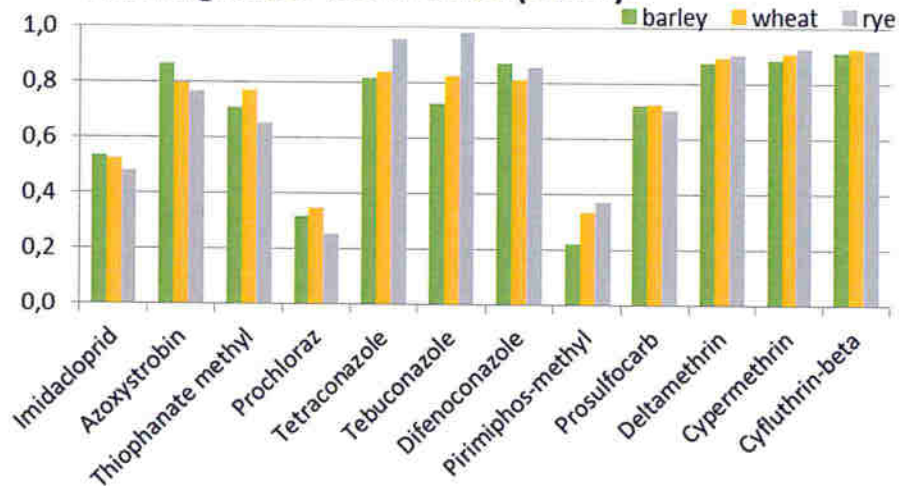
- Proces technologiczny mycie (w temperaturze 17-43°C, przez 2-5 min.) spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 2% do 78%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla pirymifosu metylowego/jęczmienia/mycia ciepłą wodą przez 5 min (78% redukcji), a najniższą w przypadku tebukonazolu/żyta/ mycia ciepłą wodą przez 2 min (2% redukcji) (Rys. 5).
- Na skutek przeprowadzenia procesu suszenia wartości $PF < 1$ uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu mycia mieściły się w zakresie $PF=0,22$ (pirymifos metylowy/jęczmień/mycie ciepłą wodą przez 5 min) do $PF=0,98$ (tebukonazol/żyto/mycia ciepłą wodą przez 2 min).
- Mycie w zróżnicowanym stopniu oddziaływało na stężenie pozostałości poszczególnych pestycydów. Zaobserwowano efektywniejsze usuwanie pozostałości fungicydów niż insektycydów. Pozostałości fungicydów obniżyły się od 2% (tebukonazol/żyto/mycia ciepłą wodą przez 2 min) do 75% (prochloraz/żyto/ mycia ciepłą wodą przez 5 min). Najniższy spadek pozostałości badanych związków zaobserwowano dla grupy pyretroidów (redukcja związków jedynie do 26% przy wszystkich wariantach mycia). Mycie obniżyło poziom pozostałości herbicydu prosulfokarb jedynie do 30%.



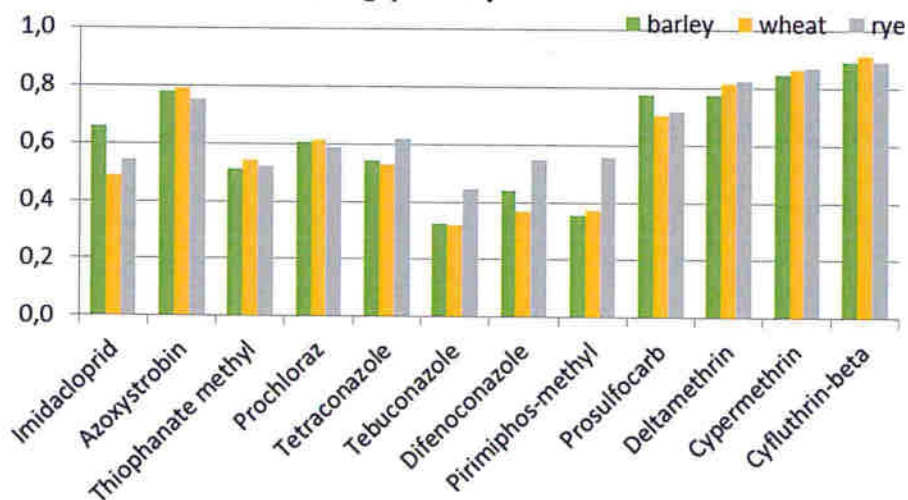
PF Washing under warm water (2 min)

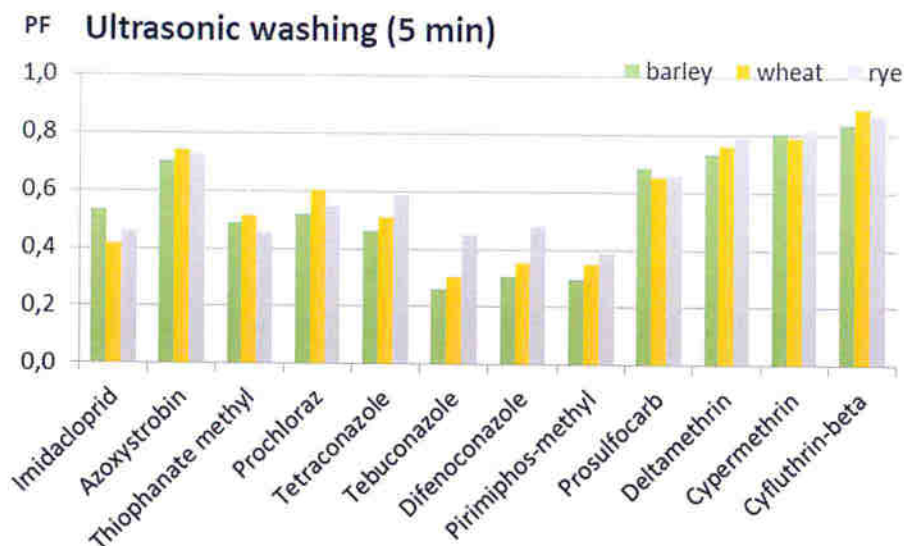


PF Washing under warm water (5 min)



PF Ultrasonic washing (2 min)

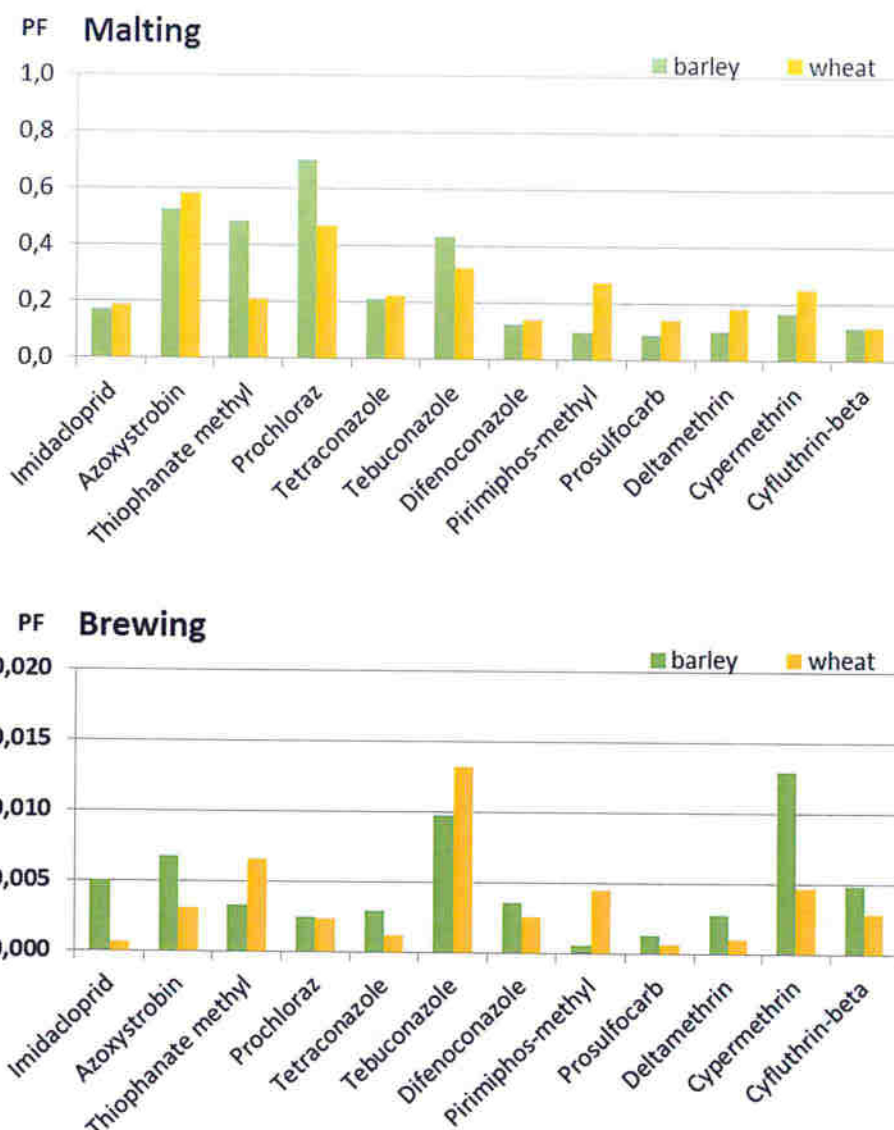




Rysunek 5. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie mycia.

Proces technologiczny – Przygotowanie piwa (Proces 4)

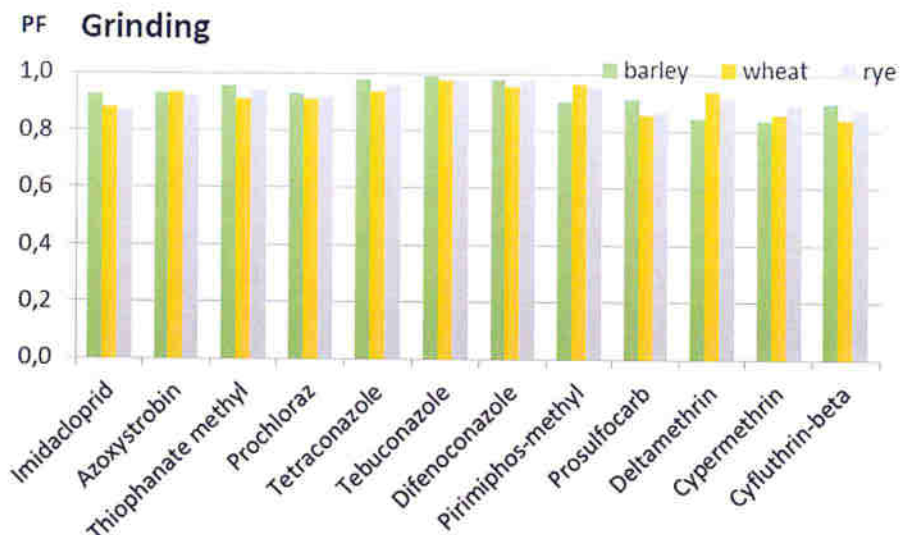
- Proces technologiczny przygotowanie piwa (w temperaturze 14-22°C, przez 28 dni) spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 30% do 100%. Całkowitą (100%) redukcję pozostałości otrzymano dla 10 związków: azoksystrobiny, beta-cyflutryny, deltametryny, difenokonazolu, pirymifosu metylowego, prochlorazu, prosulfokarbu, tebukonazolu, tetrakonazolu, tiofanatu metylowego w przypadku piwa z pszenicy i dla 8 związków: cypermetryny, deltametryny, difenokonazolu, pirymifosu metylowego, prochlorazu, prosulfokarbu, tebukonazolu, tiofanatu metylowego w przypadku jęczmienia. Najniższą redukcję w przypadku deltametryny/jęczmienia/słodowania (30% redukcji) (Rys. 6).
- Na skutek przeprowadzenia procesu suszenia wartości $PF < 1$ uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu przechowywania mieściły się w zakresie $PF=0,01$ do $PF=0,70$.
- Proces przygotowania piwa spowodował efektywne usuwanie pozostałości wszystkich grup pestycydów.



Rysunek 6. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie przygotowania piwa.

Proces technologiczny – Mielenie (Proces 5)

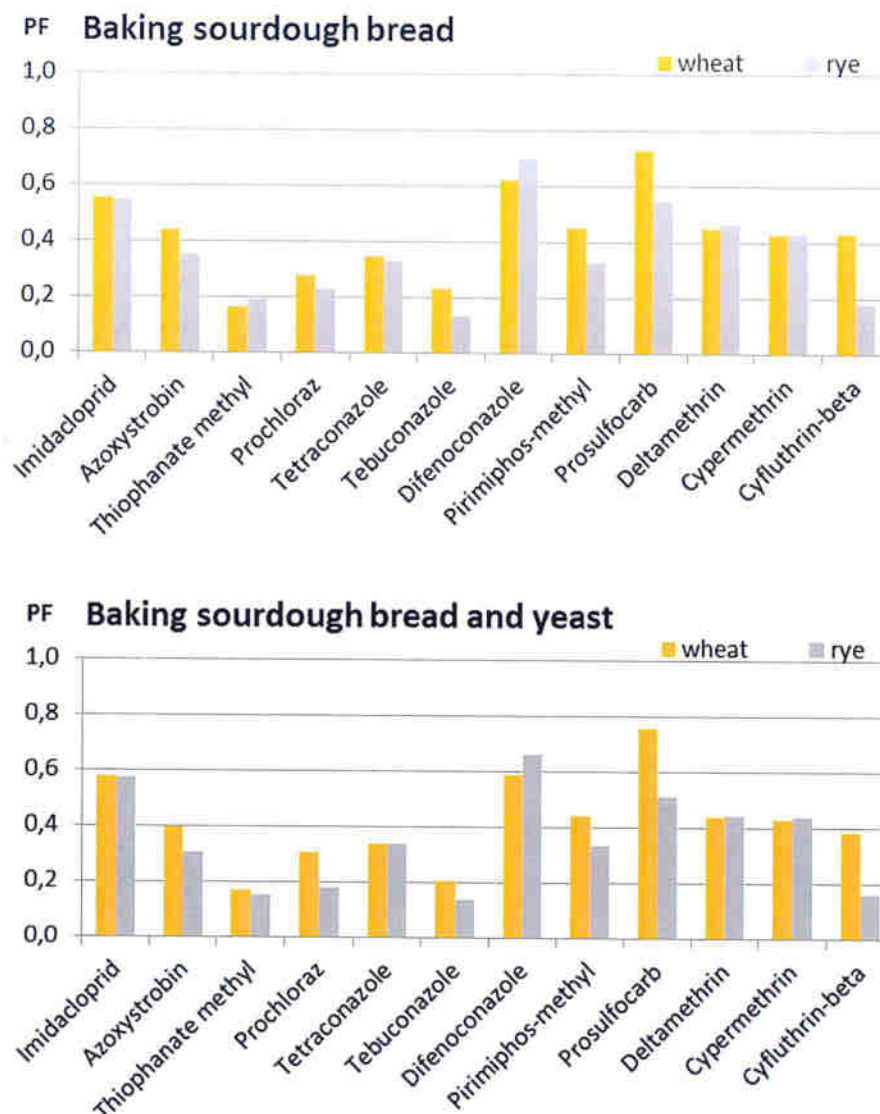
- Proces technologiczny mielenie spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 1% do 16%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla cypermetryny/jęczmienia (16% redukcji), a najniższą w przypadku tebukonazolu/jęczmienia (1% redukcji) (**Rys. 7**).
- Na skutek przeprowadzenia procesu suszenia wartości **PF <1** uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu przechowywania mieściły się w zakresie **PF=0,84** (cypermetryna/jęczmień) do **PF=0,99** (tebukonazol/jęczmień).



Rysunek 7. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie mielenia.

Proces technologiczny – Pieczenie (Proces 6)

- Proces technologiczny pieczenie (w temperaturze 180°C, przez 1,5 godz.) spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 24% do 87%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla imidachloprydu/pszenicy (87% redukcji), a najniższą w przypadku prosulfokarbu/pszenicy (24% redukcji) (Rys. 8).
- Na skutek przeprowadzenia procesu przechowywania wartości $PF < 1$ uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu pieczenia mieściły się w zakresie $PF=0,13$ (imidachlopryd/żyto) do $PF=0,76$ (prosulfokarb/pszenica).
- W chlebie pszenicznym uzyskano redukcję od 42% (azoksystrobina) do 62% (tiofanat metylowy) dla fungicydów, od 30% (pirymifos metylowy) do 84% (cypermetryna) dla insektycydów. W przypadku pszenicznego chleba z dodatkiem drożdży pozostałości herbicydu prosulfokarbu obniżyły się tylko o 24%.
- W chlebie żytnim pozostałości fungicydów obniżyły się od 42% (azoksystrobina) do 84% (tiofanat metylowy). Pozostałości insektycydów obniżyły się od 65% (beta-cyflutryna) do 85% (cypermetryna). Pozostałości herbicydu prosulfokarbu w chlebie z dodatkiem drożdży obniżyły się o 49%, w porównaniu do chleba za samym zakwasie – 45%.



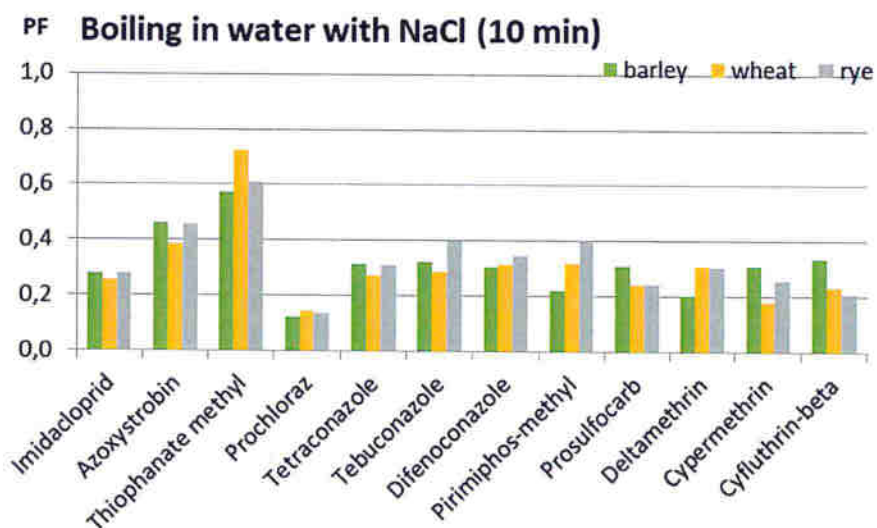
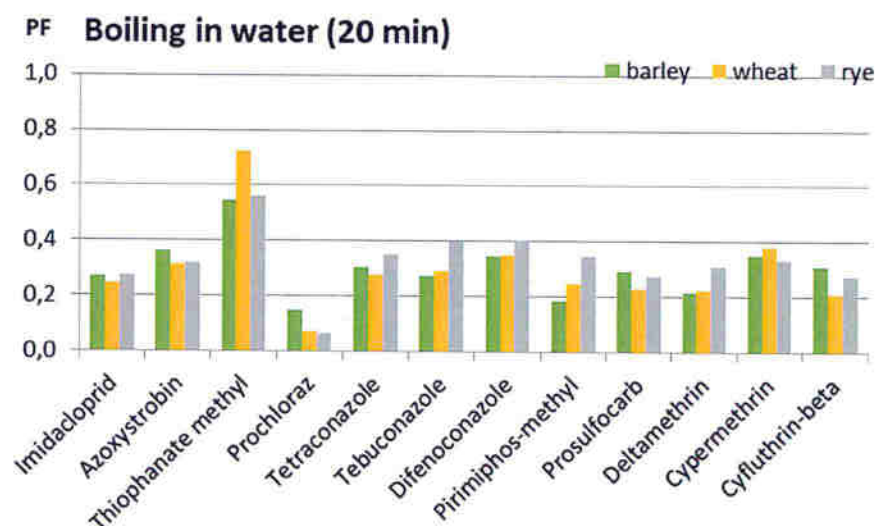
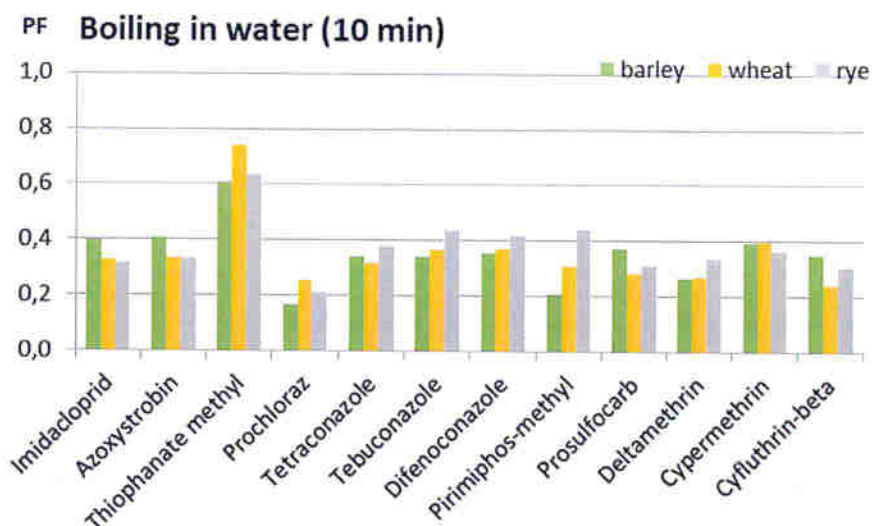
Rysunek 8. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie pieczenia.

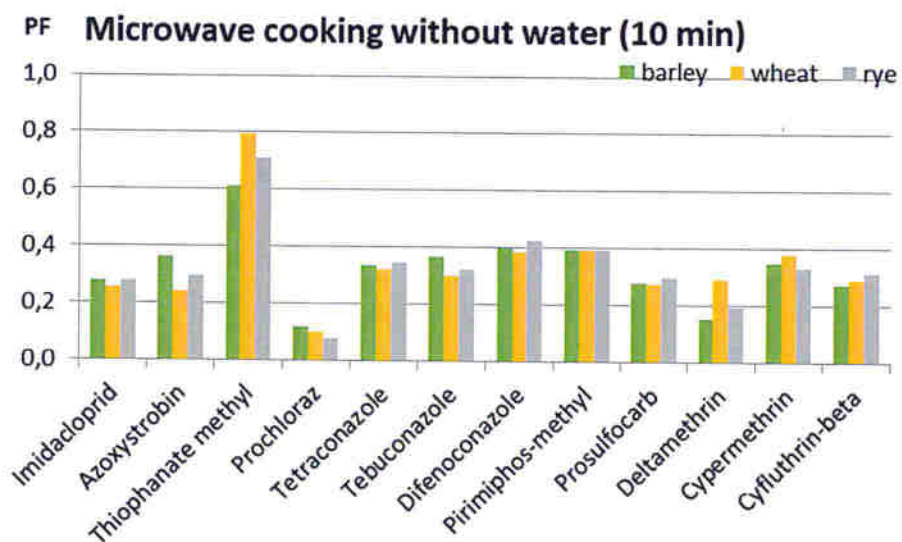
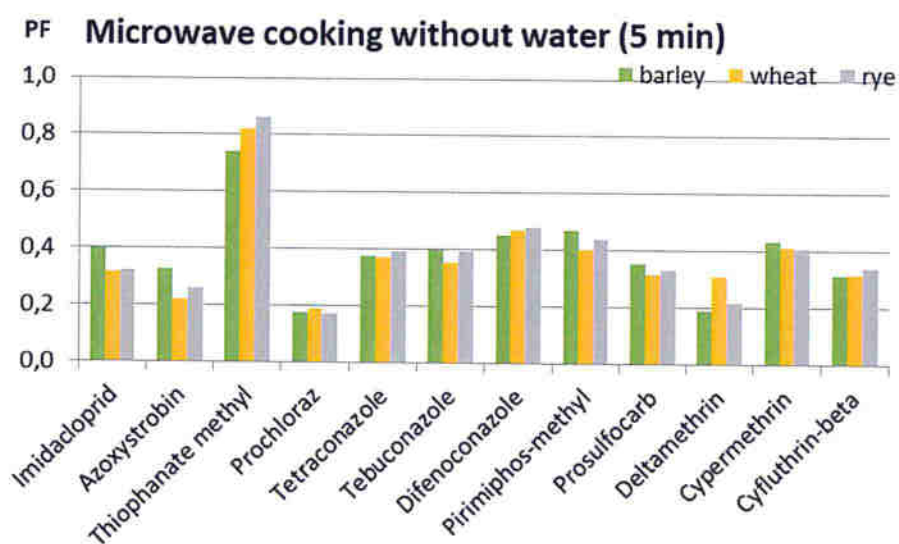
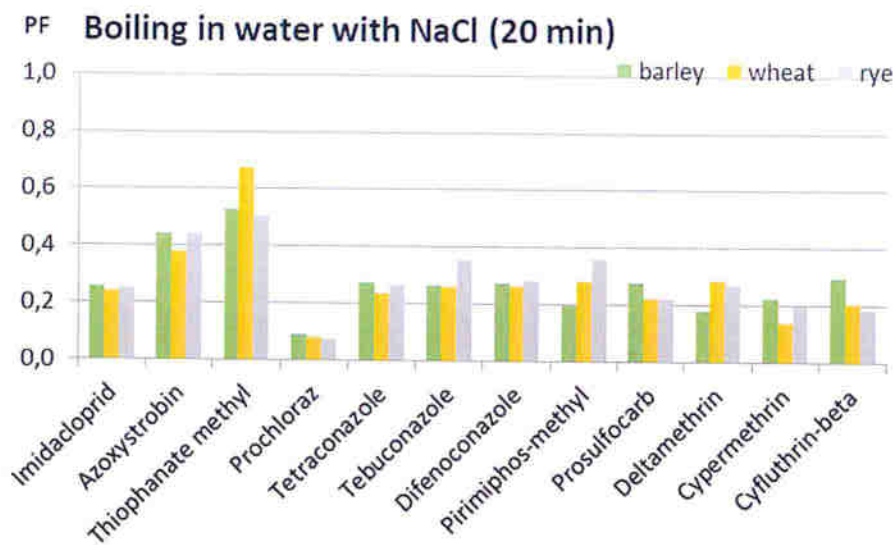
Proces technologiczny – Gotowanie (Proces 7)

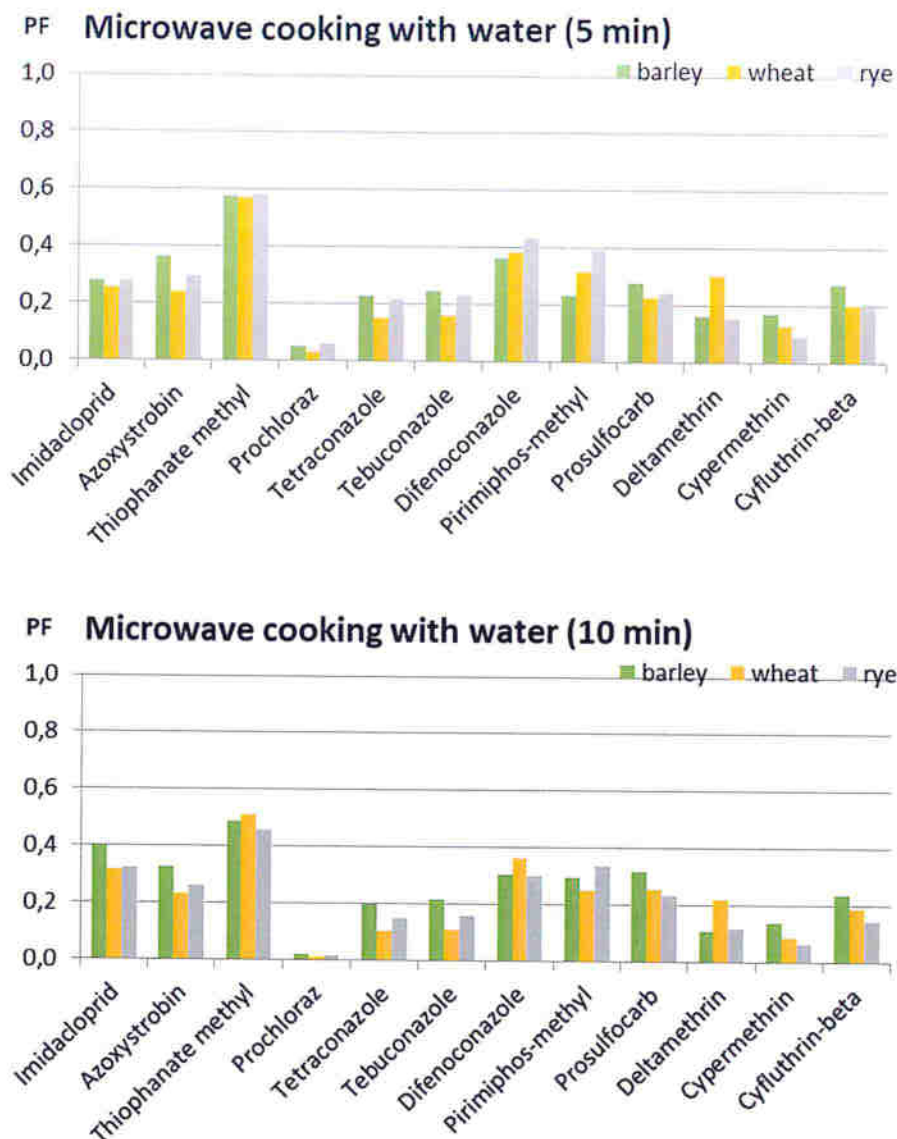
- Proces technologiczny gotowanie spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 14% do 99%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla prochlorazu/pszenicy/gotowania na mokro w kuchence mikrofalowej przez 10 min (99% redukcji), a najniższą w przypadku tiofanatu metylowego/żyta/gotowania na sucho w kuchence mikrofalowej przez 5 min (14% redukcji) (Rys. 9).
- Na skutek przeprowadzenia procesu gotowania wartości $PF < 1$ uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu gotowania mieściły się w zakresie $PF=0,01$ (prochloraz/pszenica/gotowanie na mokro w kuchence mikrofalowej przez 10

min) do **PF=0,86** (tiofanat metylowy/żyto/gotowanie na sucho w kuchence mikrofalowej przez 5 min).

- Proces gotowania spowodował na podobnym poziomie usuwanie pozostałości wszystkich grup pestycydów.





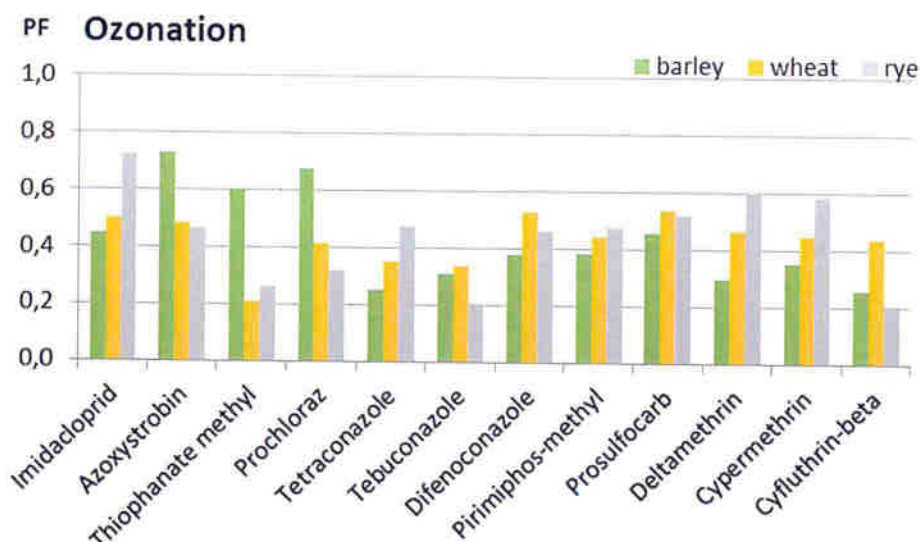


Rysunek 9. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie gotowania.

Proces technologiczny – Ozonowanie (Proces 8)

- Proces technologiczny ozonowanie spowodował zmniejszenie stężenia badanych związków od 27% do 79%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla cypermetryny/pszenicy, imidachlopyrydu/żyta i tiofanatu metylowego/żyta (79% redukcji), a najniższą w przypadku beta-cyflutryny/jęczmienia (27% redukcji) (**Rys. 10**).
- Na skutek przeprowadzenia procesu gotowania wartości **PF <1** uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla procesu ozonowania mieściły się w zakresie **PF=0,21** (cypermetryna/pszenica, imidachlopyryd/żyto i tiofanat metylowy/żyto) do **PF=0,73** (beta-cyflutryna/jęczmień).

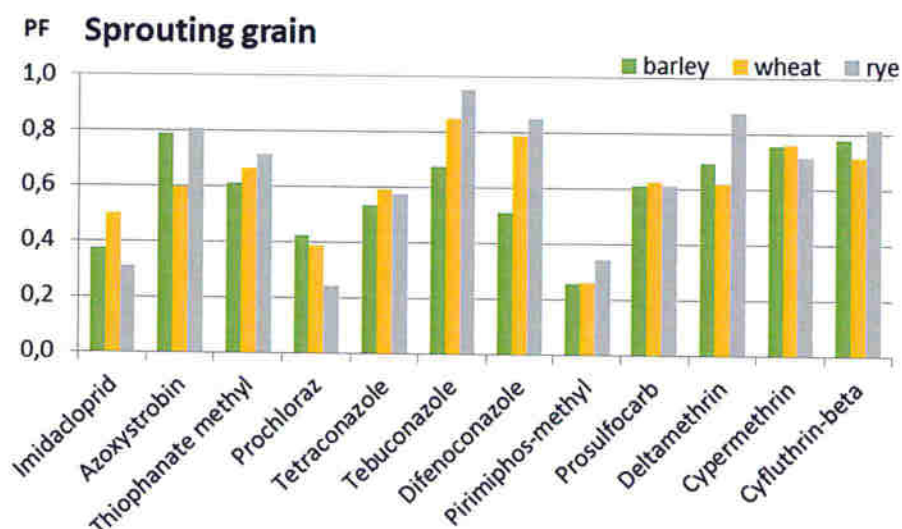
- Proces ozonowania spowodował na trochę wyższym poziomie usuwanie pozostałości fungicydów niż insektycydów.



Rysunek 10. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie ozonowania.

Proces technologiczny – Kiełkowanie ziarna (Proces 9)

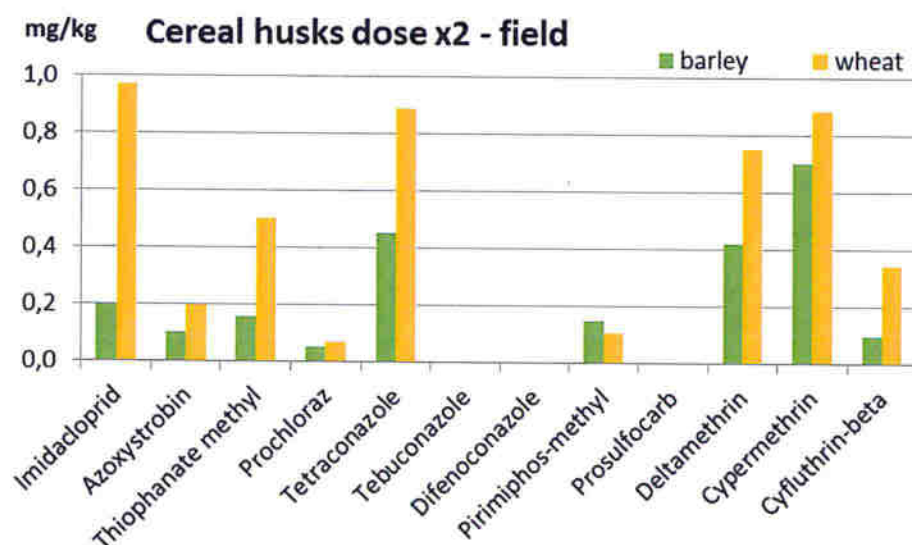
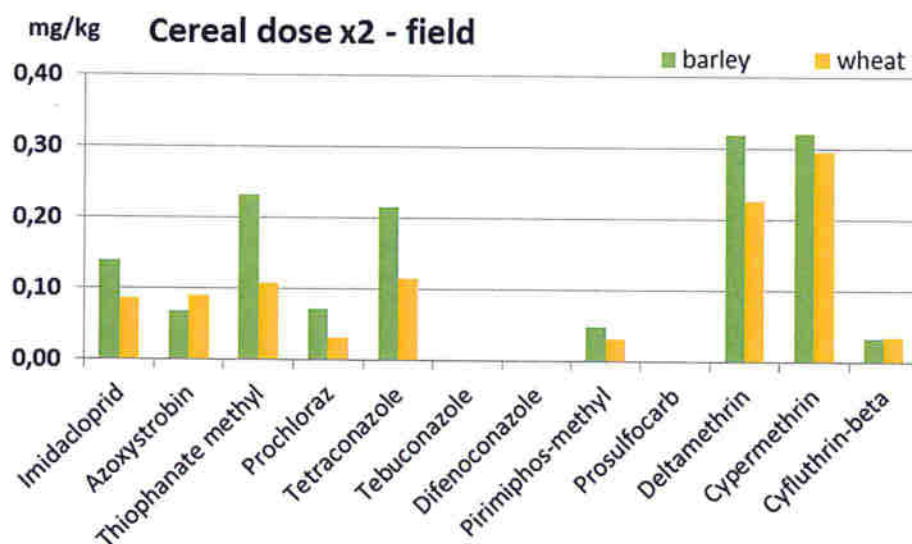
- Kiełkowanie ziarna spowodowało zmniejszenie stężenia badanych związków od 55% do 90%. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla prochlorazu/żyta (90% redukcji), a najniższą w przypadku tebukonazolu/żyta (55% redukcji) (**Rys. 11**).
- Na skutek kiełkowania ziarna wartości **PF < 1** uzyskano dla wszystkich związków.
- Wartości współczynników przetwarzania dla kiełkowania ziarna mieściły się w zakresie **PF=0,24** (prochloraz/żyto) do **PF=0,95** (tebukonazol/żyto).

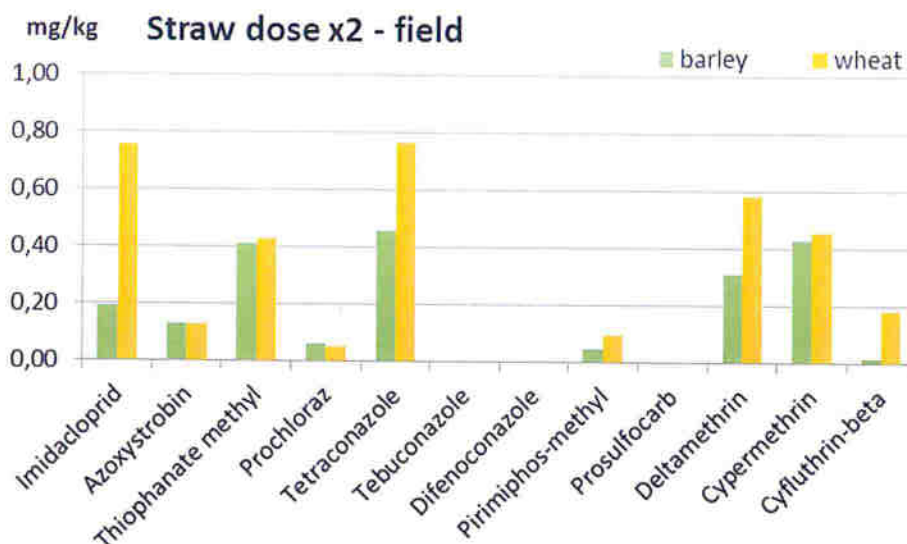


Rysunek 11. Współczynniki przetwarzania otrzymane dla badanych związków w procesie kiełkowania ziarna.

Zawartość pozostałości ś.o.r. w formie oplewionej i nieoplewionej

- Zaobserwowano zróżnicowane stężenia związków w zależności od badanych zbóż i ich form.
- W ziarnach zbóż stężenia oznaczanych fungicydów występowały na podobnym poziomie w pszenicy i jęczmieniu. W przypadku insektycydów cypermetryny i deltametryny znacznie więcej było w ziarnie jęczmienia, natomiast beta-cyflutryny w ziarnie pszenicy.
- W plewach pszenicy stężenia badanych związków były 2-krotnie wyższe niż w plewach jęczmienia. Podobną sytuację w przypadku niektórych związków zaobserwowano w słomie.
- Imidachlopryd, pirymifos metylowy i prosulfokarb nie oznaczono w żadnej z form.

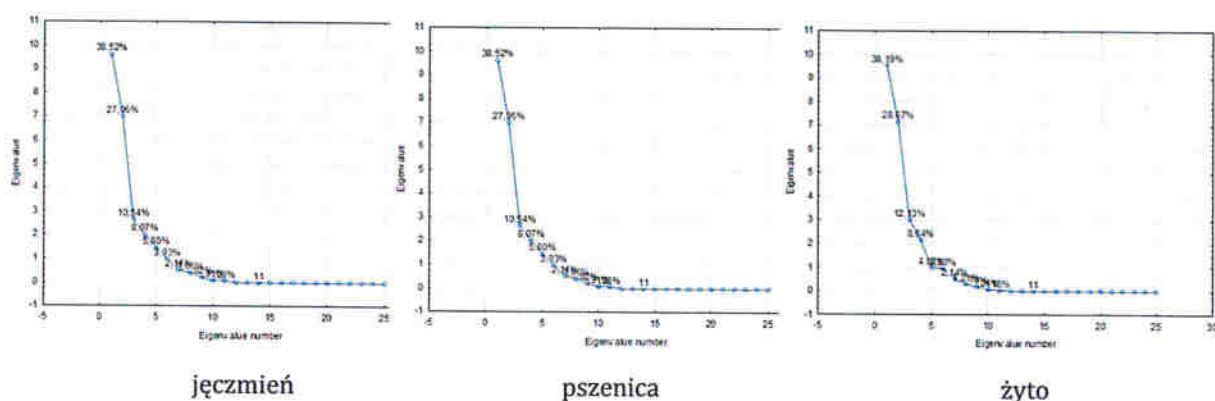




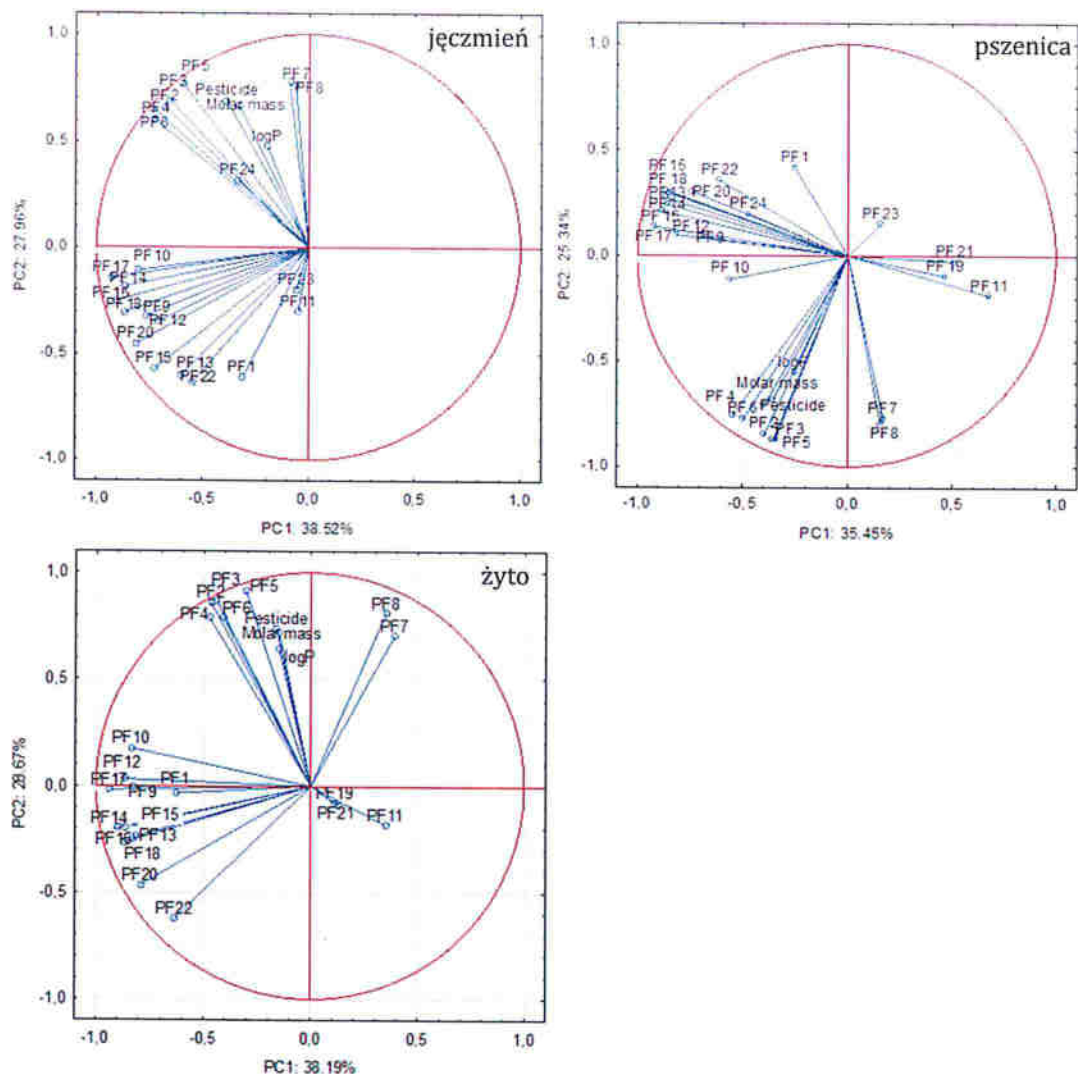
Rysunek 12. Stężenia otrzymane dla badanych związków - formy oplewione i nieoplewione ziarna.

Analiza korelacyjna

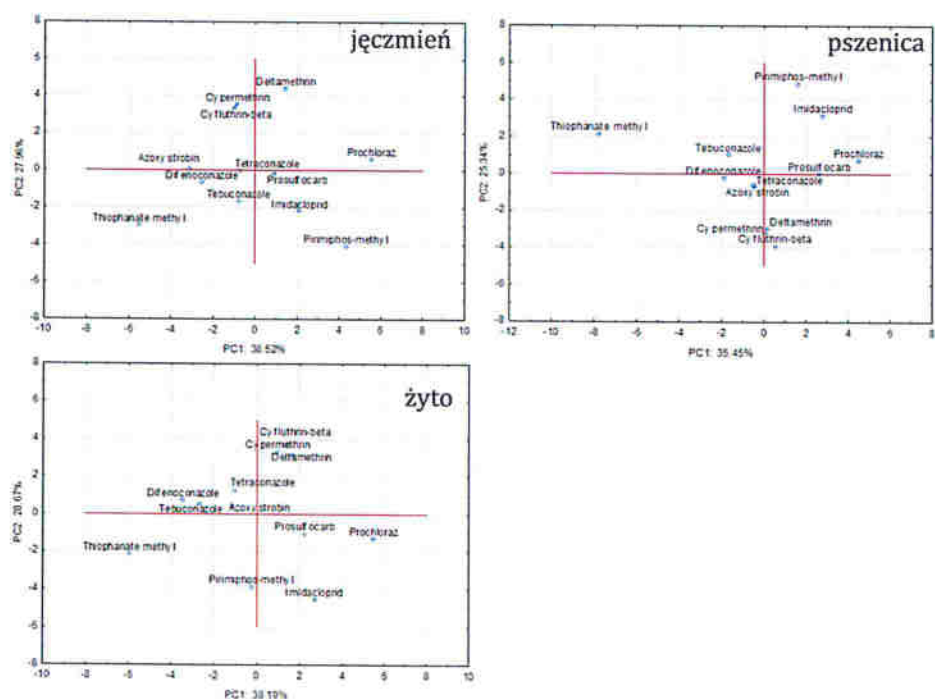
Wśród analizowanych składowych w poszczególnych gatunkach zbóż, rozpuszczalność w wodzie pestycydu ma największy wpływ na całkowitą zmienność od 35,45% (pszenica) do 38,52% (jęczmień), więc został wybrany jako główny czynnik w analizie statystycznej (**Rys. 13**). Analiza głównych składowych wyjaśnia od 60,79% (pszenica) do 66,86% (żyto) całkowitej zmienności (**Rys. 14**). Procesy technologiczne mają najmniejszy wpływ na zmniejszenia stężenia tiofanatu metylowego w badanych gatunkach zbóż, natomiast największy na zmniejszenie stężenia prochlorazu (**Rys. 15**). Szczegółowa wielowymiarowa analiza statystyczna zostanie przedstawiona w publikacjach naukowych, które zostaną opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach naukowych.



Rys. 13. Wykres osypiska przedstawiający wybór składowych do analizy statystycznej na podstawie ich zmienności.



Rys. 14. Analiza głównych składowych wpływu odmiany na stężenie substancji czynnych poddanych różnym procesom technologicznym.



Rys. 15. Wykres ładunków czynnikowych rozpuszczalności pestycydu w wodzie i współczynników przetwarzania.

PODSUMOWANIE

- Przedstawione badania oceny wpływu procesów technologicznych na zróżnicowane pestycydy w trzech gatunkach upraw w obszarze badań ekologicznych są badaniami innowacyjnymi.
- Do badań wybrano procesy technologiczne, w których użyto czynników: a) fizycznych (np.: temperatura, promieniowanie elektromagnetyczne), b) chemicznych (zastosowanie cząstek ozonu), c) biochemicznych (np.: słodowanie) d) biologicznych (kiełkowanie).
- Badaniami objęto 12 substancji czynnych środków ochrony roślin (6 fungicydów, 5 insektycydów, 1 herbicyd).
- W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym był wieloetapowy proces warzenia piwa. Proces ten w ostatnim etapie (produkcji piwa) obniżył stężenia pozostałości dwunastu substancji czynnych w zakresie 99-100%.
- W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najmniej efektywnym procesem było mielenie. Proces ten w niewielkim stopniu (1-16%) wpłynął na redukcję stężeń pestycydów.
- Efektywność usuwania pestycydów była skorelowana z właściwościami fizykochemicznymi substancji (rozpuszczalność i polarność).
- Spośród 6 fungicydów, tiofanat metylu był związkiem, w przypadku którego bardzo trudne było zafałszowanie wyników.
- Efekt nieznacznego zredukowania poziomów pozostałości obserwowano również dla fungicydów z grupy triazoli (difenokonazol, tetrakonazol i tebukonazol).
- Spośród 5 insektycydów, prochloraz był związkiem, w przypadku którego istnieje łatwa możliwość zafałszowania wyników.
- W trakcie badań obliczono około 1500 współczynników przetwarzania (Processing Factor – PF), których zastosowanie umożliwi bardziej miarodajną ocenę narażenia zdrowia konsumentów.
- Zastosowanie obróbki technologicznej na wybranych zbożach przyniosło efekty znaczącego zredukowania poziomu pozostałości większości badanych pestycydów ($PF < 1$).
- Odnotowano wpływ właściwości fizykochemicznych substancji czynnych środków ochrony roślin w procesach jednoetapowych podczas zastosowania medium wodnego i czynnika temperaturowego, natomiast analiza statystyczna nie wykazała prostych korelacji w procesach wieloetapowych, w których istotną rolę odgrywają procesy biochemiczne.

- Niniejsze badania dowodzą, iż zboża traktowane chemicznie, zawierające substancje czynne na określonych poziomach stężeń, poddane odpowiednim 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 ($\pm$ niepewność pomiaru).
- Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, iż istnieje możliwość zafałszowania produktu ekologicznego zawierającego pozostałości środków ochrony roślin poprzez przeprowadzenie procesów technologicznych.
- Niniejsze badania powinny być kontynuowane i rozszerzane o inne uprawy oraz kolejne procesy technologiczne, co również może mieć znaczenie w przypadku produkcji integrowanej.

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

15.11.2021r.

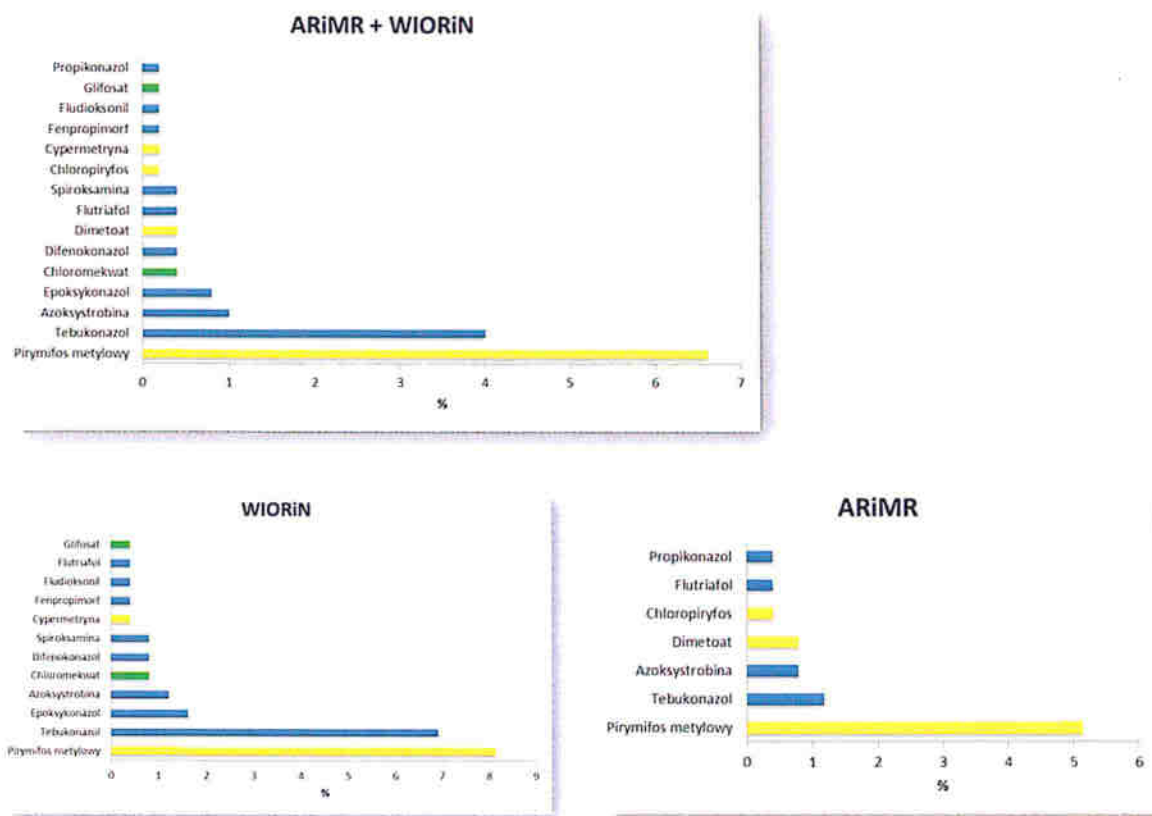
KIEROWNIK
Ferenowej Stacji Doświadczalnej
IORP IB w Białymostku
Bożena Łozowicka
prof. dr. hab. Bożena Łozowicka

Literatura

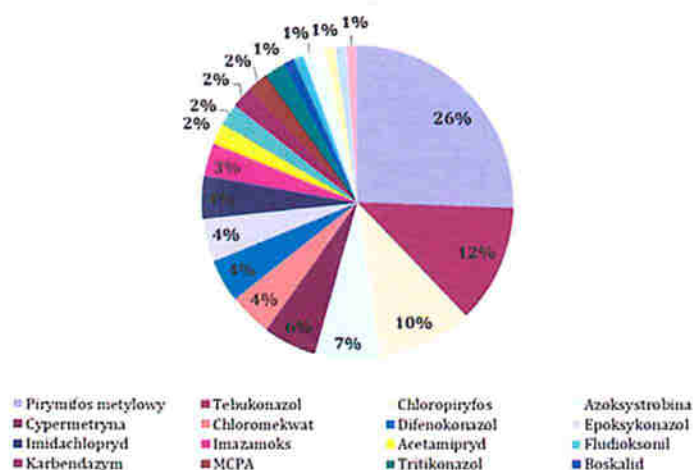
1. Alavanja M, Hoppin J and Kamel F. **2004**. Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. *Annu. Rev. Public Health*, 25: 155–97.
2. Arbogast R. T., Kendra P. E., Mankin R. W., McDonald R. C. **2002**. Insect infestation of a botanicals warehouse in north-central Florida. *J. Stored Prod. Res.* 38: 349–363.
3. 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 Management*, 24:203–95.
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* 103 (Sup.6): 7–12.
6. 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.
7. DAB-13. **2017**. Akredytacja Laboratoriów Badawczych wykonujących badania pozostałości środków ochrony roślin na potrzeby certyfikacji w rolnictwie ekologicznym. Wyd. 1, Warszawa, 27.06.2017 r.
8. FRAC. **2020**. Fungicide Resistance Action Committee. <https://www.frac.info/> (dostęp 21.12.2020).
9. Feskanich D., Ziegler R., Milhaud D., Giovannucci E., Speizer F., Willett W. 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.
10. 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: 890–896.
11. 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. *Sci. Tot. Environ.* 652, 1156–1167.
12. Jankowska M., Łozowicka B. **2021**. The processing factors of canning and pasteurization for the most frequently occurring fungicides and insecticides in apples and their application into dietary risk assessment. *Food Chemistry* 371, 131179.
13. Łozowicka B. **2010**. Studium nad pozostałościami środków ochrony roślin w płodach rolnych północno-wschodniej Polski, ISSN 1730-038X, 2010, 21, 172 ss, Poznań.
14. Łozowicka B., Miciński J., Zwierzchowski G., Kowalski I.M., Szafarek J. **2012**. Cereal grain and feed material containing residues of plant protection chemicals and their effects on human and animal health. *Pol. J. Environ. Stud.*, 21 (6): 181 - 190.
15. Łozowicka B., Kaczyński P., Paritova A., Sarsembayeva N., Kuzembekova G., Abzhaliyeva A., Alihan K. **2014**. Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risk associated with the exposures to detected pesticides. *Food Chem. Toxicol.*, 64: 238–248.
16. 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.
17. 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.
18. Obiedziński M.W., Korzycka-Iwanow M. **2005**. Zanieczyszczenia chemiczne żywności – krytyczne wyróżniki jakości i bezpieczeństwa żywności. *Przemysł Spożywczy*, 59 (2), 10–13.
19. Rodehutsord, M., Ruckert, C., Maurer, H.P., Schenkel, H., Schipprack, W., Knudsen, K.E.B., Schollenberger, M., Laux, M., Eklund, M., Siegert, W., Mosenthin, R. **2016**. Variation in chemical composition and physical characteristics of cereal grains from different genotypes. *Arch. Anim. Nutr.* 70, 87–107.
20. Rozporządzenie Rady (WE) nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych.
21. Shewry P.R., Hey S.J. **2015**. The contribution of wheat to human diet and health. *Food Energy Secur.* 4: 178–202.

Załączniki

Załącznik nr 1. Substancje czynne wykrywane w zbożach w ramach kontroli urzędowej w roku 2020 oraz w próbkach zbóż EKO w latach 2016 – 2020.



Rys. 1. Substancje czynne wykrywane w zbożach w ramach kontroli urzędowej w roku 2020.



Rys. 2. Substancje czynne wykrywane w próbkach zbóż EKO w roku 2016–2020.



ZBIÓR WYTYCZNYCH W FORMIE PRZEWODNIKA DLA PRODUCENTÓW

TYTUŁ PODZADANIA	Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin w zbożach i ich produktach przetworzonych
-------------------------	--

KIEROWNIK BADAWCZEGO	PROJEKTU	Prof. dr hab. Bożena Łozowicka
---------------------------------	-----------------	--------------------------------

Autorzy przewodnika	Prof. dr hab. Bożena Łozowicka dr hab. Piotr Kaczyński dr Izabela Hrynko mgr inż. Rafał Konecki mgr Piotr Iwaniuk mgr Marta Czerwińska
----------------------------	---

Źródło finansowania badań: Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi na podstawie decyzji MRiRW z dnia 12.04.2021 r., JPR.re.0275.2021

Spis treści

WSTĘP.....	3
WYKAZ SUBSTANCJI CZYNNYCH.....	4
WYKAZ PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH.....	4
SZCZEGÓŁOWY WYKAZ PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH WRAZ Z SYMBOLAMI PROCESÓW (skrótory stosowane na wykresach)	6
Efektywność usuwania difenokonazolu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	8
Efektywność usuwania tebukonazolu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	11
Efektywność usuwania tetrakonazolu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	13
Efektywność usuwania azoksystrobiny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	16
Efektywność usuwania tiofanatu metylu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	18
Efektywność usuwania prochlorazu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	21
Efektywność usuwania beta-cyflutryny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	23
Efektywność usuwania cypermetryny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	26
Efektywność usuwania deltametryny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	28
Efektywność usuwania imidachlopyrydu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	30
Efektywność usuwania pirymifosu metylu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	32
Efektywność usuwania prosulfokarbu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy	34
WNIOSKI.....	36
Załącznik 1. PRZYKŁADOWE ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN ZAWIERAJĄCE BADANĄ SUBSTANCJĘ CZYNNĄ.	37

WSTĘP

Naczelną zasadą ekologicznych upraw jest niestosowanie syntetycznych środków produkcji. Technologia tej produkcji wyklucza używanie sztucznych nawozów mineralnych oraz chemicznych środków ochrony roślin z wyjątkiem niektórych preparatów, takich jak środki miedziowe. Głównym celem produkcji ekologicznej (będącym jej ogromną zaletą) jest ochrona środowiska oraz produkcja zdrowej żywności.

Środki ochrony roślin powinny być наносzone tylko na obiekty będące celem zabiegu co w przypadku opryskiwania jest zadaniem trudnym do realizacji. Pewna część cieczy użytkowej przenoszona jest przez prądy powietrza poza opryskiwany obszar. Zjawisko to nosi nazwę znoszenia i w mniejszym lub większym stopniu zawsze towarzyszy zabiegom ochrony roślin z użyciem opryskiwaczy. Jego całkowita eliminacja w procesie opryskiwania jest praktycznie niemożliwa.

Znoszenie cieczy roboczej z pól konwencjonalnych jest pewnym zagrożeniem dla upraw ekologicznych i może prowadzić do zanieczyszczenia produktów. W przypadku niecelowego zanieczyszczenia produktów, niniejszy zbiór wytycznych w formie przewodnika dotyczy zachowania wybranych substancji czynnych środków ochrony roślin w próbkach zbóż poddanych 24 procesom technologicznym.

Dla każdej badanej substancji czynnej zaprezentowana jest ogólna informacja o uprawach, na które stosowane są środki ochrony roślin zawierające ją [www.minrol.gov.pl; na dzień 10.11.2021], zwalczane agrofagi i wyniki badań własnych przedstawione w postaci wykresu. Wykres pokazuje efektywność usuwania substancji czynnych pestycydów w poszczególnych procesach technologicznych przeprowadzonych w trzech gatunkach zbóż w postaci procentowej redukcji substancji czynnej.

WYKAZ SUBSTANCJI CZYNNYCH

Badaniami objęto 12 substancji czynnych środków ochrony roślin (6 fungicydów, 5 insektycydów, 1 herbicyd).

1. Difenokonazol
2. Tebukonazol
3. Tetrakonazol
4. Azoksystrobina
5. Tiofanat metylowy
6. Prochloraz
7. Beta cyflutryna
8. Cypermetryna
9. Deltametryna
10. Imidachlopyrd
11. Pirymifos metylowy
12. Prosulfokarb

WYKAZ PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

Do badań wybrano procesy technologiczne, w których użyto czynników: a) fizycznych (np.: temperatura, promieniowanie elektromagnetyczne), b) biochemicznych (np.: słodowanie), c) chemicznych (zastosowanie cząstek ozonu, chlorku sodu), d) biologicznych (kiełkowanie)

1. Przechowywanie
2. Suszenie
3. Mycie
4. Słodowanie
5. Mielenie
6. Pieczenie
7. Gotowanie
8. Ozonowanie
9. Kiełkowanie

Przechowywanie

- Przechowywanie ziarna w 24-26°C przez 64 dni i wilgotności względnej 50-70%. **(S3)**
- Fumigacja - ziarno zbóż przechowywane w magazynie. **(F)**

Suszenie

- Suszenie intensywne przez okres 5 dni w suszarce (35°C). **(S3)**
- Suszenie pół-intensywne przez okres 30 dni w suszarce (35°C). **(S2)**

Mycie

- Mycie wodą o temp. 17°C w ciągu 2 i 5 minut. **(MZ1; MZ2)**
- Dwukrotne mycie wodą o temp. 17°C w ciągu 2 minut. **(MZ3)**
- Mycie wodą o temp. 43°C w ciągu 2 i 5 minut. **(MC1; MC2)**
- Mycie wodą o temp. 30°C w ciągu 2 i 5 minut wspomagane ultradźwięk. **(MU1; MU1)**

Przygotowanie piwa

- Przygotowano słód jęczmienny/pszenny w 14°C przez 6 godzin. **(SŁ)**
- Zboże inkubowano w temp. 62-79°C 15 min, brzeczke przefiltrowano, dodano wody, przefiltrowano, zagotowano, dodano chmielu, gotowano 50 min, dodano chmielu, gotowano 15min, przefiltrowano, dodano drożdży, inkubowano 3 tyg. w 15-22°C. **(W)**

Mielenie

- Ziarno zmielono w młynie żarnowym **(B)**

Pieczenie

- Mąkę zmielono, przygotowano ciasto, dodano zakwas, pieczono 60 min. **(PZ)**
- Mąkę zmielono, przygot. ciasto, dodano zakwas i drożdże, pieczono 60 min. **(PZD)**

Gotowanie

- Gotowanie ziarna w temp. 80°C w ciągu 10 i 20 minut **(G1A, G1B)**
- Gotowanie z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 10 i 20 minut. **(G2A, G2B)**
- Gotowanie wspomagane mikrofalami przez 5 i 10 minut. **(G3A, G3B)**
- Gotowanie w medium wodnym wspomagane mikrofalami 5 i 10 minut. **(G3C, G3D)**

Ozonowanie

- Ziarna zbóż ozonowano w ciągu 25 minut. **(O)**

Kiełkowanie ziarna na cele spożywcze

- Ziarno zalano wodą, inkubowano w 15°C 6 godz., dekantowano, osuszano w 15°C 18 godz, dodano minimalną ilość wody, osuszono, inkubowano przez 8 dni w 15°C. **(K)**

SZCZEGÓŁOWY WYKAZ PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH WRAZ Z SYMBOLAMI PROCESÓW (skrótory stosowane na wykresach)

Mielenie	B
Mycie pod bieżącą wodą 2 min	MZ1
Mycie pod bieżącą wodą 5 min	MZ2
Dwukrotne mycie pod bieżącą wodą	MZ3
Mycie pod bieżącą ciepłą wodą 2 min	MC1
Mycie pod bieżącą ciepłą wodą 5 min	MC2
Mycie wspomagane ultradźwiękami 2 min	MU1
Mycie wspomagane ultradźwiękami 5 min	MU2
Suszenie intensywne w temp. 35°C z nawiewem	S1
Suszenie pół-intensywne - 2 godziny dziennie 35°C z nawiewem	S2
Przechowywanie w temperaturze otoczenia	S3
Gotowanie ziarna w temp. 80°C w ciągu 10	G1A
Gotowanie ziarna w temp. 80°C w ciągu 20 minut	G1B
Gotowanie z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 10 minut.	G2A
Gotowanie z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 20 minut.	G2B
Gotowanie wspomagane mikrofalami (bez wody) 5 min	G3A
Gotowanie wspomagane mikrofalami (bez wody) 10 min	G3B
Gotowanie w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 5 minut.	G3C
Gotowanie w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 10 minut.	G3D
Ozonowanie	O
Kielkowanie ziarna na kielki	K
Fumigacja	F
Słodowanie	SŁ
Warzenie	W
Pieczenie (zakwas)	PZ
Pieczenie (zakwas/drożdże)	PZD

DIFENOKONAZOL FUNGICYD

Informacje o substancji czynnej

Difenokonazol jest substancją czynną ze związków z grupy triazoli. Stosowany jest systemicznie, zapobiegawczo oraz interwencyjnie.

Stosowana w uprawach

-  burak cukrowy
-  rzepak
-  zboża

Zwalcza choroby zbóż

-  mączniak prawdziwy zbóż i traw
-  rdza brunatna pszenicy
-  septorioza paskowana liści
-  septorioza plew
-  plamistość siatkowa jęczmienia
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające difenokonazol – 72

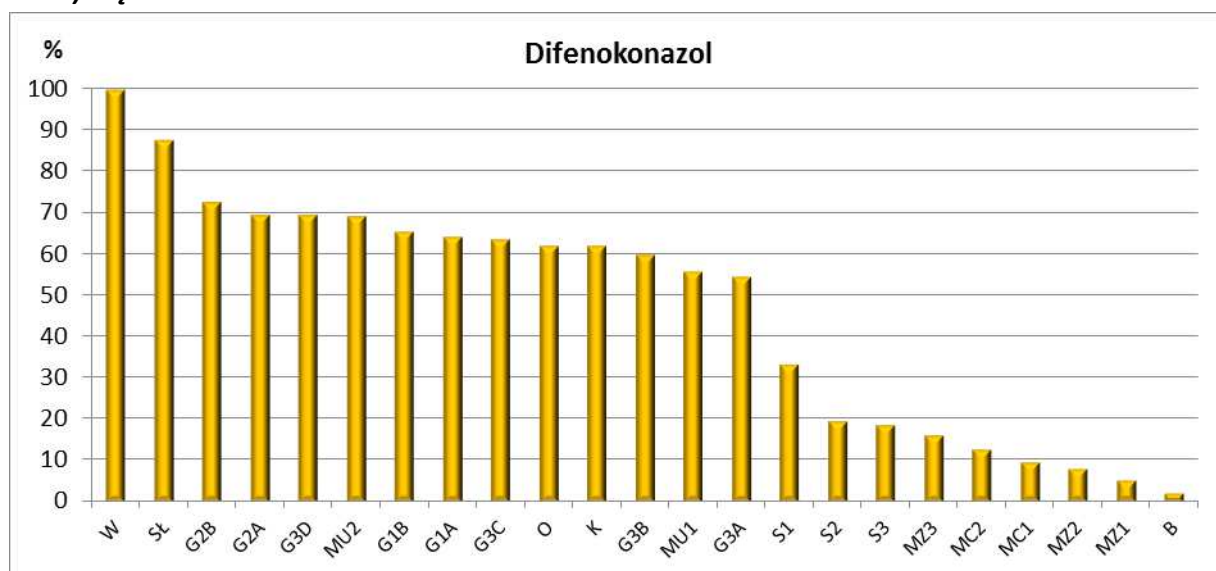
Agria Difenokonazol 250 EC, Amistar Gold, Amistar Gold Max, Angle, Aplord 250 EC, Argus 250 EC, Beret Trio 060 FS, Bicanta, Bluna 250 EC, Brivela, Cerial Star 500 SC, Celest Extra 050 FS, Celest Trio 060 FS, Cros 250 EC, Dafne 250 EC, Dagonis, Difcor 250 EC, Difend 30 FS, Difend Extra FS, Difend FS, Difenofin, Difenokonazol 250 EC, Difo 250 EC, Difol 410 SC, Difpak 375 SC, Dissko 250 EC, Ditto 250 EC, Dividend Xtra 030 FS, Dovvo 375 SC, Embrelia 140 SC, Falanga 250 EC, Ferten 250 EC, Fordeh 375 SC, Fundand 450 SC, Goliat Trio 060 FS, Hajmon 250 EC, ILA 250 EC, Interest, Kicker 250 EC, Kier 450 SC, Kix 250 EC, Magnello 350 EC, Maxior, Mollis 450 SC, Narita 250 EC, Opresc 375 SC, Ortiva Top 325 SC, Paclodifenin 375 SC, Pomona 250 EC, Porter 250 EC, Profi Sad Difenokonazol 250, Quadris Gold, Rekin 250 EC, Score 250 EC, Scorpion 325 SC, Shardif 250 EC, Skower 250 EC, Sokker 250 EC, Spyrale 475 EC, Suprax, Tarantula 325 SC, Taxon 375 SC, Tobruk, Topen 375 SC, Toprex 375 SC, Tores 250 EC, Trident 375 SC, Valor 250 EC, Vibrance Gold 100 FS, Vigofun 250 EC, Wezen 250 EC, Zbierz 250 EC

Efektywność usuwania difenokonazolu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

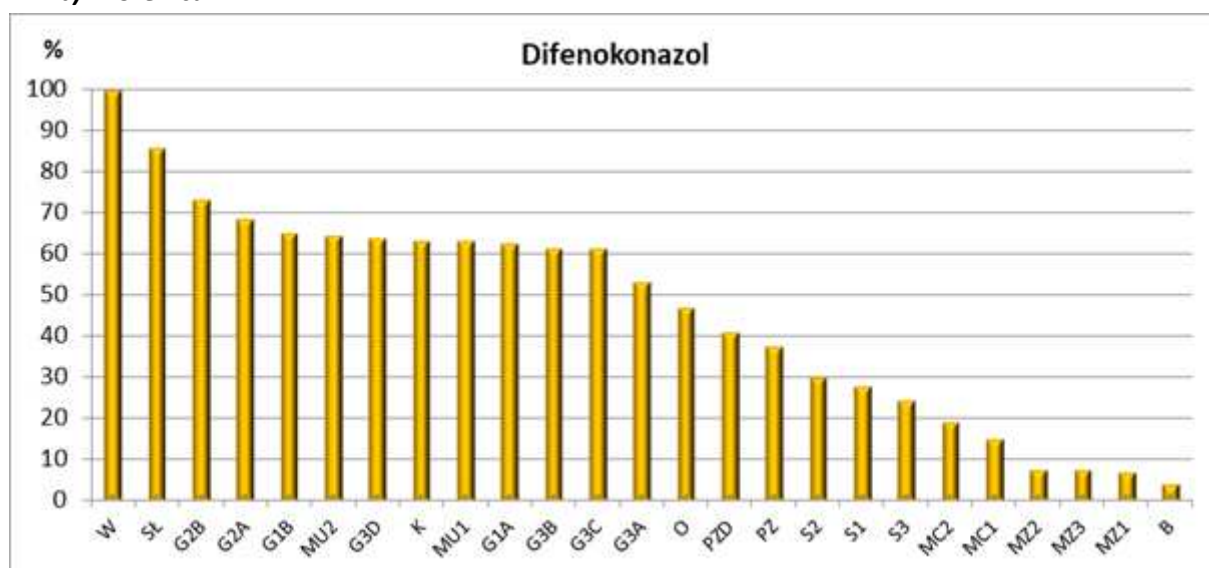
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję pozostałości difenokonazolu był wieloetapowy proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie difenokonazolu w 100% w jęczmieniu i pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejszym procesem było gotowanie ziarna w temp. 80°C w ciągu 20 minut (72% redukcji).

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (<5%) wpłynął na redukcję stężenia difenokonazolu było mycie pod bieżącą ciepłą wodą (MZ1) i mielenie (B).

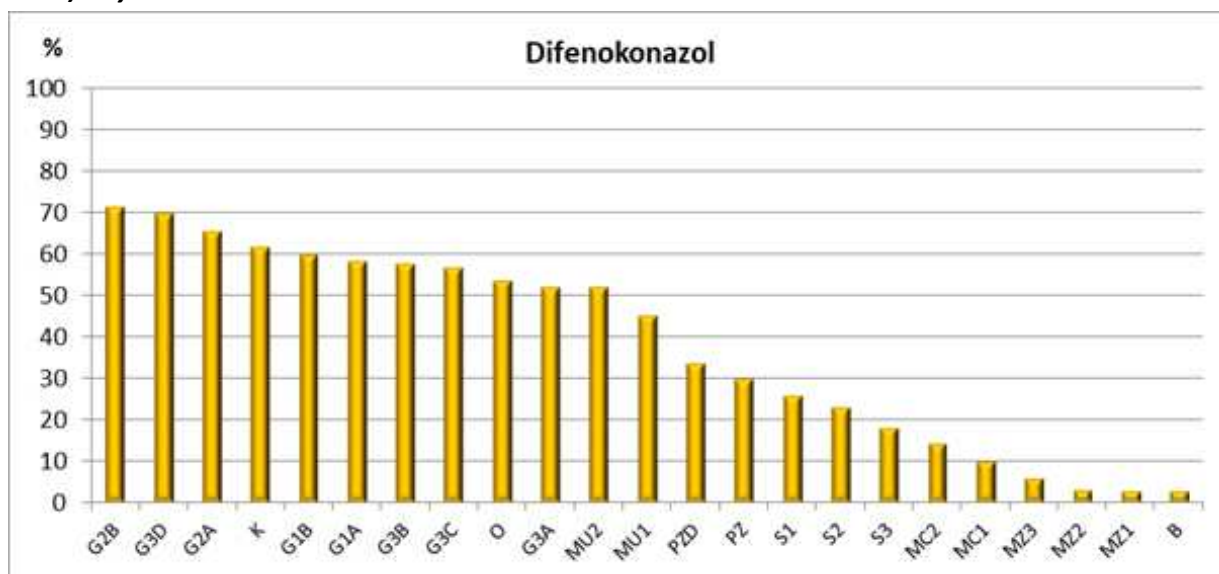
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



TEBUKONAZOL FUNGICYD

Informacje o substancji czynnej

Tebukonazol jest substancją czynną, związkiem pochodzącym z grupy triazoli. Wykazuje działanie układowe (systemiczne), które polega na przenikaniu substancji czynnej poprzez tkanki okrywające roślin. Przeznaczony jest do stosowania zapobiegawczego i interwencyjnego w uprawach zbóż jarych i ozimych, buraków cukrowych oraz pastewnych w celu ochrony przed chorobami grzybowymi. Stosuje się go również w sadownictwie, zwłaszcza w ochronie śliw i wiśni przed brunatną zgnilizną drzew pestkowych.

Stosowana w uprawach

- ✚ rzepak ozimy i jary
- ✚ pszenica ozima
- ✚ żyto ozime
- ✚ jęczmień jary
- ✚ wiśnia
- ✚ i inne

Zwalcza choroby zbóż

-  mączniak prawdziwy zbóż i traw
-  rdza brunatna
-  septorioza paskowana liści
-  fuzarioza kłosów
-  rdza jęczmienia
-  plamistość siatkowa jęczmienia
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające tebukonazol – 129

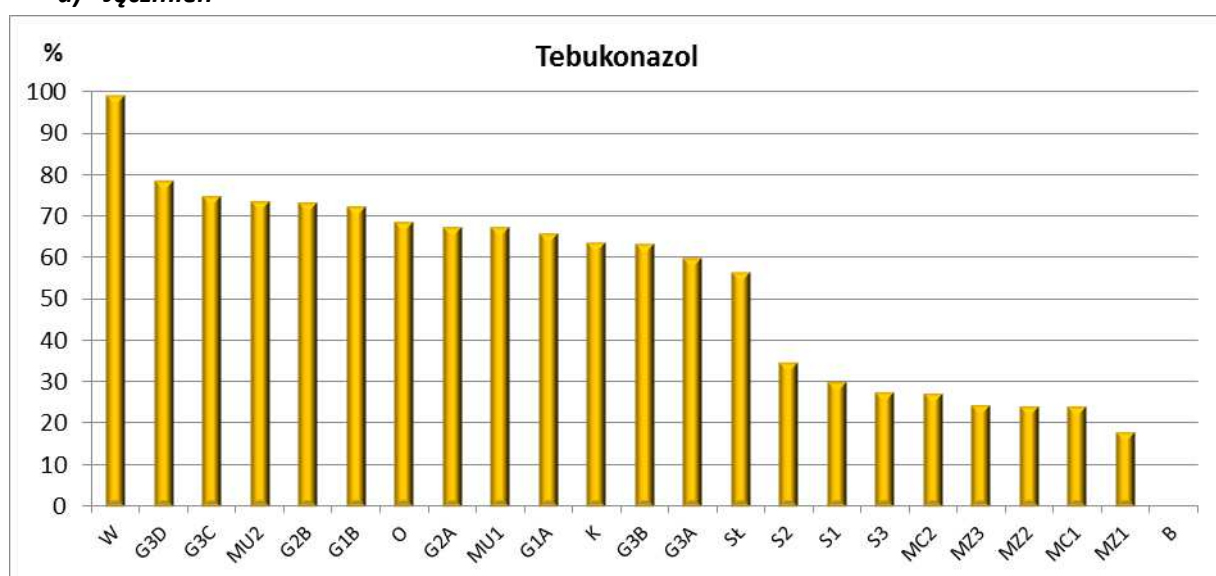
Albion 240 EC, Ambrossio 500 SC, Aralia, Arbiter 520 EC, Armada, Artemid, Artemis 450 EC, AsPik 250 EC, AsPik R 250 EC, Bariton Super 97,5 FS, Beret Opti, Beret Trio 060 FS, Bogota 240 EC, Bounty 430 SC, Brasifun 250 EC, Bukat 500 SC, Buzz Ultra DF, Celest Trio 060 FS, Clayton Divot 250 EC, Clayton Navaro 250 EC, Clayton Proteb 250 EC, Clayton Tabloid EW, Clayton Tebucon 250 EW, Clayton Tote 250 EC, Corinth 240 EC, Custodia 320 SC, Darcos 250 EW, Dąb 250 EW, Denver 240 EC, District 450 EC, Djembe 274 EC, Domnic 250 EW, Erasmus 250 EW, Evito T, Fezan, Fluoxonazol 080 FS, Funaben Plus 02 WS, Fundand 450 SC, Fungimat AL, Fungimat Koncentrat, Furtado 250 EW, Gabor 250 EC, Gizmo 060 FS, Goliat Trio 060 FS, Graphite, Grenova, Hades 250 EW, Hajduk 250 EW, Helicur 250 EW, Horea Plus, Horizon 250 EW, Hutton, Jade, Kier 450 SC, Kosa 250 EW, Lamardor 400 FS, Lamardor Pro, Lerak 200 EC, Luna Experience 400 SC, Magnello 350 EC, Maxior, Mirador Forte 160 EC, Mollis 450 SC, Multirose, Mystic 250 EC, Orius Combi 050 FS, Orius Extra 250 EW, Orius Universal 75 ES, Patras, Patronius 250 EW, Profuso, Prosaro 250 EC, Protebul 240 EC, Protefin, Protendo Extra, Redigo Pro 170 FS, Retro 170 FS, Riza 250 EW, Sakura 274 EC, Sauron 250 EC, Scenic 080 FS, Sedevax 60 FS, Seedron 60 FS, Silvestro 250 EC, Soleil 274 EC, Soligor 425 EC, Sparta 200 EC, Sparta 250 EW, Spekfree 430 SC, Starpro 430 SC, Stoper Grzybóbójczy AE, Syrius 02 WS, Syrius 250 EW, Tarcza 060 FS, Tarcza Łan 250 EW, Tarcza Łan Extra 250 EW, Tarcza Plus 250 EW, Tauron 240 EC, Tebkin 250 EW, Tebseme, Tebu 250 EW, Tebucur, TebuGuard Plus, Tebuprotin 240 EC, Tebusha 250 EW, Tenore 400 EW, Teodor 240 EC, Tilmor 240 EC, Tobias-Pro 250 EW, Toledo 250 EW, Toledo Extra 430 SC, Traper 250 EC, Trion 250 EW, Troja 250 EW, Tyberius 250 EW, Ultralegend 250 EC, Ulysses 430 SC, Vareon 520 EC, Ventoux 430 SC, Vibrance Opti, Vibrance Trio 060 FS, Victosar 250 EW, Wirtuoz 520 EC, Zamir 400 EW, Zantara 216 EC, Zaprawa Domnic 060 FS, Zaprawa Zbożowa Orius 060 FS, Zaprawa Zbożowa Orius Extra 02 WS, Zizan 500 S.C.

Efektywność usuwania tebukonazolu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

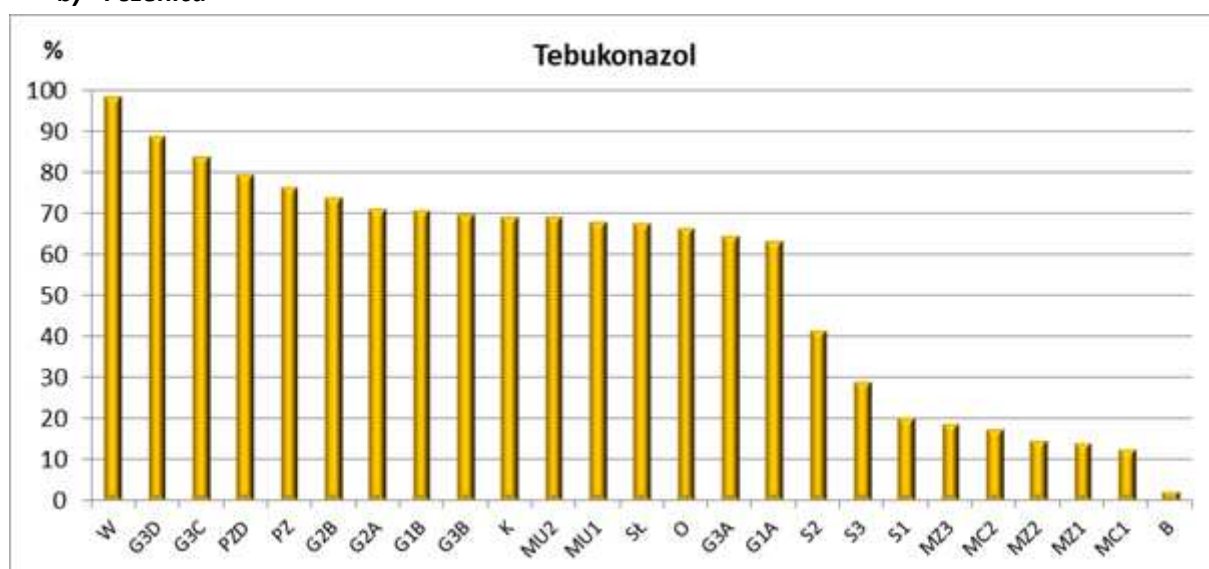
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję pozostałości tebukonazolu był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie tebukonazolu w 99% w jęczmieniu i pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejszym procesem było pieczenie chleba na zakwasie (PZ) (87% redukcji).

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (<2%) wpłynął na redukcję stężenia substancji było mielenie (B). W ziarnie żyta również mycie pod bieżącą ciepłą wodą (MZ1) i mielenie (B) spowodowało redukcję <2%.

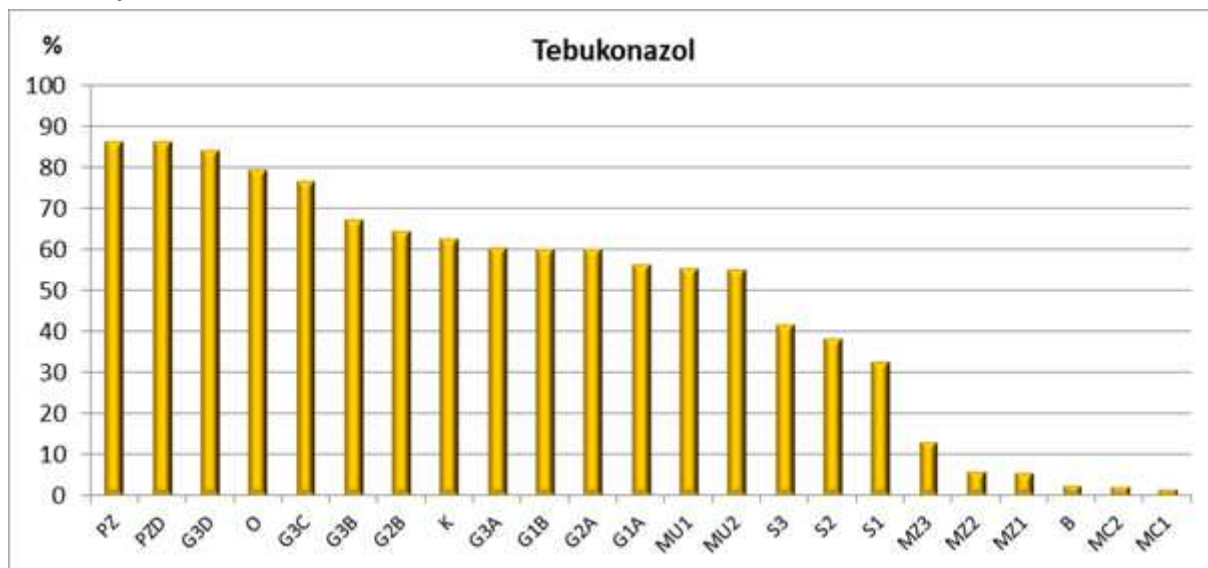
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



TETRAKONAZOL FUNGICYD

Informacje o substancji czynnej

Tettrakonazol to związek chemiczny z grupy triazoli. Jest substancją czynną, która wykazuje szerokie spektrum działania grzybobójczego. Stosuje się go zapobiegawczo, interwencyjnie oraz wyniszczająco w ochronie roślin przed chorobami grzybowymi.

Stosowana w uprawach

-  pszenica ozima
-  burak cukrowy
-  jabłoń
-  róża
-  i inne

Zwalcza choroby zbóż

-  łamliwość podstawy źdźbła
-  fuzaryjna zgorze podstawy źdźbła
-  chwościk buraka
-  szara pleśń
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające tetrakonazol – 9

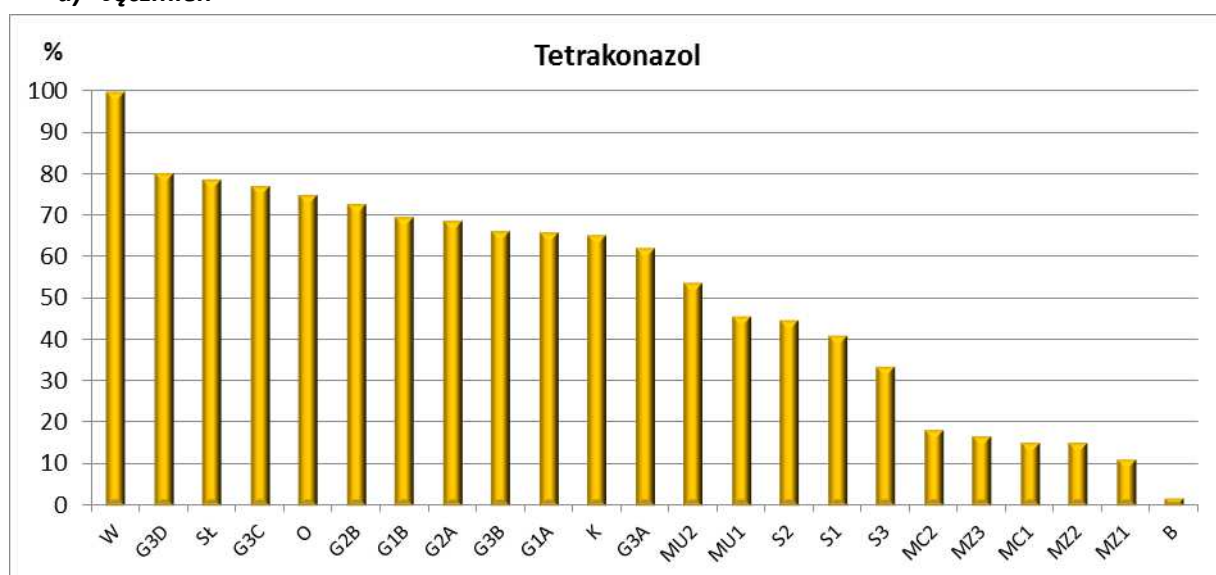
Alcedo 100 EC, Bagani 125 ME, Domark 100 EC, Efficient 125 ME, Eminent 125 ME, Galileo, Rivior, Sarox Duo Active, Tetris

Efektywność usuwania tetrakonazolu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

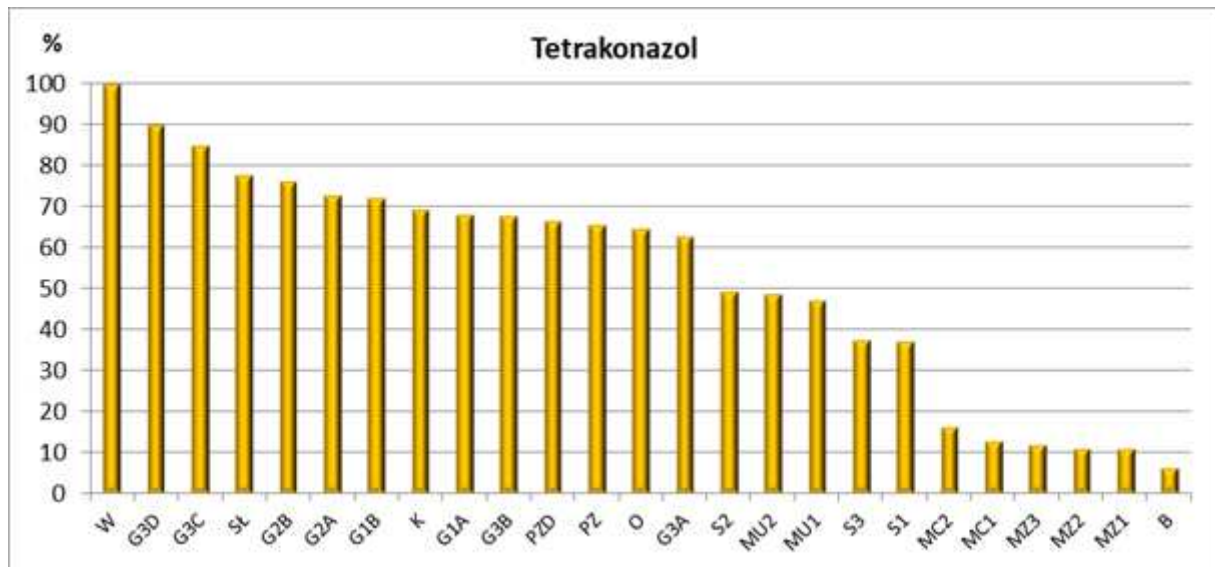
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję tetrakonazolu był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie związku w 100% w jęczmieniu i pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejszym procesem było gotowanie w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 10 minut (G3D) (85% redukcji).

W jęczmieniu i pszenicy procesem, który w niewielkim stopniu (<7%) wpłynął na redukcję stężenia substancji było mielenie (B). W ziarnie żyta również mycie pod bieżącą ciepłą wodą 5 min (MC2) i mielenie (B) spowodowało redukcję związku na poziomie 4%.

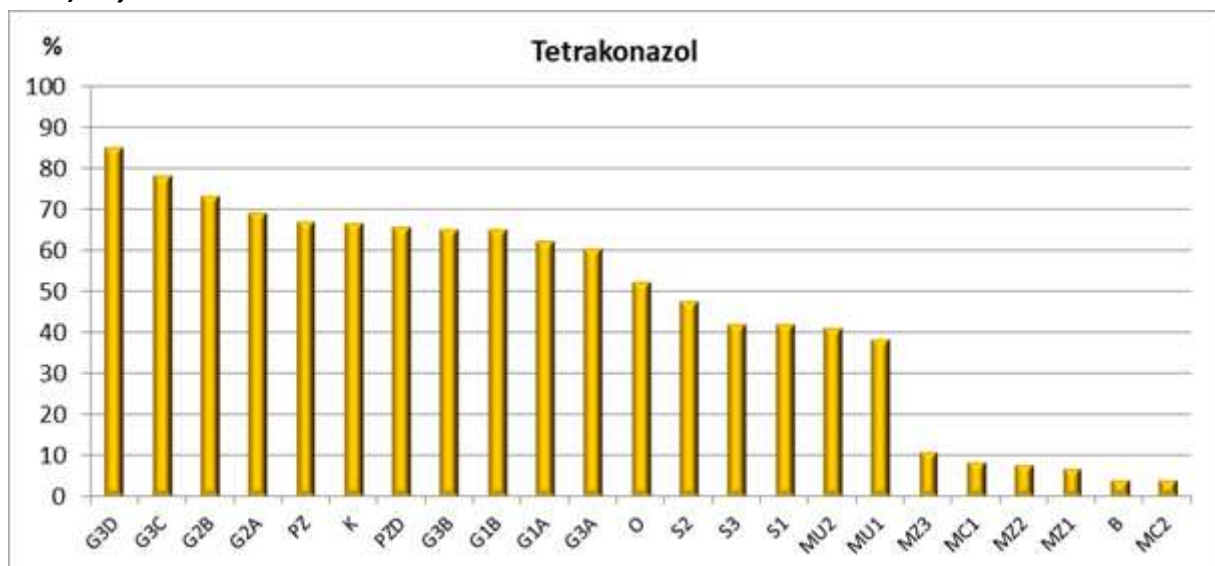
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



AZOKSYSTROBINA **FUNGICYD**

Informacje o substancji czynnej

Azoksystrobiną najbardziej popularna na świecie substancja aktywna z grupy strobiluryn. Charakteryzuje się wyjątkową skutecznością na bardzo szeroką gamę sprawców chorób grzybowych w wielu uprawach. Jej wyjątkową cechą jest długość działania, sięgająca w zależności od dawki nawet do 8 tygodni.

Stosowana w uprawach

- ✚ pszenica ozima
- ✚ jęczmień ozimy
- ✚ jęczmień jary
- ✚ rzepak ozimy
- ✚ kukurydza
- ✚ ziemniak
- ✚ kalafior
- ✚ i inne

Zwalcza choroby zbóż

- ✚ mączniak prawdziwy zbóż i traw
- ✚ brunatna plamistość liści
- ✚ rdza brunatna pszenicy
- ✚ septorioza liści
- ✚ septorioza plew
- ✚ fuzarioza kłosów
- ✚ plamistość siatkowa
- ✚ i inne

Środki ochrony roślin zawierające azoksystrobinę – 93

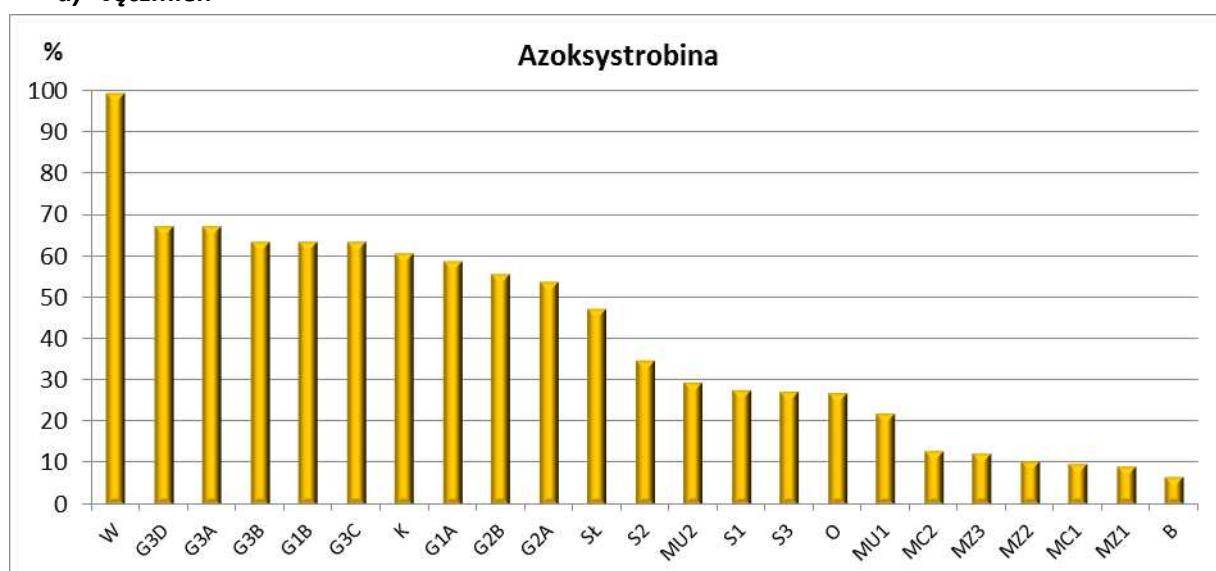
Afrodyta 250 SC, Agristar 250 SC, Agristar Bis 250 SC, Alissa, Amistar 250 SC, Amistar Gold, Amistar Gold Max, Angle, Ascom 250 SC, Astar 250 SC, Azaka 250 SC, Azarius Pro 250 SC, Azbany 250 SC, AzoGuard, Azoguard AZT 250 SC, Azoksar 250 SC, Azoksystrobi 250 SC, Azoscan 250 SC, Azoxin 250 SE, Azoxymoc, Aztek 250 SC, Azyl 250 SC, Baltazar 250 SC, Bicanta, Blizzard Xtra 280 SC, Bolid 250 SE, Chamane 250 SC, Clayton Augusta 250 SC, Comrade, Conclude AZT 250 SC, Conclude SC, Custodia 320 SC, Cyproxy, Demeter 250 SC, Dobromir 250 SC, Dobromir Super 250 SC, Dobromir Top 250 SC, Elstrobin 250 SC, Elvistar 250 SC, Eraser, Florian 250 SC, Fundand 450 SC, Fungistar, Globaztar 250 SC, Globaztar AZT 250 SC, Greenlook 250 SC, Kier 450 SC, Klemens 250 SC, Komilfo 250 SC, Korazzo 250 SC, Ksystro 250 SC, Legado, Lerak 200 EC, Makler 250 SE, Mercury 200 SC, Mirador 250 SC, Mirador Forte 160 EC, Mistral Extra 280 S.C., Mollis 450 SC, Netrin 250 SC, Ortiva Top 325 SC, Ortofin, Pabizon 250 SC, Pablo 250 SC, Patras, Piastun 250 SC, Promesa, Quadris Gold, Rezat 250 SC, Robin 250 SC, Rubric XL 300 SC, Scorpion 325 SC, Sinstar 250 SC, Skymaster 280 SC, Starjet 250 SC, Strobin 250, Strobin 250-I, Strobin 250-II, Symetra 325 SC, Symetra Flex 325 SC, Tarantula 325 SC, Tascom 250 SC, Tazer 250 SC, Tiger 250 SC, Vendetta 525 SC, Yo-Yo, Zaftra AZT 250 SC, Zaftra SC, Zakeo 250 SC, Zakeo Xtra 280 SC, Zetar 250 SC, Zoxis 250 SC, Zoxy plus

Efektywność usuwania azoksystrobiny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

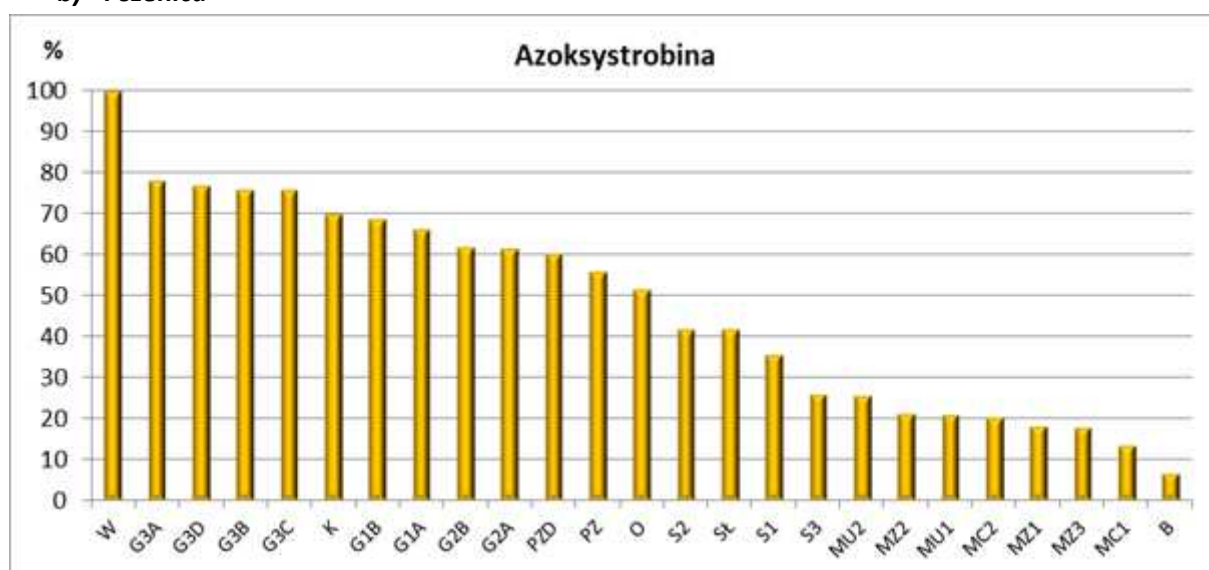
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję azoksystrobiny był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie tetrakonazolu w 100% w jęczmieniu i pszenicy. W przypadku żyta wszystkie procesy gotowania (G3A, GSD, G3B, G3C) zredukowały stężenie azoksystrobiny w zakresie 71-74%.

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (7-8%) wpłynął na redukcję stężenia substancji było mielenie (B).

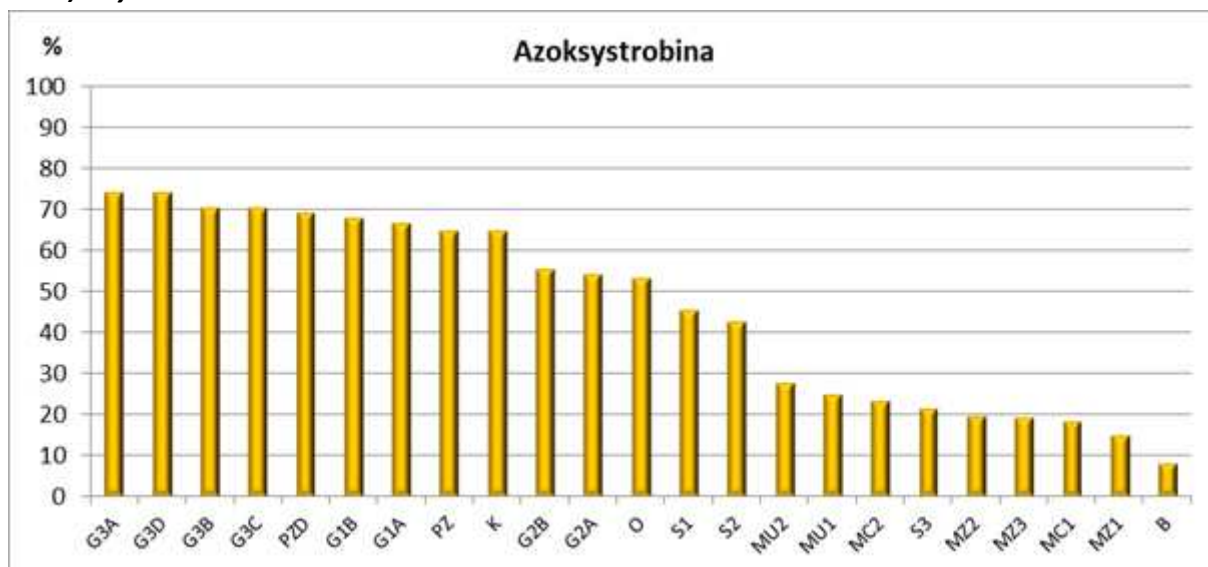
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



TIOFANAT METYLOWY FUNGICYD

Informacje o substancji czynnej

Tiofanat metylowy to związek chemiczny z grupy benzimidazoli. Jest fungicydem o szerokim spektrum działania ogólnoustrojowego, który jest zaabsorbowany przez rośliny. Stosowany prewencyjnie do zaprawiania nasion i do odkażania podłoża. Interwencyjnie do ochrony upraw rolniczych i ogrodniczych. W ogrodnictwie do oprysków roślin warzywniczych, ozdobnych i sadowniczych.

Stosowany w uprawach

-  pszenica ozima
-  jęczmień jary
-  burak cukrowy
-  pszenżyto ozime
-  i inne

Zwalcza choroby

- ✚ łamliwość źdźbła zbóż
- ✚ fuzaryjna zgorzel podstawy źdźbła i korzeni
- ✚ mączniak prawdziwy zbóż i traw
- ✚ fuzarioza kłosów
- ✚ septorioza plew i liści
- ✚ brunatna plamistość liści
- ✚ rynchosporioza zbóż
- ✚ i inne

Środki ochrony roślin zawierające – 9

Dedal 497 SC, Dubler Extra 497 SC, Dubler Mega 497 SC, Duett Ultra 497 SC, Dultreks - Pro 497 SC, Duo 497 SC, Durato Pro 497 SC, Epofanat 497 SC, Intizam 497 SC, Sarox Duo Active, Tandem 497 SC, Tionat 497 SC

Na mocy Rozporządzenia Komisji (UE) NR 559/2011 z dnia 7 czerwca 2011 r. substancja czynna tiofanat metylowy nie uzyskała przedłużenia zatwierdzenia.

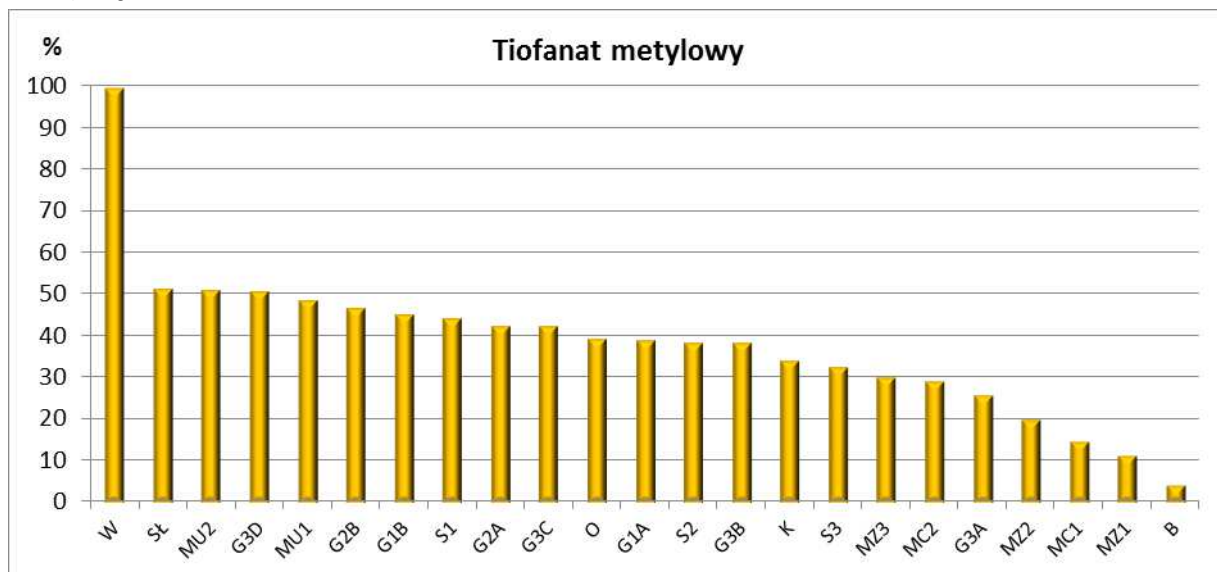
Preparaty zawierające tiofanat metylu są w sprzedaży do 31 sierpnia 2021 roku. Rolnik może użyć preparat do 19 października 2021 roku.

Efektywność usuwania tiofanatu metylu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

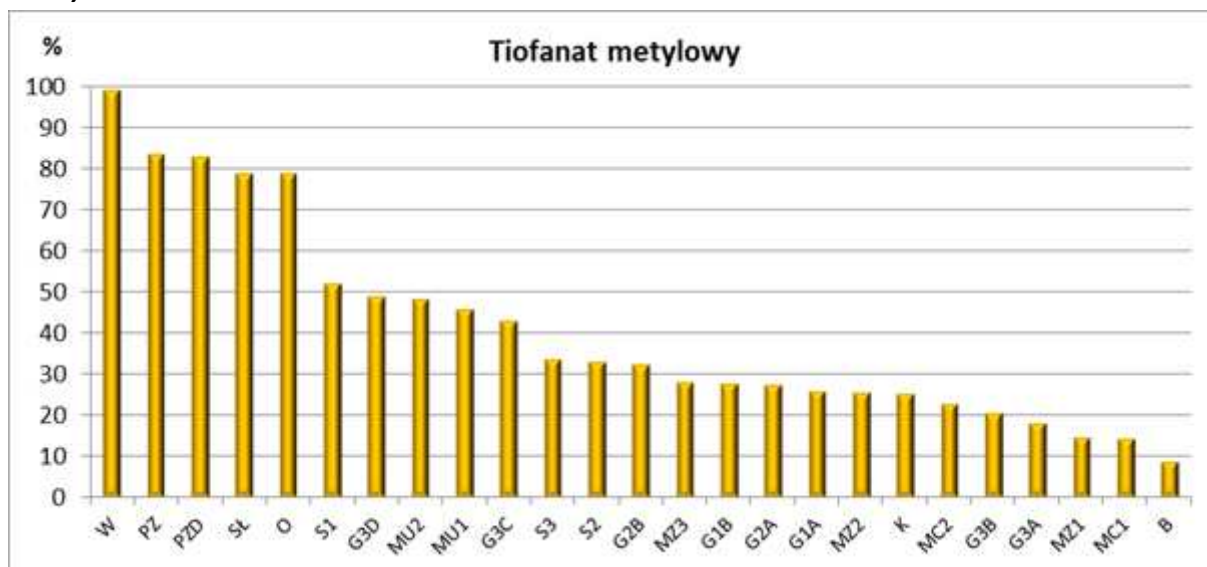
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję tiofanatu metylu był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie związku w 100% w jęczmieniu i 99% pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejsze było pieczenie chleba na zakwasie z drożdżami (PZD). Proces ten zredukował pozostałości tiofanatu metylu 85%.

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (4-9%) wpłynął na redukcję stężenia substancji było mielenie (B).

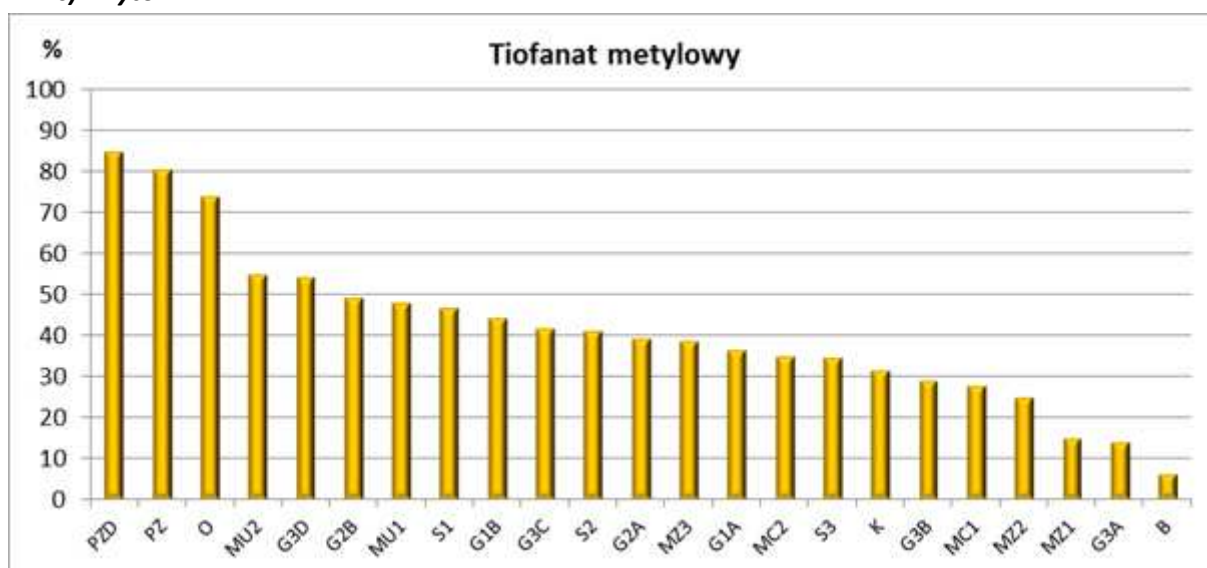
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



PROCHLORAZ FUNGICYD

Informacje o substancji czynnej

Prochloraz jest związkiem z grupy imidazoli, będącym substancją aktywną środków grzybobójczych wykazujących działanie wgłębne. Przeznaczony jest do stosowania zapobiegawczego i prewencyjnego w celu ochrony upraw zbóż jarych i ozimych oraz rzepaku ozimego przed chorobami grzybowymi.

Stosowana w uprawach

-  pszenica ozima
-  żyto ozime
-  rzepak ozimy
-  i inne

Zwalcza choroby zbóż

-  mączniak prawdziwy zbóż i traw
-  brunatna plamistość liści
-  septorioza liści i plew
-  czern kłosów
-  rynchosporioza zbóż
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające prochloraz – 51

Amon 450 EC, Antero 500 EC, Aralia, Arbiter 520 EC, Artemis 450 EC, Atak 450 EC, Atropos 500 EC, Bansuri, Blitz 450 EC, Corrib EC, Diadem, District 450 EC, Eyetak 450 EC, Faxer, Fossa 633 EC, Glora 633 EC, Hogibis 450 EC, Kareo 080 FS, Kinto Duo 080 FS, Mirage 450 EC, Mondatak 450 EC, Murena, Orius Universal 75 ES, Oslo 450 EC, Parys 450 EC, Prank 450 EC, Premis Pro 080 FS, Pretorius 450 EC, Prima 450 EC, Prima Duo 450 EC, Princess 450 EC, Proch 450 EC, Prochloraz 450 EC, Prochlorus, Prokarb 450 EC, Prolaz 450 EC, Promax 450 EC, Proplex 450 EC, Proszek 450 EC, Proton 450 EC, Real Super 080 FS, Seman, Sigona, Simran 450 EC, Spector 450 EC, Sporgon 50 WP, Tenore 400 EW, Vareon 520 EC, Virta 500 EC, Wirtuoz 520 EC, Zamir 400 EW

Na mocy Rozporządzenia Wykonawczego Komisji (UE) (UE) 2019/291 z dnia 19 lutego 2019 r. substancja czynna prochloraz nie uzyskała przedłużenia zatwierdzenia.

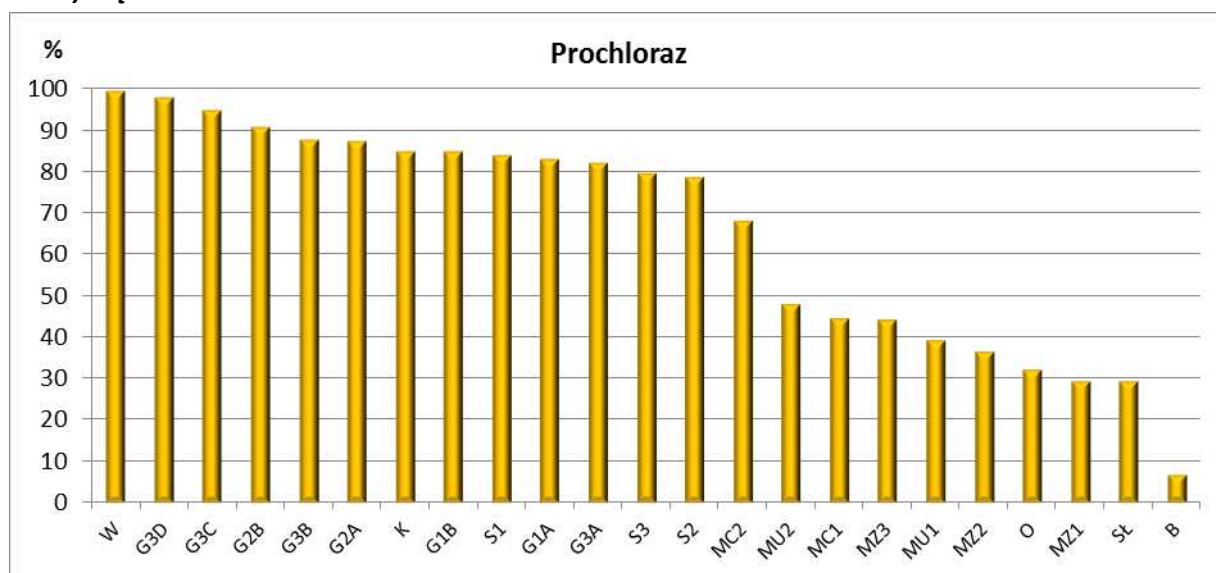
Preparaty zawierające prochloraz są w sprzedaży do 1 października 2022 roku. Rolnik może użyć preparaty do 1 października 2023 roku.

Efektywność usuwania prochlorazu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

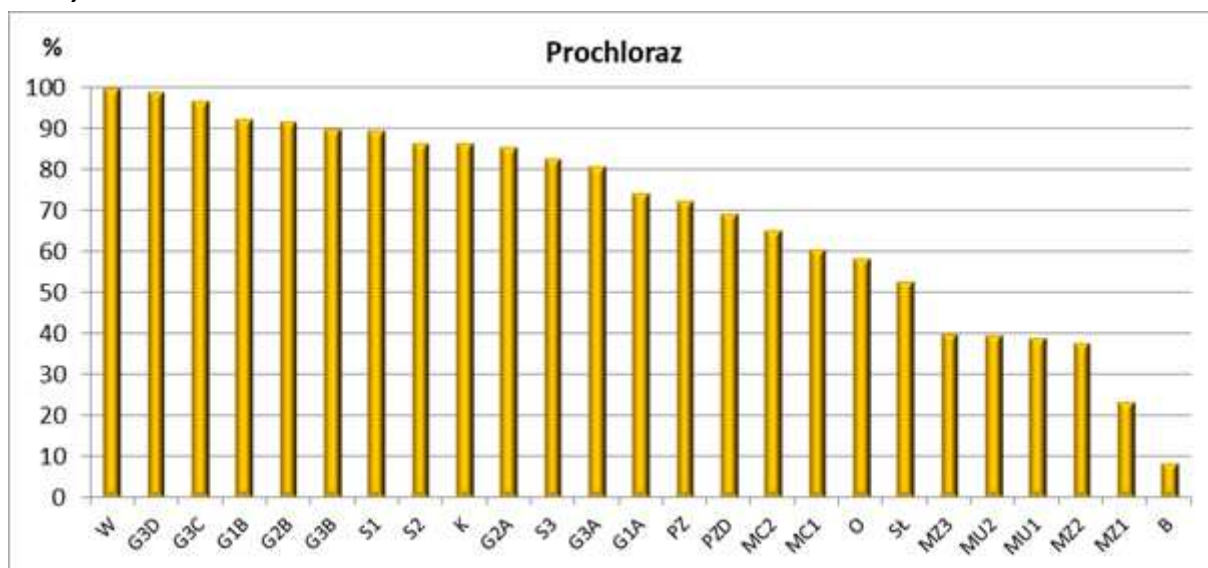
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję pozostałości prochlorazu był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie prochlorazu w 100% w jęczmieniu i pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejsze było gotowanie: (i) w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 10 minut (G3D), (ii) w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 5 minut (G3C), (iii) ziarna w temp. 80°C w ciągu 20 minut (G1B), (iv) z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 20 minut (G2B) i (v) gotowanie wspomagane mikrofalami (bez wody) 10 min (G3B). Procesy te zredukowały stężenie tiofanatu metylu w zakresie 92-98%.

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (7-9%) wpłynął na redukcję stężenia substancji było mielenie (B).

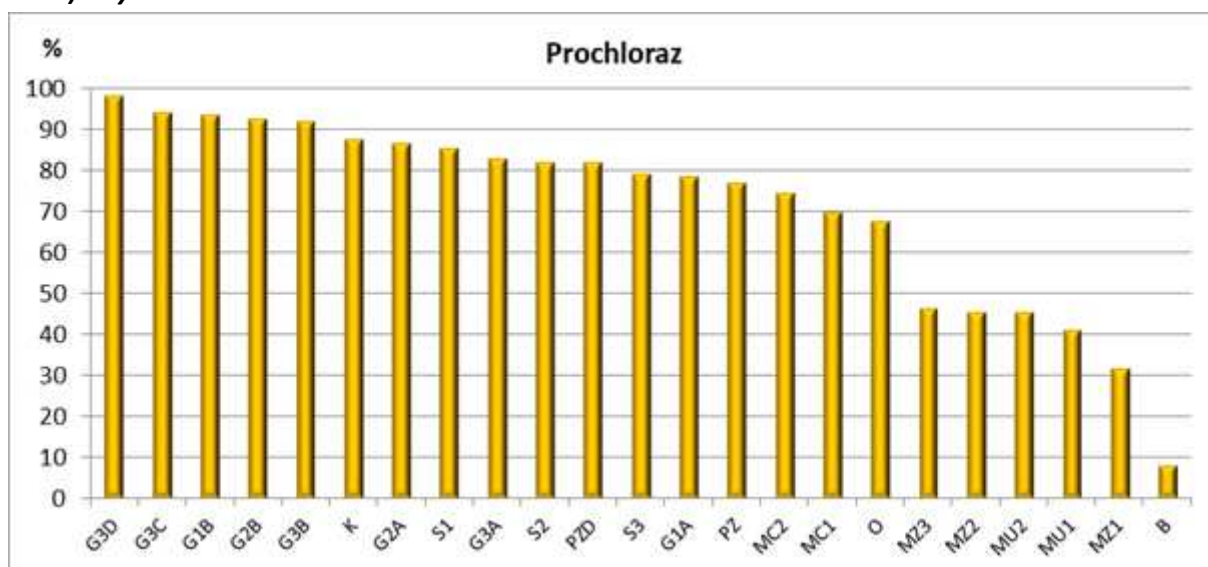
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



BETA-CYFLUTRYNA INSEKTYCYD

Informacje o substancji czynnej

Beta-cyflutryna to substancja czynna z grupy chemicznej syntetycznych pyretroidów o działaniu kontaktowym i żołądkowym, przeznaczonym do zwalczania szkodników ssących i gryzących w roślinach rolniczych i warzywnych. Na roślinie działa powierzchniowo.

Stosowana w uprawach

- ✚ pszenica ozima
- ✚ rzepak ozimy
- ✚ burak cukrowy
- ✚ kapusta
- ✚ i inne

Zwalcza choroby zbóż

- ✚ mszyca zbożowa
- ✚ skrzypionki
- ✚ i inne

Środki ochrony roślin zawierające beta-cyflutrynę – 3

Alfazot 025 EC, Pitbul 025 EC, Tekapo 025 EC

Na mocy Rozporządzenia Wykonawczego Komisji (UE) 2020/892 z dnia 29 czerwca 2020 r. substancja czynna beta-cyflutryna nie uzyskała przedłużenia zatwierdzenia.

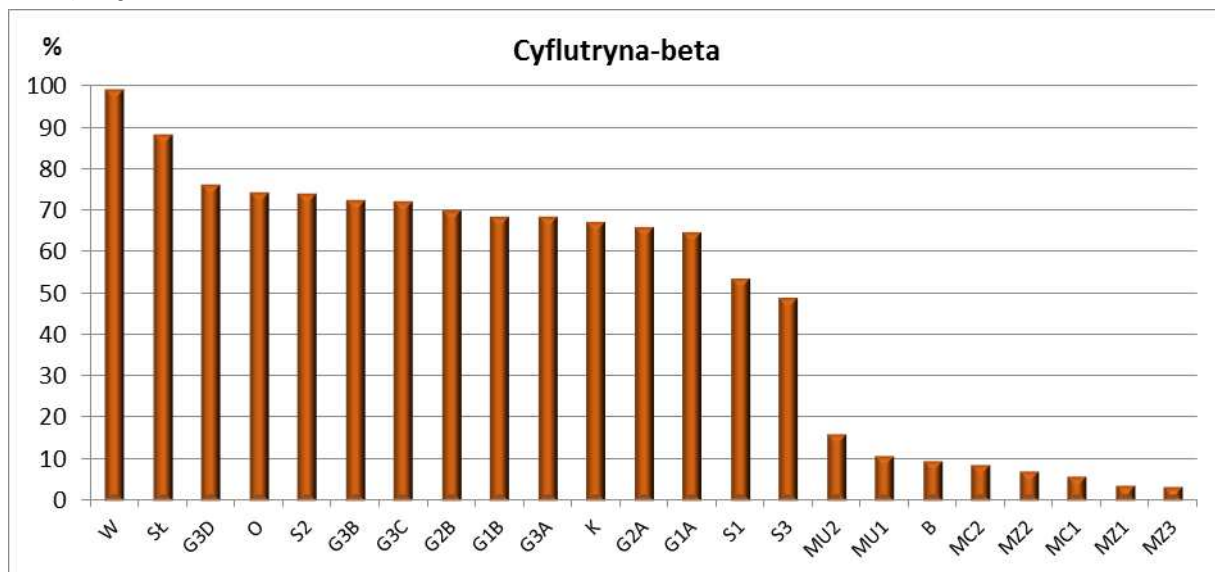
Preparaty zawierające beta-cyflutrynę są w sprzedaży do 30 maja 2021 roku. Rolnik może zużyć preparat do 20 lipca 2021 roku.

Efektywność usuwania beta-cyflutryny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

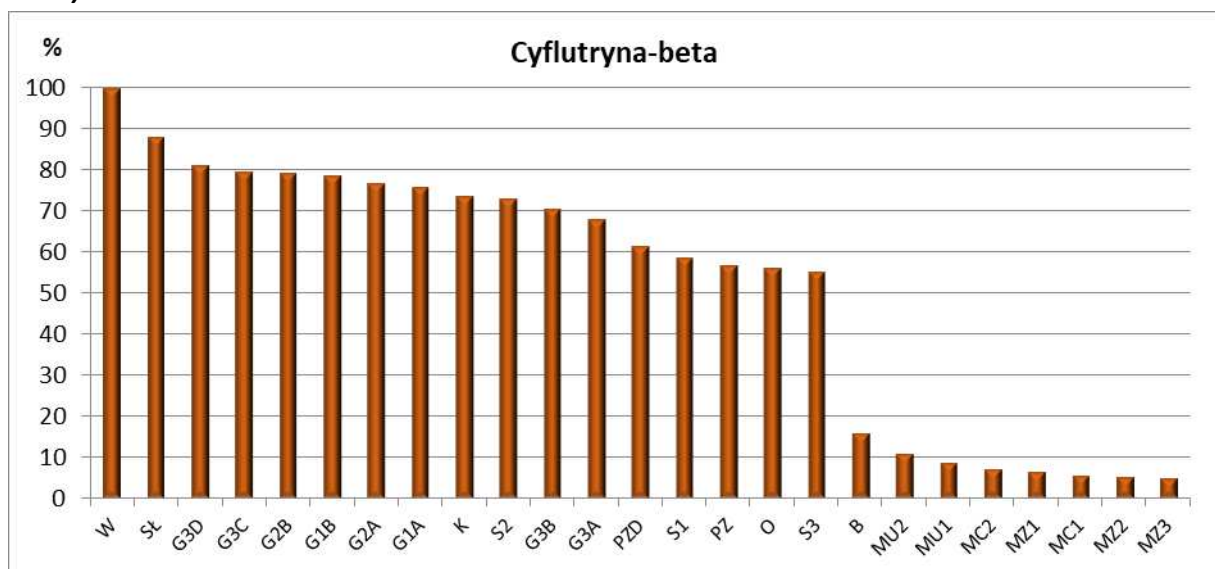
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję pozostałości beta-cyflutryny był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie prochlorazu w 100% w jęczmieniu i pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejsze było gotowanie w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 10 minut (G3D), które zredukowało stężenie substancji w 86%.

W badanych trzech zbożach procesami, które w niewielkim stopniu (4-7%) wpłynęły na redukcję stężenia beta-cyflutryny było mycie pod bieżącą wodą 2 min (MZ1) i dwukrotne mycie pod bieżącą wodą (MZ3).

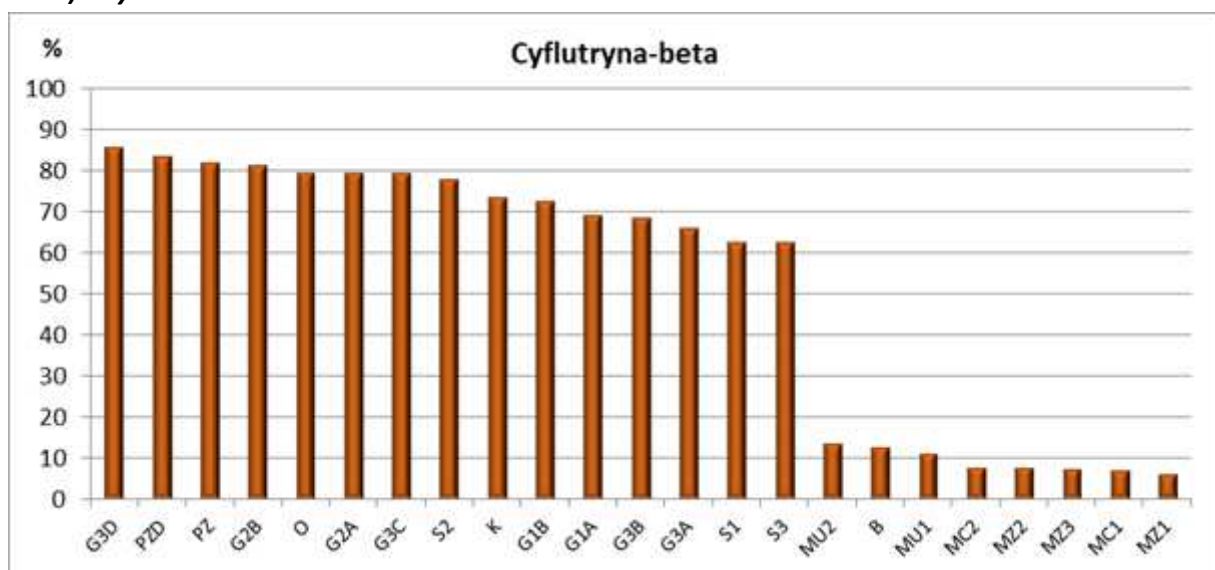
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



CYPERMETRYNA INSEKTYCYD

Informacje o substancji czynnej

Cypermetyryna to substancja czynna z grupy chemicznej syntetycznych pyretroidów. Jest substancją czynną o szerokim spektrum działania, przeznaczoną do zwalczania szkodników o aparacie gębowym gryzącym oraz ssącym w uprawach rolniczych, sadowniczych, a także warzywniczych. Na szkodniki działa kontaktowo i żołądkowo, powodując ograniczenie, a następnie brak koordynacji ruchowej, po której następuje śmierć w wyniku paraliżu. Na roślinie cypermetyryna wykazuje działanie powierzchniowe.

Stosowana w uprawach

-  pszenica ozima
-  jęczmień jary
-  rzepak ozimy
-  ziemniak
-  kapusta głowiasta
-  groch siewny
-  por
-  i inne

Zwalcza choroby zbóż

-  mszyca zbożowa
-  skrzypionki
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające cypermetyrynę – 24

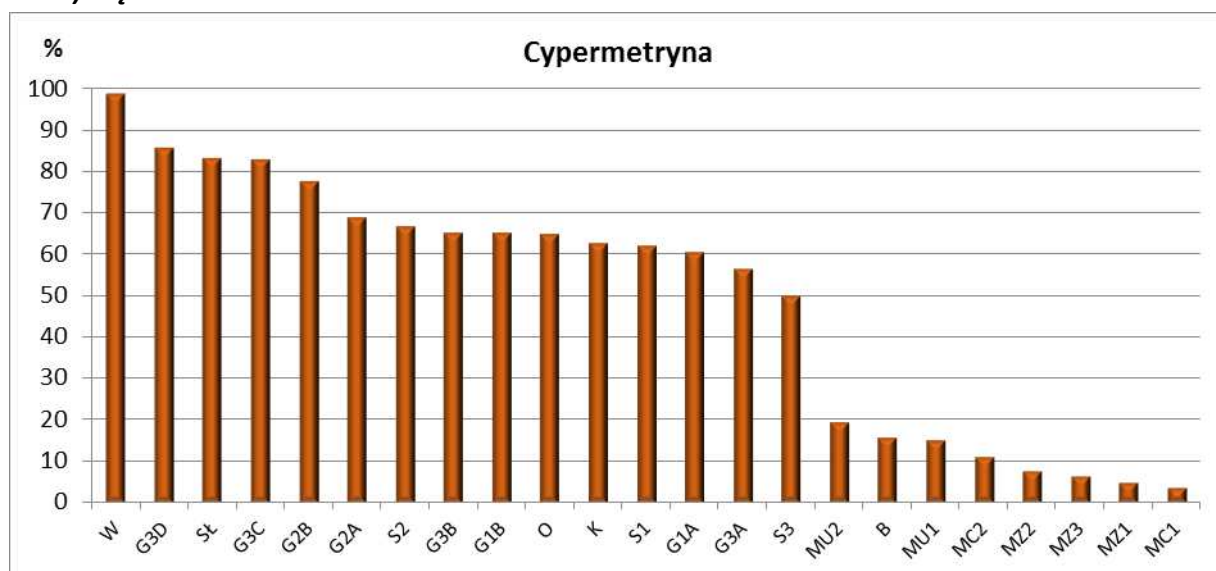
Afi Max 500 EC, Aphicar Duo 400 EC, Belem 0,8 MG, Cimex Forte 500 EC, Cimex Max 500 EC, Cyperfor II 100 EC, Cyperkill Max 500 EC, Cypermoc, Cythrin 500 EC, Cythrine Garden 10 ME, Floramix AE, Floris Forte AE, Forester 100 EW, Insektus 500 EC, Insektus Duo 500 EC, Sherpa 100 EC, Sherpa Duo 400 EC, Sorcerer 500 EC, Spider 500 EC, Super Cyper 500 EC, Superkill 500 EC, Superkill Max 500 EC, Supersect 500 EC, Talisma EC

Efektywność usuwania cypermetryny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

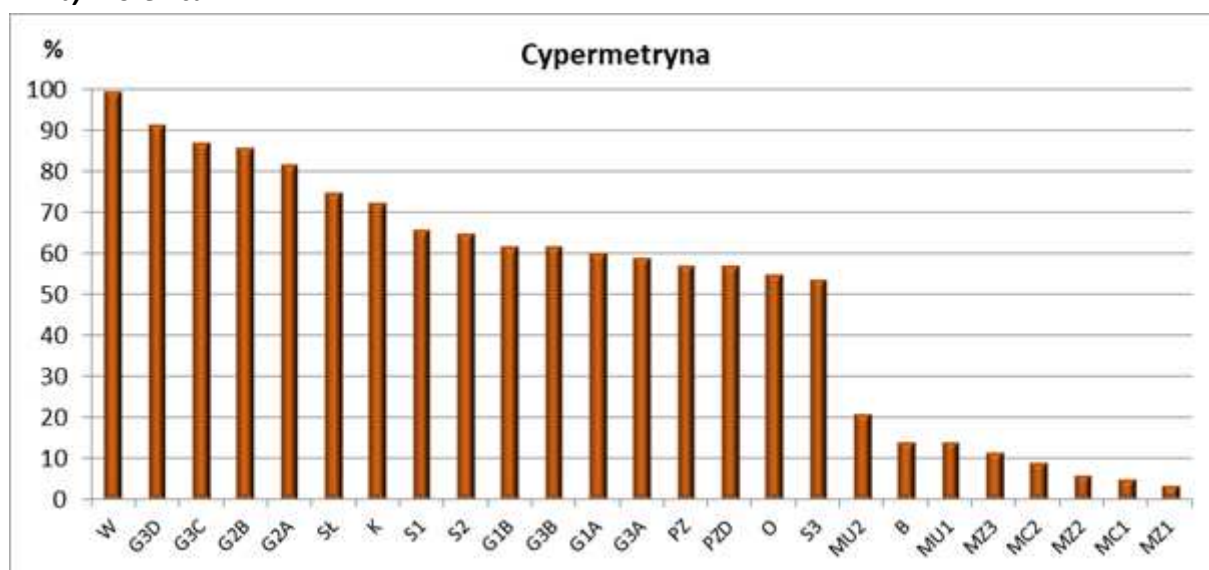
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję cypermetryny był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie związku w 100% w jęczmieniu i 99% pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejsze było gotowanie w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 10 minut (G3D), które zredukowało stężenie substancji w 86%.

W badanych trzech zbożach procesami, które w niewielkim stopniu (4-7%) wpłynęły na redukcję stężenia beta-cyflutryny było mycie pod bieżącą wodą 2 min (MC1) i mycie pod bieżącą wodą 2 min (MZ1).

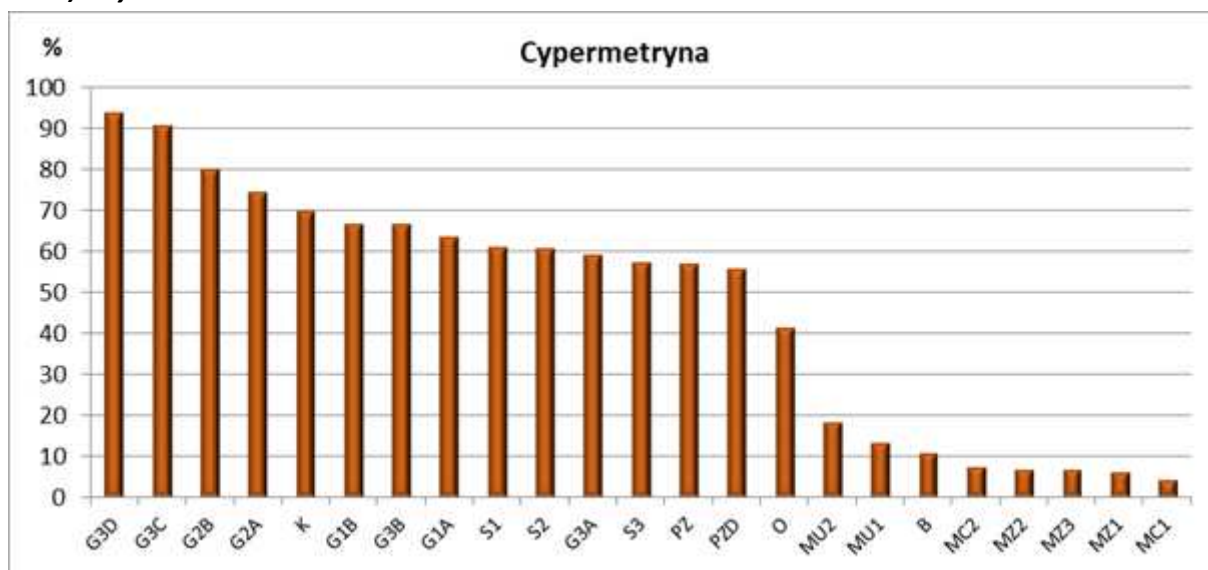
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



DELTAMETRYNA INSEKTYCYD

Informacje o substancji czynnej

Deltametryna to substancja czynna, będąca organicznym związkiem chemicznym z grupy syntetycznych pyretroidów. Jest substancją czynną przeznaczoną do zwalczania szkodników o aparacie gębowym gryzącym i ssącym w uprawach rolniczych, sadowniczych, warzywniczych oraz w szkółkach leśnych. Jest neurotoksyną. Jej działanie polega na przenikaniu przez błonę komórkową neuronów, a następnie na blokowaniu kanałów sodowych. Na szkodniki działa kontaktowo i żołądkowo, z kolei na roślinie wykazuje działanie powierzchniowe.

Stosowana w uprawach

- ✚ pszenica ozima
- ✚ jęczmień jary
- ✚ burak cukrowy
- ✚ rzepak ozimy i jary
- ✚ jabłoń
- ✚ wiśnia
- ✚ czereśnia
- ✚ truskawka
- ✚ i inne

Zwalcza choroby zbóż

-  mszyca zbożowa
-  skrzypionki
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające deltametrynę – 29

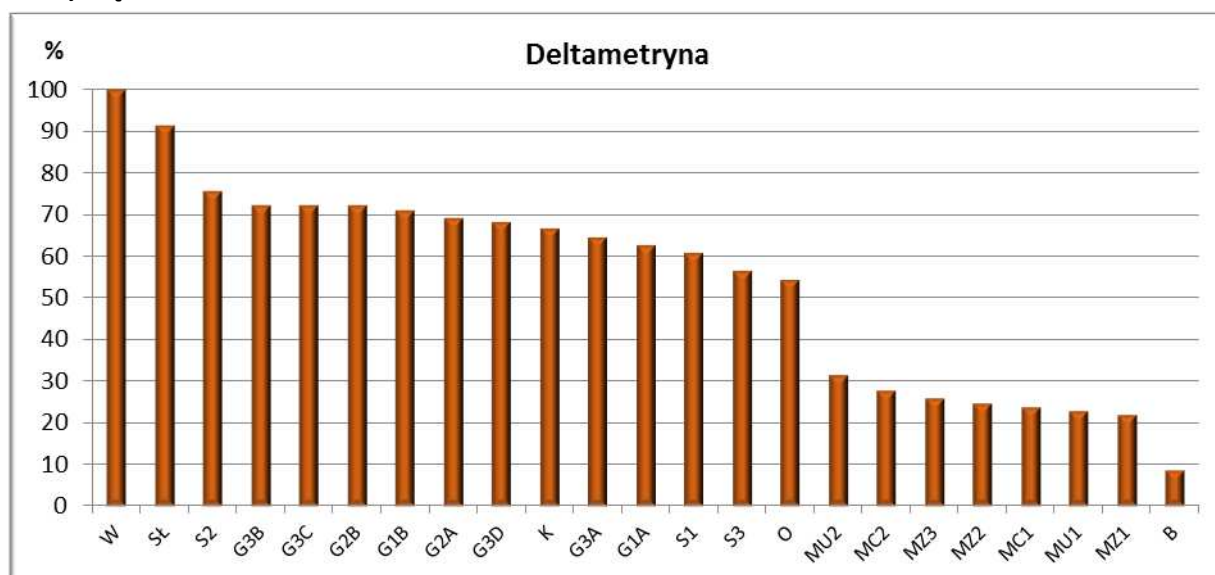
ABC na mszyce AL., Decis Expert 100 EC, Decis Mega 50 EW, Decis Ogród 015 EW, Deka 2,5 EC, DelCaps 050 CS, Delmetros 100 SC, Delta 50 EW, Delta-Glob 25 EC, Deltakill, Deltam, Deltam AL., Deltaro, DelTop 050 CS, DeLux 050 CS, Demetrina 25 EC, Desha 2,5 EC, Dyno 2.5 EC, Granprotec, K-Obiol Max, Koron 100 SC, Matrix 2,5 EC, Multirose, Pilgro 100 SC, Poleci 2,5 EC, Prokill, Scatto, Serbot 015 EW, Temporis 015 EW

Efektywność usuwania deltametryny z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

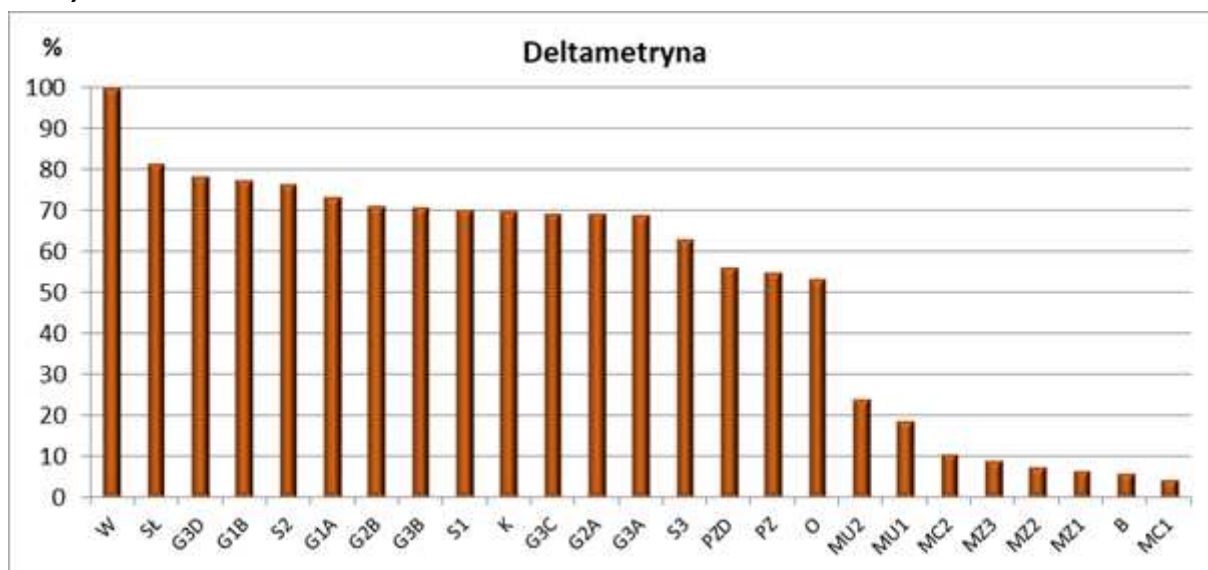
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję deltametryny był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie związku w 100% w jęczmieniu i pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejsze było gotowanie w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 10 minut (G3D), które zredukowało stężenie substancji w 88%.

W jęczmieniu najmniej efektywnym procesem było mielenie (B) (6% redukcji), w pszenicy - mycie pod bieżącą wodą 2 min (MC1) (4%), w życie mycie pod bieżącą wodą 2 min (MZ1) (7%).

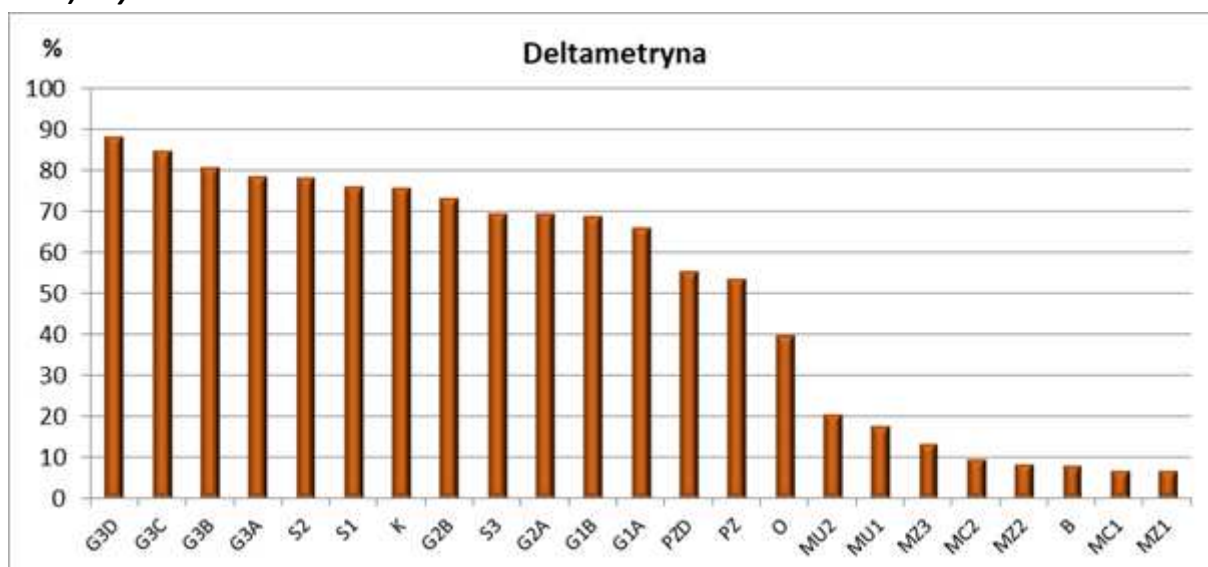
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



IMIDACHLOPRYD INSEKTYCYD

Informacje o substancji czynnej

Imidachlopyrd jest substancją czynną ze związków z grupy neonikotynoidów. Jako pestycyd ogólnoustrojowy, imidachlopyrd przemieszcza się łatwo w ksylemie roślin od gruntu do liści, owoców, pyłku i nektaru.

Środki ochrony roślin zawierające imidachlopyrd – 7

Diament 200 SL, Imida 200 SC, Imidachlopyrd 200 SC, Insecol AE, Kohinor 200 SL, Nuprid 200 SC, Ogrodnik AE

Na mocy Rozporządzenia Wykonawczego Komisji (UE) 2020/1643 z dnia 5 listopada 2020 r. substancja czynna imidachlopyrd nie uzyskała przedłużenia zatwierdzenia.

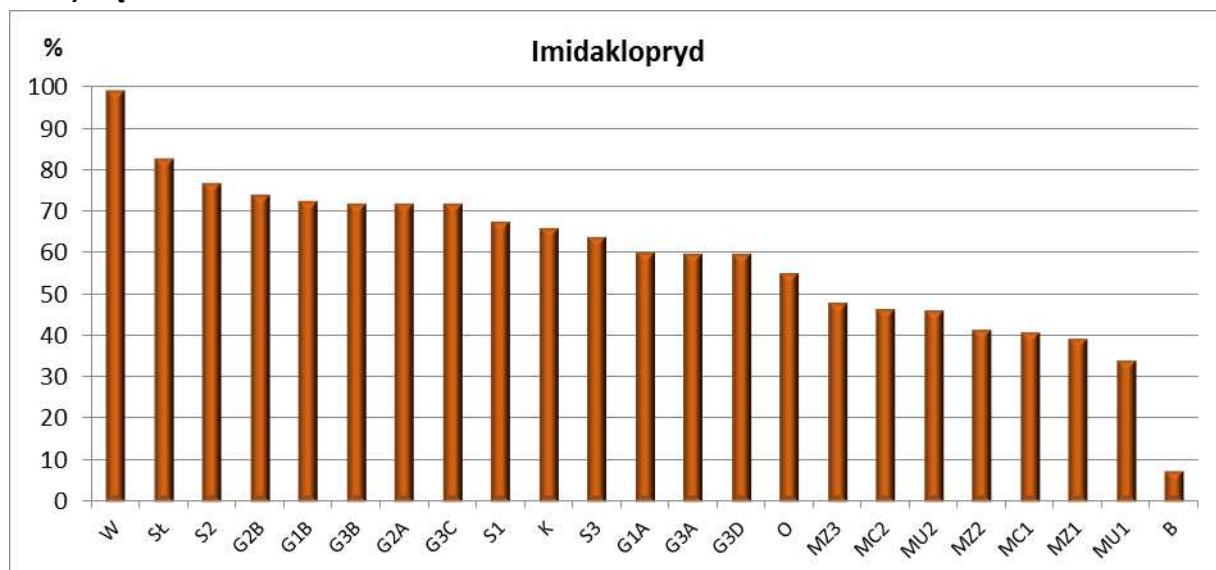
Preparaty zawierające imidachlopyrd są w sprzedaży do 31 lipca 2021 roku. Rolnik może użyć preparat do 31 lipca 2022 roku.

Efektywność usuwania imidachlopyrdu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

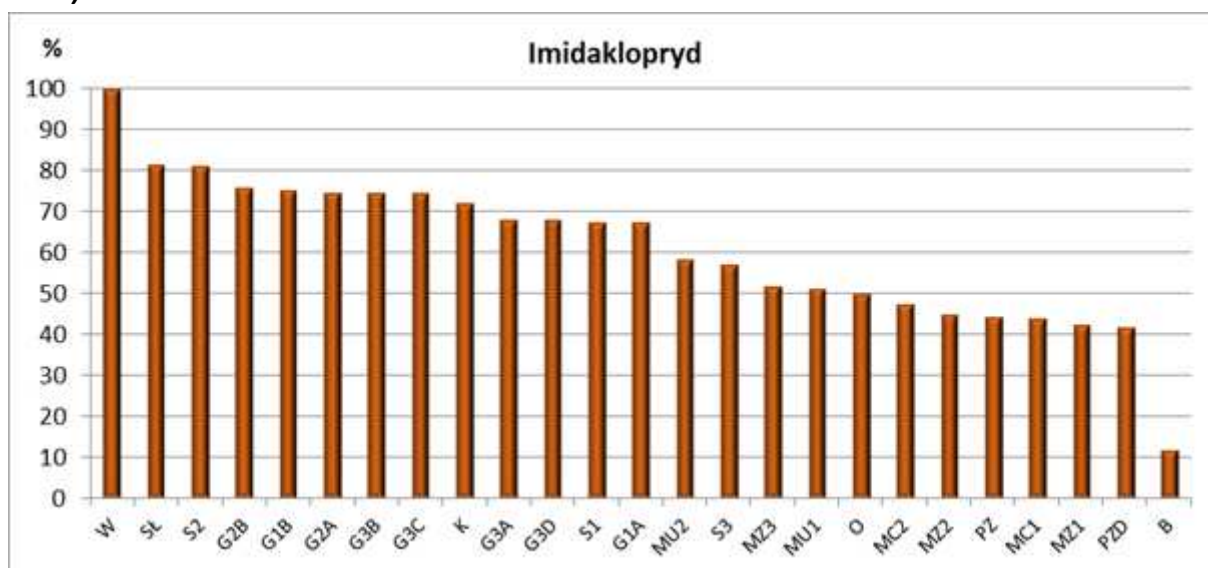
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję imidachlopyrdu był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie związku w 100% w jęczmieniu i w 99% w pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejsze było gotowanie: (i) z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 20 minut (G2B), (ii) ziarna w temp. 80°C w ciągu 20 minut (G1B), (iii) z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 10 minut (G2A), (iv) wspomagane mikrofalami (bez wody) 10 min (G3B), (v) w medium wodnym wspomagane mikrofalami przez 5 minut (G3C), które zredukowało stężenie imidachlopyrdu w zakresie 71-75%. Równie efektywne w tym zbożu okazało się suszenie intensywne w temp. 35°C z nawiewem (S1) i suszenie pół-intensywne - 2 godziny dziennie 35°C z nawiewem (S2) – 71-74% redukcji.

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (8-13%) wpłynął na redukcję stężenia substancji było mielenie (B).

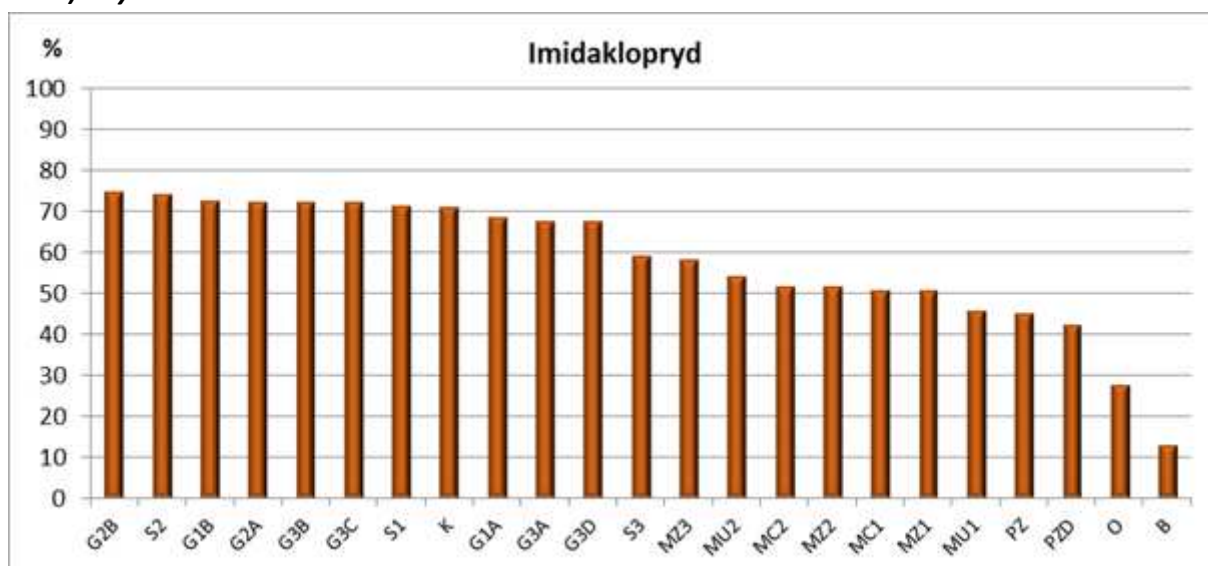
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



PIRYMIFOS METYLOWY INSEKTYCYD

Informacje o substancji czynnej

Pirymifos metylowy jest substancją czynną z grupy związków fosforoorganicznych. Pirymifos metylowy stosowany jest, jako środek owadobójczy o działaniu kontaktowym, pokarmowym i gazowym. Środek ochrony roślin zawierający tę substancję jest przeznaczony do dezynsekcji pustych pomieszczeń magazynowych oraz nasion siewnych i przeznaczonych do konsumpcji.

Stosowany w uprawach

-  pszenica
-  owies
-  inne, dezynsekcja nasion, dezynsekcja pustych pomieszczeń

Zwalcza choroby zbóż

-  wołek zbożowy
-  trojszyk ulec
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające pirymifos metylowy – 7

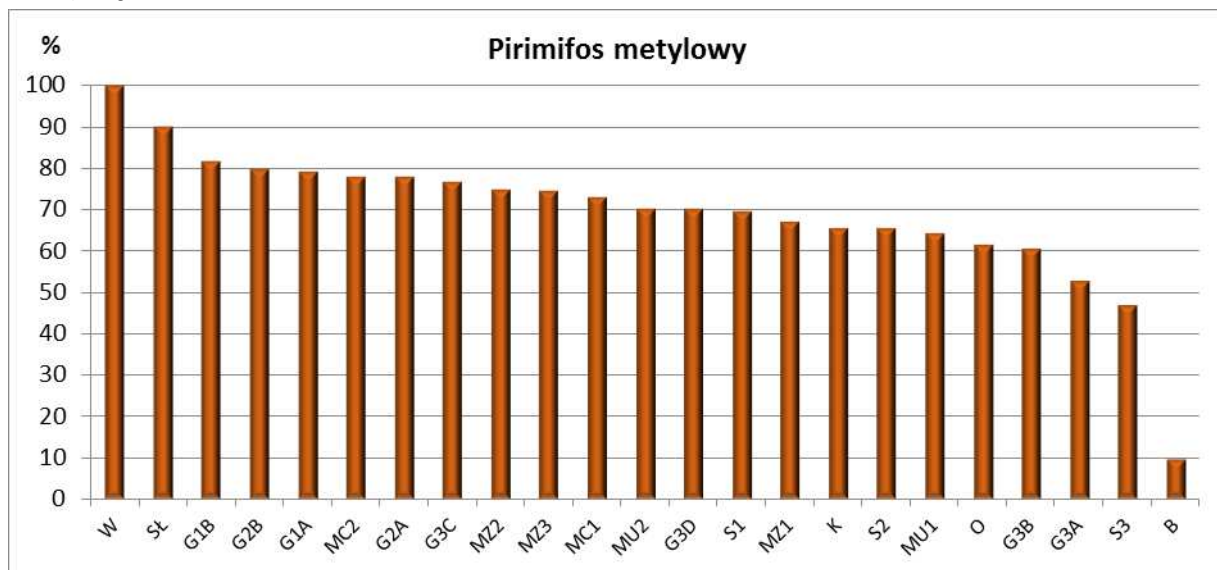
Actellic 20 FU, Actellic 500 EC, Celtic Świeca 20 FU, Rovar 20 FU, Rovar Bis 500 EC, Rovar Duo 500 EC, Wołek 500 EC

Efektywność usuwania pirymifosu metylu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

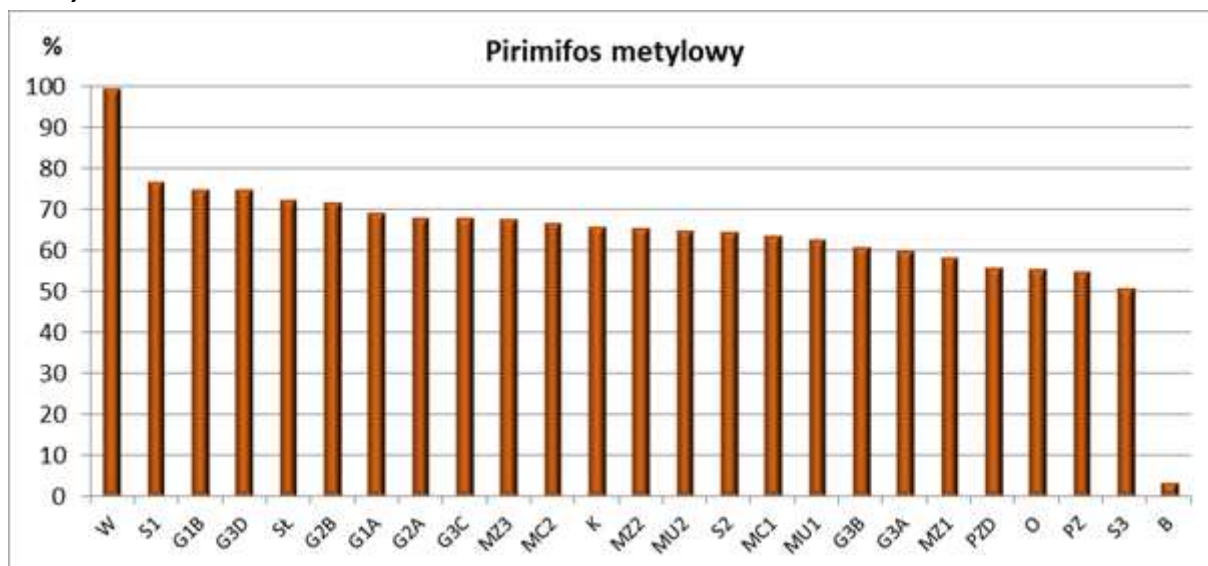
W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję pirymifosu metylowego był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie związku w 100% w jęczmieniu i w pszenicy. W życie najwyższą redukcję pirymifosu odnotowano przy suszeniu intensywnym w temp. 35°C z nawiewem (S1), pieczeniu chleba na zakwasie (PZ) oraz pieczeniu chleba na zakwasie z drożdżami (PZD) (67-68% redukcji).

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (3-10%) wpłynął na redukcję stężenia pirymifosu metylowego było mielenie (B).

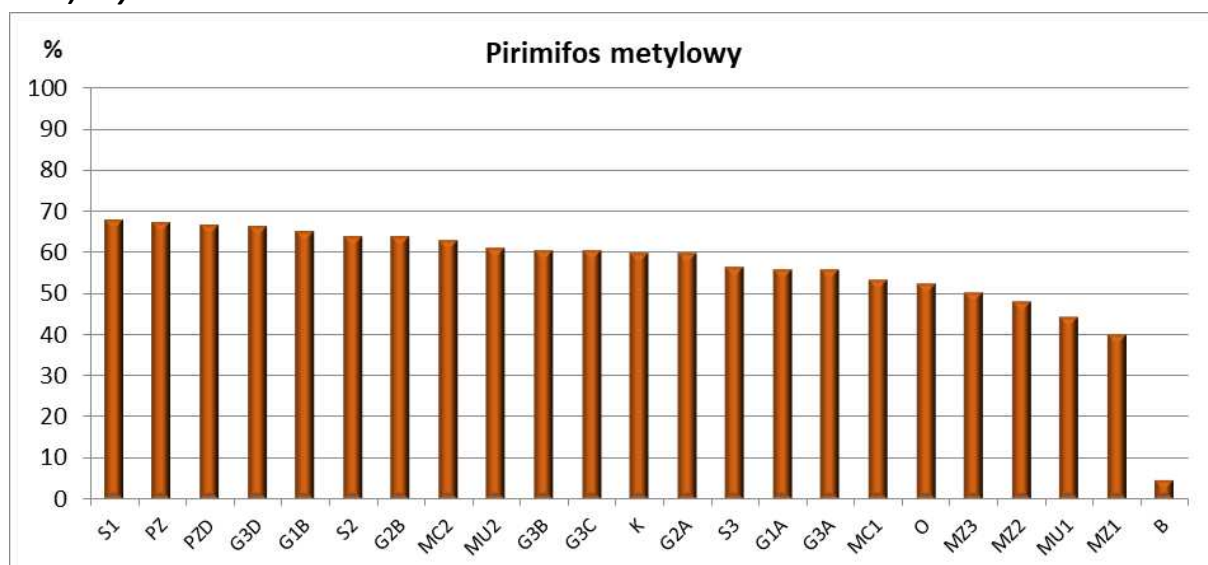
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



PROSULFOKARB HERBICYD

Informacje o substancji czynnej

Prochloraz jest związkiem z grupy imidazoli, będącym substancją aktywną środków grzybobójczych wykazujących działanie wgłębne. Przeznaczony jest do stosowania zapobiegawczego i prewencyjnego w celu ochrony upraw zbóż jarych i ozimych oraz rzepaku ozimego przed chorobami grzybowymi.

Stosowany w uprawach

-  pszenica ozima
-  pszenżyto ozime
-  żyto jare
-  proso
-  pasternak
-  i inne

Zwalcza choroby zbóż

-  ambrozja bylicolistna
-  gwiazdnica pospolita
-  wiechlina roczna
-  chwastnica jednostronna
-  szarłat szorstki
-  i inne

Środki ochrony roślin zawierające prochloraz – 11

Arcade 880 EC, Boxer 800 EC, Boxer Evo EC, Clayton Heed 800 EC, Fidox 800 EC, Jura EC, Krum 800, Professional, Roxy 800 EC, Spannit 800 EC, Takoba 800 EC

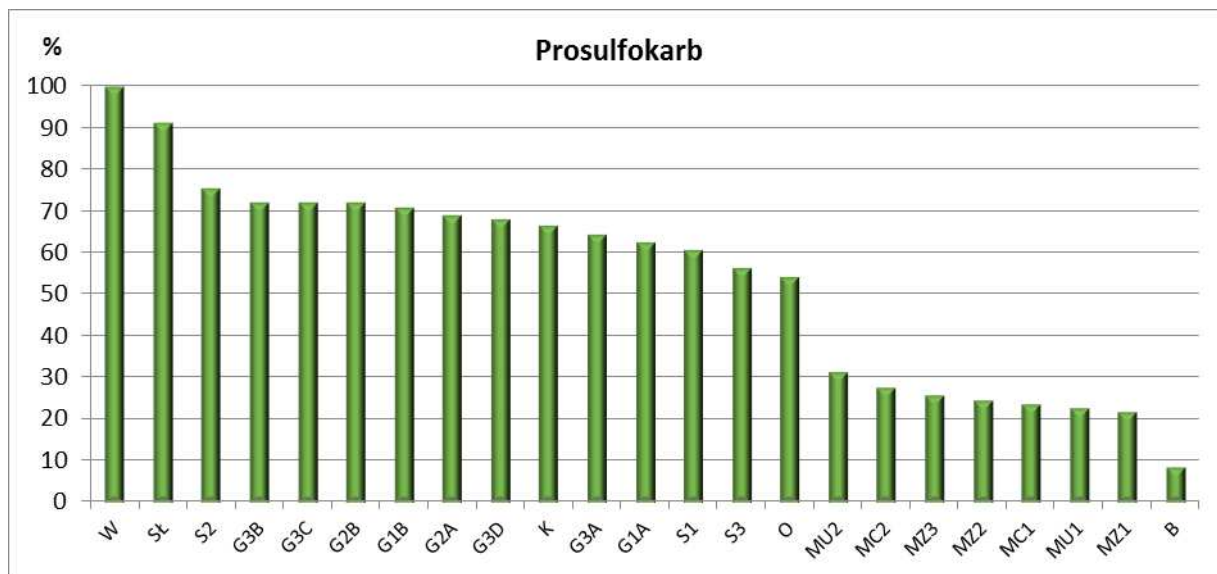
Efektywność usuwania prosulfokarbu z ziarna poddanego procesom technologicznym, wyrażona w procentach ubytku masy

W efekcie przeprowadzenia 24 procesów technologicznych, najefektywniejszym procesem powodującym największą redukcję prosulfokarbu był proces warzenia piwa (W). Proces ten obniżył stężenie związku w 100% w jęczmieniu i w pszenicy. W przypadku żyta najefektywniejsze było gotowanie: (i) z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 20 minut (G2B), (ii) wspomagane mikrofalami (bez wody) 10 min (G3B), (iii) z dodatkiem chlorku sodu w temp. 80°C w ciągu 10 minut (G2A), (iv) w medium wodnym wspomagane

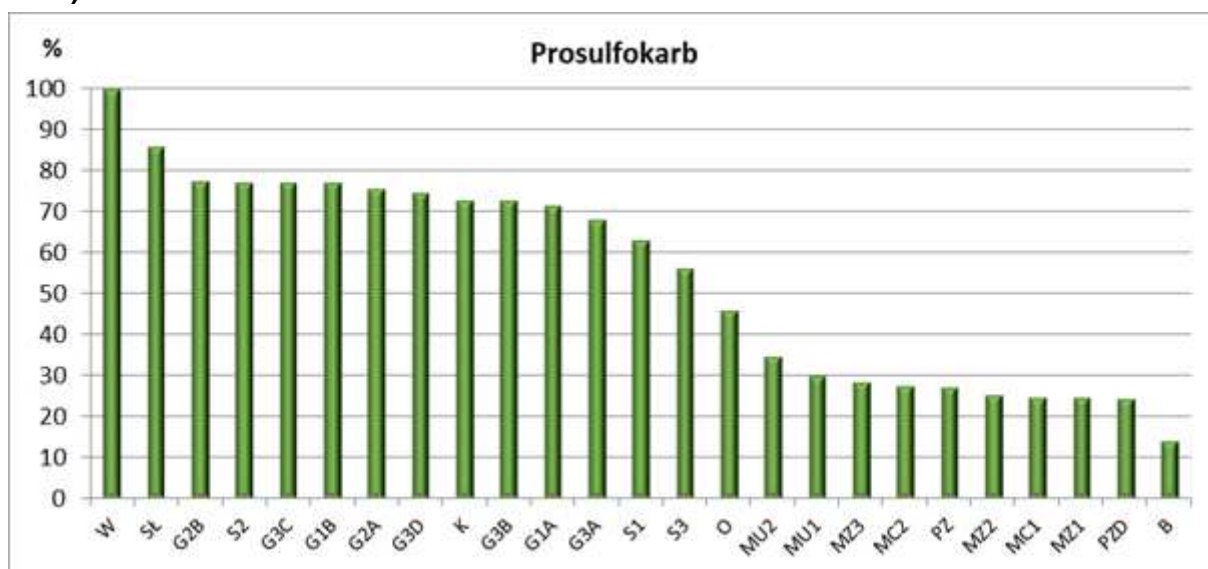
mikrofalami przez 5 minut (G3C), (v) ziarna w temp. 80°C w ciągu 20 minut (G1B). Procesy te zredukowały stężenie związku w zakresie 73-78%. Równie efektywne w tym zbożu okazało się suszenie pół-intensywne (S2) – 76% redukcji.

W badanych trzech zbożach procesem, który w niewielkim stopniu (9-14%) wpłynął na redukcję stężenia substancji było mielenie (B).

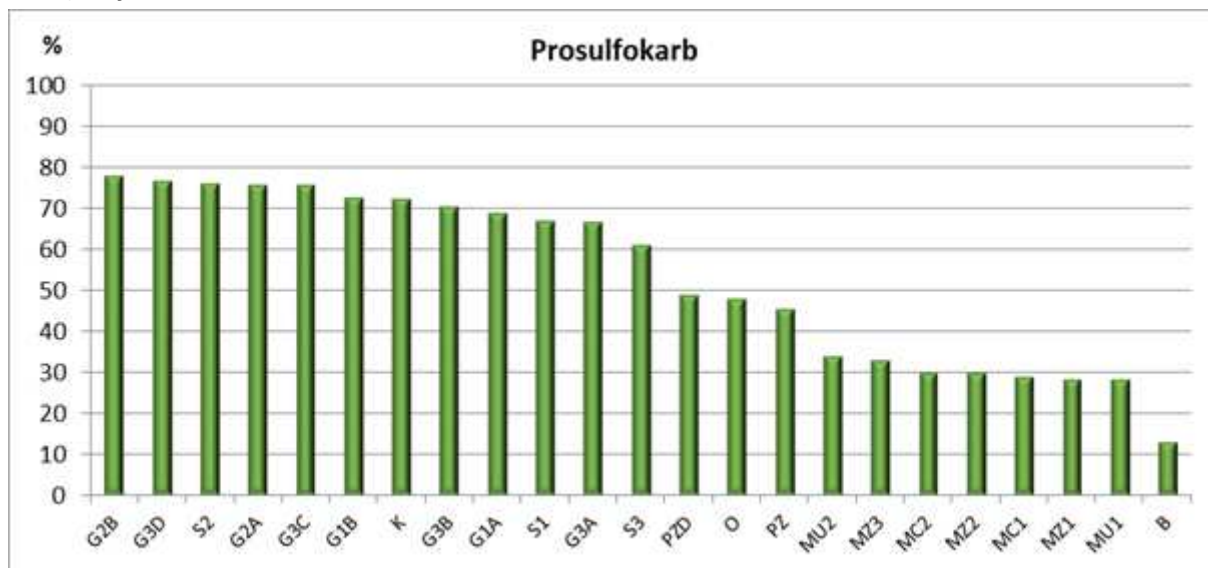
a) Jęczmień



b) Pszenica



c) Żyto



WNIOSKI

1. Efektywność usuwania substancji czynnych środków ochrony roślin jest skorelowana z właściwościami fizykochemicznymi substancji.
2. Efektywność usuwania substancji czynnych środków ochrony roślin jest zależna od gatunku zboża.
3. Tiofanat metylowy (związek z grupy fungicydów) charakteryzował się najniższą efektywnością redukcji.
4. Efekt nieznacznego zredukowania poziomów pozostałości w procesie mycia zaobserwowano dla fungicydów z grupy triazoli (difenokonazol, tetrakonazol i tebukonazol).
5. Prochloraz (związek z grupy fungicydów) charakteryzował się najwyższą efektywnością redukcji.
6. Odnotowano wpływ zastosowania czynników fizycznych tj. promieniowanie elektromagnetyczne i ultradźwięki na redukcję stężeń insektycydów.

Załącznik 1. PRZYKŁADOWE ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN ZAWIERAJĄCE BADANĄ SUBSTANCJĘ CZYNNĄ.

L. p.	Substancja czynna	Grupa chemiczna	FRAC HRAC IRAC	Nazwa ś.o.r.	Uprawa	Agrofag
1	Azoksystrobina	Strubiluryny	FRAC 11	Afrodyta 250 SC	żyto jare, rzepak jary, kalafior, brokuł, jarmuż, kapusta (głowiasta, brukselska, pekińska, włoska, chińska pak-choi, sitowata, chińska, galicyjska, choy-sum), fasola szparagowa, groch, seler, marchew, cebula, por, pomidor w uprawie polowej, pszenica ozima, pszenżyto jare, pszenica jara, żyto ozime, rzepak ozimy, pszenżyto ozime	mączniak prawdziwy, septorioza paskowana liści, brunatna plamistość, rdza brunatna, rynchosporioza, czerń krzyżowych, szara pleśń, zgnilizna Twardzikowa, bielik krzyżowych, pierścieniowa plamistość, kapustnych, mączniak rzekomy, antraknoza, askochytoza, septorioza, zgnilizna szyjki cebuli, rdza, zaraza ziemniaka, alternarioza, septorioza liści
				Agristar 250 SC	kukurydza, ziemniak, szparagi, fasola, kalafior, brokuł, pomidor, pszenica ozima, jęczmień jary, jęczmień ozimy, rzepak ozimy	żółta plamistość liści, drobna plamistość liści, alternarioza rizoktonioza, rdza (brunatna pszenicy, karłowa jęczmienia), purpurowa plamistość pędów, antraknoza, czerń krzyżowych, zaraza ziemniaka, mączniak prawdziwy, brunatna plamistość liści, septorioza paskowana liści, septorioza plew, fuzarioza kłosów plamistość siatkowa jęczmienia, rynchosporioza zbóż, czerń zbóż, szara pleśń, sucha zgnilizna kapustnych, zgnilizna twardzikowa
				Alissa	pszenica ozima, jęczmień ozimy, jęczmień jary, rzepak ozimy, kukurydza, ziemniak, szparagi, fasola, kalafior, brokuł, pomidor pod osłonami	mączniak prawdziwy, brunatna plamistość, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, fuzarioza kłosów, plamistość siatkowa, rynchosporioza, rdza karłowa, czerń zbóż, czerń krzyżowych, szara pleśń, sucha zgnilizna kapustnych, zgnilizna Twardzikowa, żółta plamistość liści, drobna plamistość liści, alternarioza, rizoktonioza, rdza, purpurowa plamistość pędów, antraknoza, zaraza ziemniaka
				Angle	rzepak ozimy, burak cukrowy, burak pastewny, rzepak jary, Inianka siewna, gorczyca sarepska, gorczyca biała, gorczyca czarna, słonecznik, soja, mak, len, konopie	sucha zgnilizna kapustnych, zgnilizna twardzikowa, chwościk, rdza, mączniak prawdziwy, brunatna plamistość, rdza, czerń krzyżowych, bielik krzyżowych, alternarioza, czarna plamistość, cercosporioza, antraknoza, purpurowa cercosporioza soi, septorioza
				Astar 250 SC	ziemniak, pszenica ozima, żyto, jęczmień ozimy, jęczmień jary, pszenżyto ozime, pszenżyto jare, rzepak ozimy, cebula, fasola szparagowa, groch, kapusta głowiasta, kapusta pekińska, kalafior, marchew, sałata, por, seler, papryka	alternarioza, rizoktonioza, mączniak prawdziwy zbóż i traw, brunatna plamistość liści, rdza brunatna, septorioza liści i plew, fuzarioza kłosów, czerń kłosów, rynchosporioza, plamistość siatkowa, rdza jęczmienia, czerń krzyżowych, szara pleśń, zgnilizna twardzikowa, mączniak rzekomy
2.	Imidachlorpryd	Neonikotynoidy	IRAC 4	Diamant 200 SL	pomidor, ogórek, kawa arabska, gerbera, cyklamen perski, sępolia fiołkowa, róża	mączlik szklarniowiec, wełnowiec cytrusowiec, wciorniatek (zachodni, kwiatowiec), mszyca smugowa
				Imida 200 SC	pomidor, ogórek, lilie, chryzantema, hibiskus, cebule lili	mączlik szklarniowiec, wciorniatek tytoniowiec, mszyca smugowa, mszyca ogórkowa, mszyca ogórkowa
				Imidachlorprid 200 SC	Lilia, pomidor, ogórek, chryzantema, hibiskus, gerbera	mszyca ogórkowa, mączlik szklarniowiec, wciorniatek tytoniowiec, mszyca smugowa

				Kohinor 200 SL	pomidor, kawa arabska, ogórek, gerbera, cyklamen perski, sępolia fiołkowa, róża, fuksja anturium	mącznik szklarniowy, wełnowiec cytrusowiec, wciornastek zachodni, larwy wciornastka zachodniego, mszyca smugowa mszyca ziemniaczana
				Nuprid 200 SC	pomidor, ogórek, lilia, chryzantema, hibiskus, gerbera, pomidor	mączlik szklarniowiec, wciornastek tytoniowiec, mszyca ogórkowa, mszyca smugowa, mszyca ogórkowa
3.	Tiofanat metylowy	Strobiluryny	FRAC 1	Dedal 497 SC	pszenica ozima, pszenżyto ozime, jęczmień jary, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, brunatna plamistość liści, fuzarioza kłosów, czern kłosów, rynchosporioza chwościk buraka, rdza buraka
				Dubler Extra 497 SC	pszenica ozima, pszenżyto ozime, jęczmień jary, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, brunatna plamistość, fuzarioza kłosów, czern kłosów, rdza jęczmienia, plamistość siatkowa, rynchosporioza, chwościk
				Duett Ultra 497 SC	pszenica ozima, pszenżyto ozime, jęczmień jary, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, brunatna plamistość liści, fuzarioza kłosów, czern kłosów, rdza jęczmienia, plamistość siatkowa jęczmienia, rdza buraka, rynchosporioza zbóż, chwościk buraka
				Duo 497 SC	pszenica ozima, pszenżyto ozime, jęczmień jary, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, brunatna plamistość, fuzarioza kłosów, czern kłosów, plamistość siatkowa, rychosporioza, chwościk
				Durato Pro 497 SC	pszenica ozima, pszenżyto ozime, jęczmień jary, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, brunatna plamistość, fuzarioza kłosów, czern kłosów, rdza, plamistość siatkowa, rynchosporioza, chwościk
4.	Prochloraz	Imidazole	FRAC 3	Amon 450 EC	pszenica ozima, żyto ozime, rzepak ozimy	łamliwość żdźbła, septorioza paskowana liści, łamliwość żdźbła, czern krzyżowych
				Antero 500 EC	pszenica ozima, rzepak ozimy, pszenżyto ozime	łamliwość żdźbła, septorioza paskowana liści, mączniak prawdziwy, czern krzyżowych, zgnilizna twardzikowa, łoboda rozłożysta, septorioza liści
				Artemis 450 EC	pszenica ozima, pszenżyto ozime, żyto ozime, pszenica jara	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, rdza żółta, septorioza paskowana liści, septorioza plew, rynchosporioza
				Atak 450 EC	pszenżyto ozime, pszenica ozima, żyto ozime, rzepak jary i ozimy	łamliwość żdźbła, septorioza liści, septorioza paskowana liści, czern krzyżowych, zgnilizna twardzikowa
				Atropos 500 EC	pszenica ozima, pszenżyto ozime, rzepak ozimy	łamliwość żdźbła, septorioza paskowana liści, mączniak prawdziwy, septorioza liści czern krzyżowych, zgnilizna twardzikowa
5.	Tetrazonazol	Triazole	FRAC 3	Bagani 125 ME	pszenica ozima, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, rdza żółta, septorioza paskowana liści, chwościk, rdza
				Efficient 125 ME	pszenica ozima, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, rdza żółta, septorioza paskowana liści, chwościk, rdza
				Galileo	pszenica ozima, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, rdza żółta, septorioza paskowana liści, chwościk, rdza
				Rivior	pszenica ozima, burak cukrowy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, rdza żółta, septorioza paskowana liści, chwościk, rdza
				Domark 100 EC	jabłoń, truskawka, róża, chryzantema	parch, mączniak, mączniak prawdziwy, biała plamistość liści, plamistość pierścieniowa

6.	Tebukonazol	Triazole	FRAC 3	Bounty 430 SC	pszenica ozima, jęczmień jary, rzepak ozimy	mączniak prawdziwy, brunatna plamistość, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, fuzarioza kłosów, plamistość siatkowa, rynchosporioza, fuzarioza, sucha zgnilizna, czerń krzyżowych, szara pleśń, zgnilizna twardzikowa
				Celest Trio 060 FS	pszenica ozima, pszenica jara, jęczmień ozimy, jęczmień jary, pszenżyto ozime, żyto ozime	zgorzel, zgorzel siewek, pleśń śniegowa, śnieć, śnieć cuchnąca, śnieć gładka, głownia, głownia pyląca, pasiastość liści,
				Clayton Divot 250 EC	jęczmień jary, jęczmień ozimy, żyto, pszenica ozima, pszenica jara, pszenżyto ozime, pszenżyto jare, żyto	mączniak prawdziwy, rdza jęczmienia, rynchosporioza, plamistość siatkowa, fuzarioza kłosów, czerń zbóż, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, brunatna plamistość
				Beret Trio 060 FS	pszenica ozima, pszenica jara, jęczmień ozimy, jęczmień jary, pszenżyto ozime, żyto ozime	zgorzel, zgorzel siewek, pleśń śniegowa, śnieć, śnieć cuchnąca, śnieć gładka, głownia, głownia pyląca, pasiastość liści, głownia żdźbłowa
				AsPik 250 EC	pszenica ozima, pszenica jara, pszenżyto ozime, pszenżyto jare, jęczmień jary, jęczmień ozimy, żyto ozime, rzepak jary, rzepak ozimy	mączniak prawdziwy, rdza brunatna, septorioza paskowana liści, septorioza plew, brunatna plamistość, fuzarioza kłosów, czerń zbóż, rynchosporioza, rdza jęczmienia, plamistość siatkowa, czerń zbóż, szara pleśń, zgnilizna twardzikowa, czerń krzyżowych, sucha zgnilizna kapustnych
7.	Difenokonazol	Triazole	FRAC 3	Amistar Gold Max	burak (cukrowy, pastewny), rzepak (jary, ozimy), lnianka siewna, gorczyca (sarepska, biała, czarna), słonecznik, soja, mak, len, konopie	chwościk, rdza, mączniak prawdziwy, brunatna plamistość, sucha zgnilizna kapustnych, czerń krzyżowych, zgnilizna twardzikowa, bielik krzyżowych, alternarioza, czarna plamistość, cercosporioza, antraknoza, purpurowa cercosporioza soi, septorioza
				Argus 250 EC	grusza, malina, jeżyna, marchew, pietruszka, burak pastewny, róża, aster, floks, nagietek, gerbera, łyśzec, cyneraria, begonia, goździk, cynia, lewkonie, rośliny ozdobne, doniczkowe, jabłoni	parch (jabłoni, gruszy), rdza malin, zamieranie pędów, rdza jeżyn, mączniak, mączniak prawdziwy, alternarioza, chwościk, brunatna plamistość, czarna plamistość, plamistość liści, antraknoza
				Celest Extra 050 FS	pszenica jara, pszenica ozima, żyto ozime, jęczmień jary, jęczmień ozimy, owies	pleśń śniegowa zbóż i traw, zgorzel siewek, głownia pylącą (pszenicy, jęczmienia), śnieć cuchnąca pszenicy, głownia żdźbłowa żyta, pasiastość liści jęczmienia, pasiastość liści, śnieć (cuchnąca, karłowa pszenicy)
				Dafne 250 EC	rzepak ozimy, ziemniak, burak cukrowy, pszenica ozima, jabłoni, pszenżyto ozime, żyto ozime, jęczmień jary	czerń krzyżowych, mączniak, mączniak prawdziwy, sucha zgnilizna kapustnych, cylindrosporioza, alternarioza, chwościk, rdza brunatna, septorioza (paskowana liści, plew), septorioza liści, parch jabłoni, rynchosporioza, plamistość siatkowa
				Dagonis	ogórek, cukinia, melon, dynia, sałata, cykoria, endywia, roszponka, rukola, pomidor, groch (łuskowy, zielony), burak ćwikłowy, seler, chrzan, słonecznik, pasternak, rzodkiewka, salsefia, bruksel, rzepa, kozłek lekarski, por, cebula marchew, kapusta (brukselska, głowiasta) brokuł, kalafior, truskawka, papryka	mączniak prawdziwy (baldaszkowatych, dyniowatych, pomidora), zgnilizna twardzikowa, brunatna plamistość, zgorzelowa plamistość, askochytoza, rdza, alternarioza (cebuli, naci), rizoktonioza, czerń krzyżowych, plamistość pierścieniowa
8.	Piryntos metylowy	Fosfoorganiczne	IRAC 1B	Actellic 500 EC	pszenica, pszenżyto, jęczmień, owies	wołek zbożowy, spichlerz surynamski, trojszyk, wołek,
				Rovar Bis 500 EC	dezynsekcja pustych pomieszczeń, dezynsekcja nasion, pszenica, pszenżyto, jęczmień, owies	wołek zbożowy, spichrz surynamski, trojszyk ulec
				Rovar Duo	dezynsekcja pustych pomieszczeń, dezynsekcja nasion,	wołek zbożowy, spichrz surynamski, trojszyk ulec

9.	Prosulfokarb	Tiokarbaminiany	IRAC N	500 EC	pszenica, pszenżyto, jęczmień, owies	
				Rovar 20 FU	pomieszczenia, magazyny, silosy zbożowe, silosy paszowe	wołek zbożowy, trojszyk ulec, spichrzek surynamski, kapturzik zbożowiec, omacnica spichrzanka, rozkruszek mączny
				Wołek 500 EC	dezynsekcja pustych pomieszczeń, dezynsekcja nasion, pszenica, pszenżyto, jęczmień, owies	wołek zbożowy, spichrzek surynamski, trojszyk ulec
				Boxer 800 EC	żyto jare, proso, cebula, czosnek, por, marchew, pietruszka, seler (korzeniowy, naciowy), chrzan, bobik, groch pastewny, łubin, soczewica, słonecznik, soja, len zwyczajny, konopie siewne, rozdobne, krzewy ozdobne, byliny rabatowe, pasternak, żyto, pszenica ozima, jęczmień ozimy, pszenżyto ozime, ziemniak	gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, komosa biała, miotła zbożowa, przetacznik (bluszczkowy, perski), przytulia czepna, fiołek polny, mak polny, rdestówka powojowata, rumianek pospolity, wiechlina roczna
				Clayton Heed 800 EC	pszenica ozima, żyto jare, proso, cebula, por, czosnek, marchew, pietruszka, pasternak, seler (korzeniowy, naciowy), chrzan, bobik, groch pastewny, łubin (wąskolistny, żółty, biały), soczewica, słonecznik, soja, len zwyczajny, konopie siewne, rośliny ozdobne, byliny, krzewy ozdobne	gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, komosa biała, miotła zbożowa, przetacznik (bluszczkowy, perski), przytulia czepna
				Krum 800	pszenica ozima, jęczmień ozimy, pszenżyto ozime, żyto ozime, ziemniak, żyto jare, proso, cebula, por (z siewu, z rozsady), czosnek, seler (naciowy, korzeniowy), chrzan, marchew, pietruszka pasternak, bobik, groch pastewny, łubin (biały, żółty, wąskolistny), soczewica, słonecznik, soja, len zwyczajny, konopie siewne rośliny ozdobne, byliny, krzewy ozdobne	gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, komosa biała, miotła zbożowa, przetacznik bluszczkowy, przetacznik perski, przytulia czepna
				Spannit 800 EC	pszenica ozima, żyto jare, proso, cebula, por, czosnek, marchew, pietruszka, pasternak, seler korzeniowy, seler naciowy, chrzan, bobik, groch pastewny, łubin (wąskolistny, żółty, biały), soczewica, słonecznik, soja, len zwyczajny, konopie siewne, rośliny ozdobne, byliny, krzewy ozdobne	gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, komosa biała, miotła zbożowa, przetacznik (bluszczkowy, perski), przytulia czepna
				Takoba 800 EC	pszenica ozima, żyto jare, proso, cebula, por, czosnek, marchew, pietruszka, pasternak, seler (korzeniowy, naciowy), chrzan, bobik, groch pastewny, łubin (wąskolistny, żółty, biały), soczewica, słonecznik, soja, len zwyczajny, konopie siewne, rośliny ozdobne, byliny, krzewy ozdobne	gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, komosa biała, miotła zbożowa, przetacznik (bluszczkowy, perski), przytulia czepna
				Decis Expert 100 EC	rzepak ozimy, aronia, grusza, porzeczka (biała, czarna, czerwona), borówka wysoka, wiśnia, czereśnia, truskawka, malina, pomidor, kapusta, brokuł, kalafior, marchew, groch, fasola, cebula	pchełka, chowacz (brukwiacek, podobnik), słodyszek rzepakowy, szkodniki łuszczynowe, przyszcerek kapustnik, mszyca, omacnica jarzębianka, miódówka gruszowa plamista, nasionnica trześniówka, muszka płomokrzydła, kwiecień malinowiec, przyszcerek, przyszcerek namalinek łodygowy, śmietka, stonka
				Deka 2,5 EC	rzepak jary, rzepak ozimy, pszenica ozima, burak pastewny, marchew, kapusta głowiasta biała, brokuł, kalafior, pomidor, śliwa, wiśnia, czereśnia, grusza,	słodyszek rzepakowy, chowacz czterozębny, żółwinek zbożowy mszyce, pchełka burakowa, drobnica burakowa, śmietka, ćwiklanka, połyśnica marchwianka, bielinek (kapustnik, rzepnik), stonka

1 1.	Cypermetyna	Pyretroidy	IRAC 3A		truskawka	ziemniaczana, muszka plamoskrzydła, nasionnica trześniówka, miodówki, kwiecień malinowiec, zwójka (rózóweczka, truskaweczka, poziomeczka, jabłoneczka jesienna, złocienióweczka)
				Deltakill	rzepak ozimy, pszenica ozima, ziemniak	chowacz (brukwiacek, czterozębny), słodyszek rzepakowy, mszyce, stonka ziemniaczana, larwy, chrząszcze
				Desha 2,5 EC	burak pastewny, marchew, kapusta głowiasta, brokuł, kalafior, pomidor, śliwa, wiśnia, czereśnia, grusza truskawka, pszenica ozima, rzepak jary, rzepak ozimy	mszyce, pchełka burakowa, drobnica burakowa, śmietka, ćwiklanka, połyśnica marchwianka, bielinek (kapustnik, rzepnik), stonka ziemniaczana, muszka plamoskrzydła, nasionnica trześniówka, miodówki, kwiecień malinowiec, zwójka (rózóweczka, truskaweczka, poziomeczka, jabłoneczka jesienna, złocienióweczka), żółwinek zbożowy, słodyszek rzepakowy
				Matrix 2,5 EC	rzepak (jary, ozimy), pszenica ozima, marchew, kapusta głowiasta biała, brokuł, kalafior, pomidor, śliwa, wiśnia, czereśnia, grusza, truskawka	słodyszek rzepakowy, chowacz czterozębny, żółwinek zbożowy, mszyce, pchełka burakowa, drobnica burakowa, śmietka, ćwiklanka, połyśnica marchwianka, bielinek (kapustnik, rzepnik), stonka ziemniaczana, muszka plamoskrzydła, nasionnica trześniówka, miodówki, kwiecień malinowiec, zwójka (rózóweczka, truskaweczka, poziomeczka, jabłoneczka jesienna, złocienióweczka)
			IRAC 3A	Afi Max 500 EC	pszenica ozima, pszenica jara, jęczmień jary, ziemniak, rzepak ozimy, kapusta głowiasta, groch siewny, groch pastewny, por, konopie siewne, len zwyczajny, gorczyca biała, gorczyca czarna, gorczyca sarepska, rzepak jary, bobik, łubin wąskolistny, łubin biały, łubin żółty, peluska, soja, fasola, soczewica, bób, fasola szparagowa, kapusta brukselska, kapusta czerwona, kapusta włoska, brokuł, kalafior, sałata cebula, czosnek, szalotka, rośliny ozdobne, krzewy, byliny, rośliny jednoroczne	mszyca zbożowa, skrzypionki, stonka ziemniaczana, larwy, chrząszcze, słodyszek rzepakowy, chowacz czterozębny, chowacz podobnik, tantniś krzyżowiaczek, mszyca grochowa, wciornastki pchełki, zmieniki, bielinek kapustnik, bielinek rzepnik, błyszczka jarzynówka, piętnówka kapustnica, wciornastki, błonkówki, gąsienice motyli
				Aphicar Duo 400 EC	rzepak ozimy, ziemniak, rzepak jary	słodyszek rzepakowy, stonka ziemniaczana
				Belem 0,8 MG	ziemniak, rzepak ozimy, marchew, pietruszka, seler, pasternak, rzepak jary	drutowce, śmietka kapuściana, pchełka rzepakowa, połyśnica marchwianka
				Cimex Forte 500 EC	pszenica ozima, pszenica jara, jęczmień jary, rzepak ozimy, kapusta głowiasta, fasola, groch siewny, por, cukrowy, konopie siewne, len zwyczajny, gorczyca biała, gorczyca czarna, gorczyca sarepska, rzepak jary, bobik, łubin biały, łubin wąskolistny, łubin żółty, groch siewny pastewny, peluska, soja, fasola, groch siewny, soczewica, bób, fasola szparagowa, kapusta włoska, kapusta brukselska, kapusta czerwona, kalafior, sałata, brokuł, cebula, czosnek, szalotka, rośliny ozdobne, krzewy, byliny, rośliny jednoroczne, ziemniak	mszyca zbożowa, skrzypionki stonka ziemniaczana, larwy, chrząszcze stonki ziemniaczanej słodyszek rzepakowy, chowacz czterozębny, chowacz podobnik tantniś krzyżowiaczek, mszyca grochowa, wciornastki, pchełki, bielinek kapustnik, bielinek rzepnik, błyszczka jarzynówka, mszyce, pchełki, piętnówka kapustnica, błonkówki, mszyce, zmieniki, gąsienice motyli mszyca zbożowa, błyszczka jarzynówka, mszyce
				Cyperfor II 100 EC	rzepak ozimy, pszenica ozima, jabłoń, kapusta, głowiasta biała, sadzonki sosny, zabezpieczanie	słodyszek rzepakowy, chowacz czterozębny, skrzypionki, mszyce zwójkówki, mszyca jabłoniowa, mszyca jabłoniowo-babkowa

					surowca drzewnego, zwalczanie szkodników wtórnych	gąsienice, bielinka kapustnika, bielinka rzepnika, piętnówki kapustnicy, korniki, tantnisia krzyżowiaczka, mszyca kapuściana, szeliniak sosnowiec
1 2.	Beta-cyflutryna	Pyretroidy	IRAC 3A	Alfazot 025 EC	pszenica ozima, rzepak ozimy, burak cukrowy, ziemniak, kapusta, cebula	mszyca zbożowa, skrzypionki chowacz (brukwiacek, czterozębny, podobnik), pryszczarek kapustnik, pchełka burakowa, larwy stonki ziemniaczanej, chrząszcze stonki ziemniaczanej, stonka ziemniaczana, gąsienice bielinka rzepnika, gąsienice tantnisia krzyżowiaczka, piętnówka kapustnica, mszyca kapuściana, wciornastek tytoniowiec
				Pitbul 025 EC	pszenica ozima, rzepak ozimy, burak cukrowy, ziemniak, kapusta głowiasta biała, cebula	mszyca zbożowa, skrzypionki chowacz (brukwiacek, czterozębny, podobnik), pryszczarek kapustnik, pchełka burakowa, chrząszcze stonki ziemniaczanej, larwy, bielinek kapustnik, gąsienice, gąsienice bielinka kapustnika, gąsienice bielinka rzepnika, piętnówka kapustnica, mszyca kapuściana, wciornastek tytoniowiec
				Tekapo 025 EC	rzepak ozimy, burak cukrowy, ziemniak, kapusta (głowiasta biała, brukselska, włoska), cebula, czosnek, por, pomidor, papryka, ogórek, brokuł, kalafior, sałata, groch, fasola, peluszka, bobik, len (oleisty, włóknisty)	chowacz (brukwiacek, czterozębny, podobnik), szkodniki tuszczynowe, pryszczarek kapustnik, pchełka burakowa, larwy, stonka ziemniaczana, chrząszcze, chrząszcze stonki ziemniaczanej, gąsienice (bielinka kapustnika, tantnisia krzyżowiaczka), bielinek (kapustnik, rzepnik), tantnis krzyżowiaczek, mszyca kapuściana, piętnówka kapustnica, wciornastek tytoniowiec, wciornastki, zmienniki, pachówka strąkóweczka, oprzędziki, mszyca, strąkowiec, pchełka lnowa, wciornastek (kalarepowiec, lnowiec)