



Białystok, 15.11.2022

INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

SPRAWOZDANIE

z badań podstawowych prowadzonych w 2022 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 owocach jagodowych i ich produktach przetworzonych
-------------------------	---

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

WYKONAWCY BADAWCZEGO	PROJEKTU dr hab. Piotr Kaczyński, prof. IOR-PIB dr Izabela Hrynko dr Magdalena Jankowska dr Ewa Rutkowska mgr Piotr Iwaniuk mgr inż. Rafał Konecki mgr Aleksandra Pietraszko
---------------------------------	--

Źródło finansowania badań: Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi na podstawie decyzji MRiRW z dnia 12.04.2022 r., DEJ.re.027.4.2022

Pieczęć i podpis wnioskodawcy

WSTĘP I CEL BADAŃ

Owoce, a także ich produkty przetworzone powinny być obecne w diecie każdego człowieka. Zgodnie z wytycznymi ekspertów ds. żywienia zaleca się ich spożycie minimum 400 g dziennie ze względu na prozdrowotne właściwości. Grupa owoców jagodowych (aronia, żurawina, truskawka, malina, winogrona, rokitnik, owoce czarnego bzu, borówka, jeżyna, dereń i czarna porzeczka) charakteryzuje się zawartością cennych przeciwutleniaczy i antocyjanów, witamin, minerałów oraz błonnika (Yang i in. 2011, Schulz i in. 2019). Polska jest potęgą w produkcji owoców jagodowych, które niezwykle cenione są na całym świecie (Wójcik i in. 2020).

Plantacje owoców jagodowych są podatne na atak patogenów grzybowych, szkodników oraz chwastów (Timofeeva i in. 2017, Asaturova i in. 2021). Z tego powodu środki ochrony roślin (ś.o.r.) są wielokrotnie stosowane podczas całego okresu wzrostu, a także nawet w fazie owocowania (Sharma i in. 2010). Dlatego też, owoce obok niezbędnych i cennych substancji odżywczych mogą zawierać pozostałości **ś.o.r.**, które są zarazem krytycznym wyróżnikiem jakości i bezpieczeństwa żywności (Łozowicka i in. 2016).

Wśród chorób grzybowych, plantacje owoców jagodowych najczęściej są porażone przez **szara pleśń, antraknozę i mączniaka prawdziwego**, zaś wśród szkodników w uprawie truskawek dominuje **roztocz truskawkowiec i przędziorek chmielowiec**, malin - **kwieciak malinowiec i kistnik malinowiec**, a porzeczek - **wielkopąkowiec porzeczkowy i przeziernik porzeczkowiec**.

W ochronie przed szarą pleśnią, działaniem interwencyjnym i wyniszczającym charakteryzują się fungicydy Bigalo, Sarantos 33 WG, Signum 33 WG, Singapur 33 WG, Spector 33 WG, zawierające substancje czynne (s.cz.) boskalid, pyraklostrobinę, cyprodinil i fludioksonil. Obecne są one również w Botrefin, Fludiocyp 62,5 WG, Mars 62,50 WG, Pleśń Stop, Puenta 62,50 WG, Sextans 62,5 WG, Switch 62,5 WG. Wśród fungicydów skutecznie ograniczających rozwój antraktozy jest azoksytrobiną i difenokonazol, występujące w preparatach Ortiva Top 325 SC, Scorpion 325 SC, Tarantula 325 SC. Preparaty stosowane zapobiegawczo i interwencyjnie do zwalczania mączniaka na bazie trifloksytrobiną to Magnicur Gold, Zato 50 WG.

Do zwalczania szkodników truskawek stosuje się fenpiroksymat występujący w ś.o.r. Ortus 05 SC oraz spiroidiklofen będący substancją czynną ś.o.r. Envidor 240 SC. Natomiast do zwalczania szkodników malin zalecany jest Mospilan 20 SP i Kobe 20 SP zawierające acetamipryd.

Występowanie szkodników czarnej porzeczki ogranicza się preparatami Ortus 05 SC z fenpiroksymatem, Movento 100 SC ze spirotetramatem i Aceplan 20 SP, Acetamip 20 SP,

Acetamoc, Kobe 20 SP, Lanmos 20 SP, Marabel 20 SP oraz Sekil 20 SP, wszystkie z acetamiprydem.

Zmiany zachodzące w stylu życia konsumentów i rosnąca ich świadomość żywieniowa, a przez to coraz większe wymagania wysokiej jakości produktów, pozbawionych zanieczyszczeń chemicznych oraz środowiskowych, doprowadziły do rozwoju produkcji ekologicznej. Według Głównej Inspekcji Artykułów Rolno-Spożywczych łączna powierzchnia ekologicznych użytków rolnych w Polsce w 2021 wyniosła 549 tys. ha, o 40 tys. hektarów więcej niż w roku 2020 (509 tys ha). Uprawy sadownicze i jagodowe (owoce) w Polsce zajmują powierzchnię około 46 854,8 ha, co stanowi 9,2% powierzchni ekologicznych użytków rolnych (Raport 2021, opracowanie IJHARS).

W celu zagwarantowania konsumentom, że produkt żywnościowy oznakowany terminem „ekologiczny, EKO” jest odpowiedniej jakości oraz został wytworzony zgodnie z wymaganiami w zakresie produkcji określonymi przepisami, **produkcja ekologiczna jest objęta systemem nadzoru „od pola do stołu”** przez jednostki certyfikujące.

Badania zawartości pozostałości środków ochrony roślin w próbkach pochodzących z rolnictwa ekologicznego w celu stwierdzenia zgodności z wymogami produkcji ekologicznej są prowadzone na zlecenie jednostek certyfikujących w **Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku Instytutu Ochrony Roślin - Państwowego Instytutu Badawczego. Ponadto analogiczne badania są prowadzone w ramach kontroli urzędowej obejmujące próbki z integrowanej ochrony roślin, jak też na zlecenie przedsiębiorców indywidualnych** (Łozowicka i in. 2012).

W ramach badań urzędowej kontroli pozostałości środków ochrony roślin przeprowadzonej w latach 2017-2021, finansowanej ze środków Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi, przeanalizowano między innymi 161 próbek owoców jagodowych, w tym: 52 próbki malin, 54 porzeczki oraz 55 truskawek. Pozostałości ś.o.r. wykryto w 63% badanego ogółu próbek.

Pośród przebadanych próbek malin pozostałości ś.o.r. stwierdzono w 42%. Wykryto 21 związków, z których najczęściej wykrywano fungicydy takie jak pirymetanil (18%), boskalid (15%) oraz cyprodinil i piraklostrobina (13%). W 1 próbce (2%) stwierdzono pozostałości ditiokarbaminianów przekraczające najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości. W jednej próbce (2%) wykryto pozostałości mepanipiryumu, niedozwolonego do ochrony malin w Polsce (Raport 2017-2021; Sprawozdanie z badań ekologicznych 2018, 2020, 2021, opracowanie IOR-PIB).

Pozostałości ś.o.r. wykryto w 76% próbek porzeczki czarnej i czerwonej. Stwierdzono obecność 19 substancji czynnych, z których najczęściej wykrywano fungicydy takie jak: ditiokarbaminiany (16%), trifloksystrobina (14%), oraz insektycyd - acetamipryd (11%). W 12 próbkach (22%) stwierdzono pozostałości ś.o.r. niedozwolonych do ochrony porzeczki w Polsce (boskalid, chloropiryfos, cypermetryna, difenokonazol, pirymetanil, pikoksystrobina,

pirymikarb, pyraklostrobina oraz tebukonazol). W jednej próbce (2%) stwierdzono pozostałości chloropirifosu powyżej określonego najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP).

W 40% próbek truskawek wykryto pozostałości 20 substancji czynnych. Najczęściej stwierdzano obecność boskalidu (15% próbek), fludioksonilu (13%) oraz cyprodinilu (12%). W jednej próbce (1,8%) stwierdzono pozostałości desmedifamu przekraczające NDP (Raport 2017-2021, opracowanie IOR-PIB; Sprawozdanie z badań ekologicznych 2018, 2020, 2021, opracowanie IOR-PIB).

W badaniach pozostałości środków ochrony roślin prowadzonych w latach 2019-2021 **próbek owoców jagodowych lub częściach zielonych roślin, liściach oraz w ich produktach przetworzonych sokach, suszach pochodzących z plantacji ekologicznych w 20% (115 próbek)** wykryto pozostałości środków ochrony roślin. W badanym materiale stwierdzono niedozwolone w rolnictwie ekologicznym pozostałości insektycydów (m.in. acetamipryd, chlopipryfos, DEET, cypermetryna), fungicydów (boskalid, tebukonazol) oraz herbicydów (pendimetalina, napropamid). Ponad 15% próbek zawierało więcej niż jedną substancję czynną, w pojedynczej próbce liści truskawek oznaczono aż 9 różnych związków.

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 aspekcie bezpieczeństwa żywności, owoce zawierające pozostałości ś.o.r., niosą potencjalne zagrożenie toksykologiczne. Konsumenci spożywają owoce w postaci surowej, ale ze względu na krótkotrwałość i sezonowość, dużą popularnością cieszy się ich forma przetworzona, która także zapobiega marnotrawstwu owoców. **Procesy technologiczne** stosowane w przetwórstwie owocowym wpływają na poziomy substancji zanieczyszczających obecnych w lub na produktach roślinnych i mogą być jednym ze sposobów ich eliminacji bądź minimalizacji stężeń.

Proces technologiczny stanowi zbiór czynności zmieniających właściwości chemiczne i fizyczne produktu roślinnego, ale także zmieniających właściwości chemiczne i fizyczne substancji czynnych, przekształcając go w większości przypadków w produkt bezpieczny do spożycia.

W przemyśle przetwórczym można wyróżnić kilka zasadniczych etapów: obróbka wstępna z zastosowaniem medium wodnego i czynnika mechanicznego (mycie, płukanie, obieranie, rozdrabnianie, segregacja itp.), obróbka z wykorzystaniem zróżnicowanego czynnika temperaturowego (gotowanie, smażenie, pasteryzacja, liofilizacja, pieczenie, sterylizacja, konserwacja itp.) oraz obróbka końcowa (pakowanie, rozlewanie, etykietowanie itp.) (Jankowska i in. 2021).

Miarą efektywności wpływu procesu technologicznego na zawartość substancji czynnej w produkcie końcowym jest wielkość współczynnika przetwarzania (*ang. processing factor*, PF)

i jest ona unikatowa i charakterystyczna dla każdej kombinacji: **substancja czynna/produkt/proces technologiczny**.

Jest to wskaźnik identyfikujący zmniejszenie czyli redukcję ($PF < 1$) lub zwiększenie czyli zagęszczenie ($PF > 1$) stężenia danej substancji czynnej w produkcie końcowym w stosunku do produktu wyjściowego, np. surowych nieprzetworzonych owoców (Jankowska i in. 2019).

Celem realizacji projektu było:

- 1) przeprowadzenie doświadczeń polowych** celem pozyskania zanieczyszczonego materiału trzech gatunków owoców jagodowych poprzez aplikację podwójnych dawek najczęściej stosowanych w ochronie plantacji jagodowych środków ochrony roślin zawierających 17 substancji czynnych, wytypowanych na podstawie badań kontroli urzędowej i badań produktów ekologicznych w latach 2017 – 2021;
- 2) opracowanie metod analitycznych** celem określenia stężeń wyjściowych badanych związków w trzech gatunkach owoców i ich produktach przetworzonych;
- 3) określenie wpływu procesów technologicznych, z uwzględnieniem zróżnicowanych warunków temperaturowych i innych czynników** na redukcję/koncentrację substancji czynnych niedopuszczonych do stosowania w rolnictwie ekologicznym w trzech gatunkach owoców jagodowych poprzez ocenę efektywności procesów technologicznych wyrażonych unikatowymi współczynnikami PF;
- 4) ocenę kompleksową procesów technologicznych** pod kątem wpływu na zanieczyszczenia chemiczne;
- 5) przeprowadzenie wielowymiarowej analizy statystycznej** celem odnalezienia zależności pomiędzy właściwościami fizyko-chemicznymi a zachowaniem analizowanych substancji czynnych poddanych zróżnicowanym procesom technologicznym.

Hipotezy badawcze:

- W wyniku zastosowanego procesu technologicznego poziomy stężenie substancji czynnych ś.o.r. niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym w owocach jagodowych zmienia się na skutek ich redukcji lub koncentracji.
- Procesy technologiczne będą wpływać w zróżnicowany sposób na poziom pozostałości substancji czynnych należących do różnych grup chemicznych.
- Przypuszcza się, że w wyniku zastosowanego procesu technologicznego poziomy stężenie niektórych substancji czynnych ś.o.r., niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym będą

niewykrywalne w owocach jagodowych, poniżej poziomu wykrywalności metody analitycznej.

- Stopień redukcji/koncentracji poszczególnych ś.o.r. będzie zróżnicowany, w zależności od gatunku owoców jagodowych.
- Właściwości fizyko-chemiczne determinują zachowanie substancji czynnych poddanych zróżnicowanym procesom technologicznym.

MATERIAŁ I METODY WYKONANIA BADAŃ

Doświadczenia polowe

Doświadczenia polowe w uprawie malin, porzeczek i truskawek założono w miejscowościach Folwarki Tylwickie oraz Mocarze, woj. podlaskie. Na wyznaczonych powierzchniach upraw (poletka o zróżnicowanych długościach i szerokościach, łącznie ok. 300 m² każde (z wyodrębnionymi trzema, czterema subpoletkami, plantacje truskawek, malin i porzeczki w dwóch lokalizacjach) przeprowadzono zabiegi ś.o.r. z wykorzystaniem opryskiwacza plecakowego z 4 dyszami (XR Tee Jet 110 06 XR) z wydatkiem cieczy 600 L/ha. Wydzielono poletka kontrolne bez stosowania ochrony chemicznej, celem przeprowadzenia walidacji metody analitycznej.

Zabiegi 11 dozwolonymi środkami ochrony roślin zawierającymi 14 substancji czynnych w uprawie malin (podzielone na trzy grupy zabiegowe), 9 dozwolonymi środkami ochrony roślin zawierającymi 11 substancji czynnych w ochronie upraw porzeczek (podzielone na trzy grupy zabiegowe) oraz 14 dozwolonymi środkami ochrony roślin zawierającymi 17 substancji czynnych (podzielone na cztery grupy zabiegowe) w ochronie upraw truskawek. Zabiegi przeprowadzono na jedną lub dwie doby przed planowanym zbiorem w odstępie 20 minut w dwukrotnej zalecanej dawce podanej w etykiecie danego preparatu. Poszczególne subpoletka oddzielono zasłonami foliowymi, poszczególne poletka oddzielono zasłonami foliowymi od pozostałych części pola w celu uniknięcia zniesienia cieczy roboczej. Wszystkie plantacje dokładnie oznaczono, oddzielono taśmami i umieszczono tablice informacyjne o prowadzonych badaniach i ostrzeżenie przed zbiorem toksycznych owoców.

Wśród środków ochrony roślin znajdowało się 10 preparatów fungicydowych, 2 akarycydowe oraz 2 insektycydowe (**Tabela 1**). Dobę lub dwa dni po zabiegu przeprowadzono zbiór owoców z całej powierzchni doświadczenia. Zbiory powtórzono po tygodniu, dwóch, trzech w celu usunięcia owoców zawierających pozostałości środków ochrony roślin.

Tabela 1. Wykaz zaaplikowanych środków ochrony roślin zalecanych/niezalecanych w uprawie owoców jagodowych.

Lp.	Preparat	Substancja czynna	Typ	*Sposób działania	Zastosowana dawka ś.o.r. [kg, l/ha]			Zawartość s.cz. g/kg lub g/l ś.o.r.
					M**	P**	T**	
1.	Decis Mega 50 EW	deltametryna	I	NS	0,5			100
2.	Domark 100 EC	tetrakonazol	F	S	-		1,2	200
3.	Kapelan 80 WG	kaptan	F	NS	3,8			1600
4.	Luna Sensation 500 SC	fluopyram i trifloksystrobina	F	S	1,6			500 500
5.	Mospilan 20 SP	acetamipryd	I	NS	0,4			400
6.	Mythos 300 SC	pirymetanil	F	NS	5,0	-	5,0	600
7.	Nimrod 250 EC	bupirymat	F	S	-	3,0	2,0	500
8.	Nissorun Strong 250 SC	heksytiazoks	A	NS	-		0,8	500
9.	Ortus 05 SC	fenpiroksymat	A	NS	3,0		4,0	102,4
10.	Scorpion 325 SC	azoksystrobina i difenokonazol	F	S	2,0	-	2,0	400 250
11.	Signum 33 WG	boskalid i pyraklostrobina	F	S	3,6			534 134
12.	Switch 62,5 WG	fludioksonil i cyprodinil	F	NS	2,0		1,6	500 750
13.	Teldor 500 SC	fenheksamid	F	NS	3,0			1000
14.	Zato 50 WG	trifloksystrobina	F	S	0,4		0,5	1000

A – akaracyd, F – fungicyd, I – insektycyd; *Sposób działania: S – systemiczny (wnikający do tkanek roślin i w nich rozprzestrzeniany); NS – niesystemiczny; **Maksymalna dawka ś.o.r. zalecana do ochrony maliny (M), porzeczki (P) i truskawki (T) lub (-) brak dopuszczenia ś.o.r. do stosowania w danej uprawie.

Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły: **1)** trzy popularne gatunki świeżych owoców jagodowych pozyskane na etapie doświadczeń polowych przeprowadzonych w 2022 roku w województwie podlaskim; **2)** produkty przetworzone owoców truskawek, malin i porzeczki w wyniku przeprowadzonych procesów technologicznych: liofilizacja, mrożenie, suszenie, pasteryzacja, gotowanie oraz mycie z zastosowaniem medium wodnego i wspomaganego ultradźwiękami oraz tłoczenie soku na zimno.

Badane substancje czynne środków ochrony roślin

Badaniami analitycznymi objęto 17 substancji czynnych wchodzących w skład powszechnie stosowanych środków ochrony roślin.:

- 2 akarocydy: fenpiroksymat, heksytiazoks;
- 13 fungicydów: azoksystrobina, boskalid, bupirymat, cyprodinil, difenokonazol, fenheksamid, fludioksonil, fluopyram, kaptan, piraklostrobina, pirymetanil, tetrakonazol, trifloksystrobina;
- 2 insektycydy: acetamipryd, deltametryna.

Badane substancje czynne należą do 13 grup chemicznych i są zróżnicowane zarówno pod względem sposobu działania, jak i właściwości fizyko-chemicznych. Szczegółową charakterystykę analizowanych związków zestawiono w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Charakterystyka właściwości fizyko-chemicznych badanych substancji czynnych.

Grupa chemiczna	Substancja czynna	Masa molowa (g/mol)	Sw (mg/L)	Log P	Temperatura topnienia (°C)	Temperatura wrzenia (°C)	Temperatura rozkładu (°C)
Akarycydy							
Niesklasyfikowany	Fenpiroksymat	421,49	0,041	4,4	158,3	R	246
Karboksyamidy	Heksytiazoks	352,88	0,1	2,67	105,4	222	300
Fungicydy							
Strobiluriny	Azoksystrobina	403,4	6,7	2,5	116	360	345
	Piraklostrobina	387,82	1,9	3,99	63,7	R	200
	Trifloksystrobina	408,37	0,61	4,5	72,9	R	285
Karboksyamidy	Boskalid	343,21	4,6	2,96	140	R	300
Pirymidynole	Bupirymat	316,42	13,06	3,68	46,9	232	-
Anilinopirymidyny	Cyprodinil	225,29	13	4	75,9	-	-
	Pirymetanil	199,28	110	2,84	96,3	R	189,9
Triazole	Difenokonazol	406,26	15	4,36	82,5	101	337
	Tettrakonazol	372,15	156,6	3,56	29,2	R	235
Anilidy	Fenheksamid	302,20	24,0	3,51	153,8	230	230
Fenylpyrole	Fludioksonil	248,19	1,8	4,12	199,8	R	306
Benzamidy	Fluopyram	396,76	16,0	3,3	117,5	318	300
Ftalimidy	Kaptan	300,61	5,2	2,5	174	R	173
Insektycydy							
Neonikotynoidy	Acetamipryd	222,67	2950	0,8	98,9	R	200
Pyretroidy	Deltametryna	505,2	0,0002	4,6	101	R	-

Sw - Rozpuszczalność w wodzie 20°C

log P- współczynnik podziału octanol-woda, pH 7, 20 °C

R - ulega rozkładowi

Procesy technologiczne

Procesy technologiczne zostały zaprojektowane w taki sposób, aby jak najbardziej odpowiadały rzeczywistym procesom stosowanym w przemyśle przetwórczym, w sposób możliwy do osiągnięcia w warunkach laboratoryjnych.

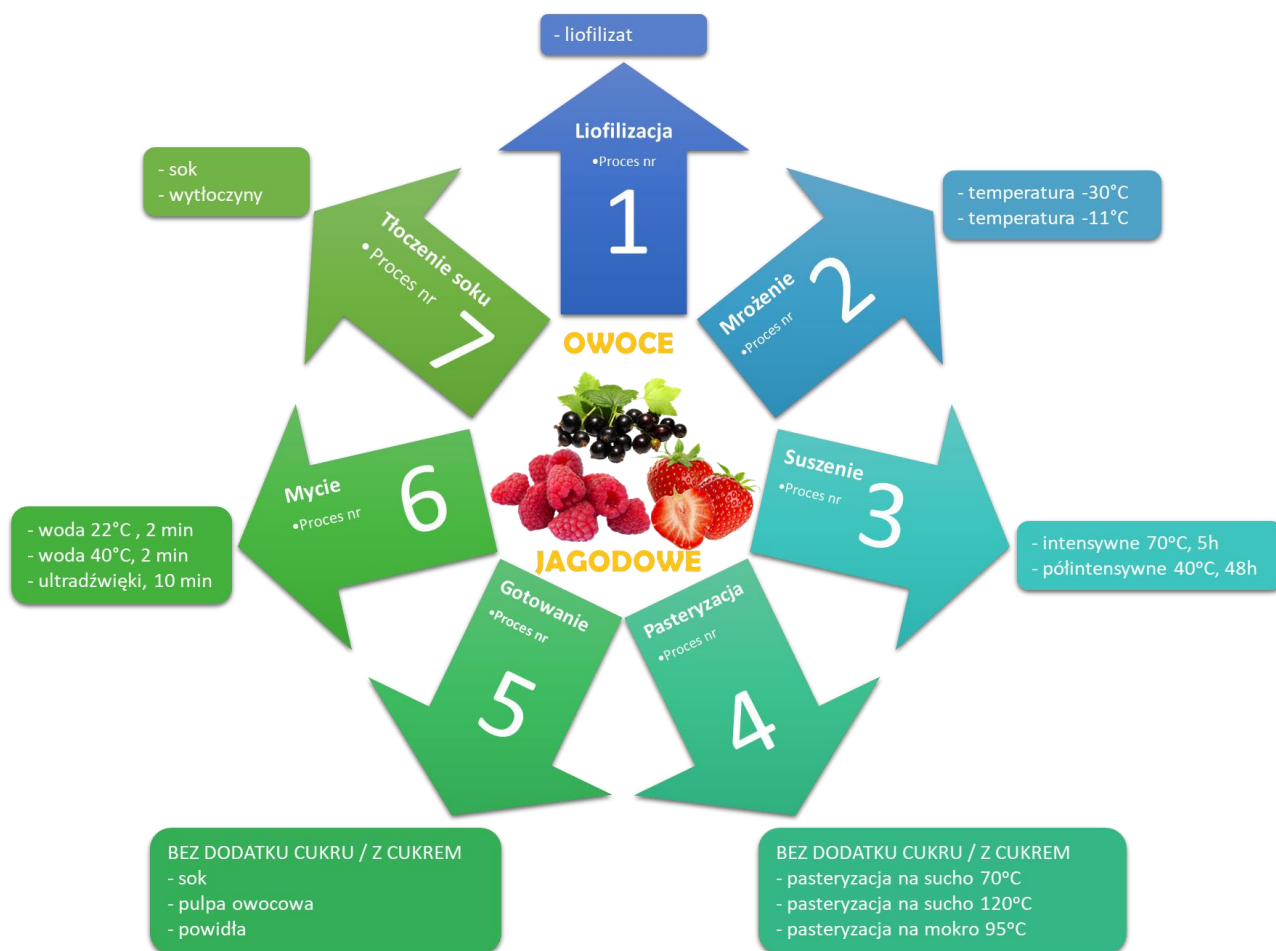
Reprezentatywne próbki trzech gatunków owoców jagodowych: malin, truskawek i porzeczek poddano 7 procesom technologicznym, łącznie w 24 wariantach i trzech powtórzeniach dla każdej badanej próbki owoców jagodowych:

1. liofilizacja,
2. mrożenie,
3. suszenie,
4. pasteryzacja,
5. gotowanie ,

oraz inne czynniki:

6. mycie owoców z zastosowaniem medium wodnego i wspomaganego ultradźwiękami,
7. mechaniczne tłoczenie soku na zimno.

Zakres temperaturowy procesów termicznych wynosił od -60°C do 120°C. Procesom technologicznym poddano całe owoce. Schemat przeprowadzonych procesów technologicznych przedstawiono na **Rysunku 1**.



Rysunek 1. Schemat procesów technologicznych trzech gatunków owoców jagodowych wzbogaconych 17 substancjami czynnymi ś.o.r..

Liofilizacja

2 kg każdego gatunku owoców jagodowych: malin/truskawek/porzeczek (truskawki podzielono na dwie części) umieszczono w liofilizatorze. Pierwszy etap mrożenia przebiegał w temperaturze -60°C , a następnie prowadzono proces w temperaturze -40°C w ciągu 48 godzin. Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.

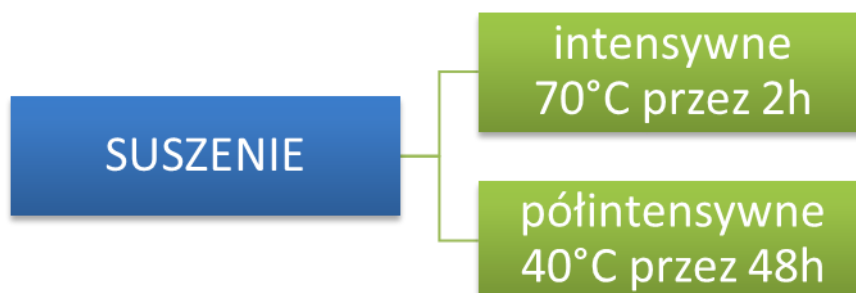
Mrożenie

Po 2 kg każdego gatunku owoców jagodowych: malin/truskawek/porzeczek w całości umieszczono w zamrażarkach niskotemperaturowych i prowadzono proces mrożenia w dwóch wariantach temperaturowych: 1) w temperaturze -30°C ; 2) w temperaturze -11°C . Reprezentatywne próbki (trzy próbki po 150 g każda) z zamrażarek w dwóch zakresach temperaturowych pobrano po upływie 1 i 4 tygodni.

Suszenie intensywne i półintensywne

1 kg każdego gatunku owoców jagodowych: malin/truskawek/porzeczek w całości umieszczono na tacach w suszarce laboratoryjnej. Proces suszenia prowadzono 2 godziny w temperaturze 70°C (suszenie intensywne). Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.

1 kg każdego gatunku owoców jagodowych: malin/truskawek/porzeczek w całości umieszczono na tacach w dehydratorze. Proces suszenia prowadzono 48 godzin w temperaturze 40°C (suszenie półintensywne). Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.



Pasteryzacja (dwa warianty + trzy kombinacje)

Pasteryzacja trzech gatunków owoców jagodowych (wariant bez dodatku cukru, wyłącznie świeże owoce)

Na każdy proces pasteryzacji, 1 kg każdego gatunku owoców jagodowych: malin/truskawek/porzeczek w całości umieszczono w słoikach szklanych o objętości 200 ml, po czym szczelnie zamknięto.

1. Pasteryzacja na sucho: Do suszarki laboratoryjnej wstawiono szczelnie zamknięte słoiki, ustawiono program 120°C, po osiągnięciu wymaganej temperatury proces pasteryzacji prowadzono 1 godzinę. Po tym czasie słoiki wyjęto i ustawiono do góry dnem, po osiągnięciu temperatury pokojowej odwrócono.
2. Pasteryzacja na sucho: W suszarce laboratoryjnej umieszczono szczelnie zamknięte słoiki, ustawiono program na 70°C i po osiągnięciu wymaganej temperatury pasteryzowano przez 1 godzinę. Po tym czasie słoiki wyjęto i ustawiono do góry dnem na ręczniku bawełnianym.
3. Pasteryzacja na mokro: W naczyniu metalowym wypełnionym zimną wodą, ustawionym na płytce grzewczej, umieszczono szczelnie zakręcone słoiki i rozpoczęto ogrzewanie. Po osiągnięciu temperatury wrzenia wody proces pasteryzacji prowadzono 10 minut w temp. 95°C. Po tym czasie, słoiki wyjęto i ustawiono dnem do góry.

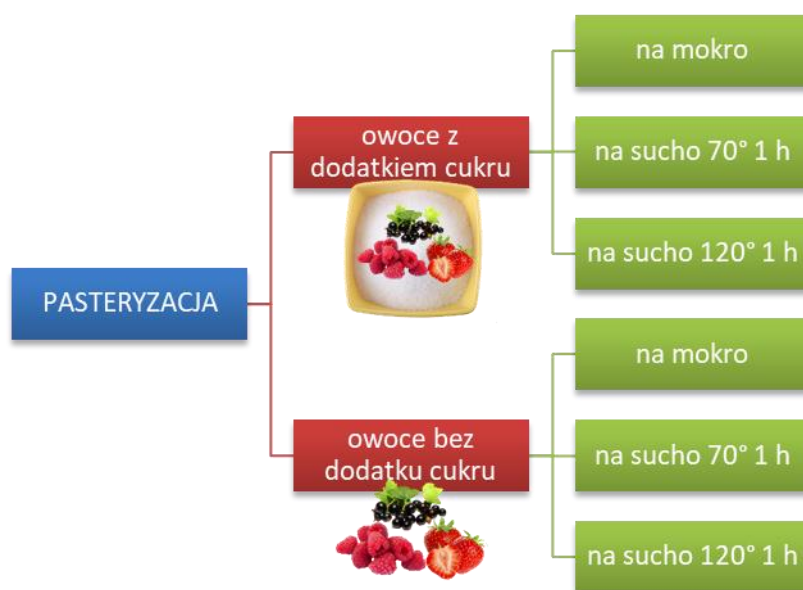
Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.

Pasteryzacja trzech gatunków owoców jagodowych (wariant z dodatkiem cukru, świeże owoce + cukier)

Na każdy proces pasteryzacji, do każdego kilograma próbek owoców jagodowych (maliny/truskawki/porzeczki) wsypano taką ilość cukru, żeby otrzymać stosunek 1:1. Zasypane cukrem owoce pozostawiono na 10 minut, po czym dokładnie wymieszano, a otrzymaną pulpę przełożono do szklanych słoików, które szczelnie zamknięto.

4. Pasteryzacja na sucho: Do suszarki laboratoryjnej wstawiono szczelnie zamknięte słoiki, ustawiono program 120°C, po osiągnięciu wymaganej temperatury proces pasteryzacji prowadzono 1 godzinę. Po tym czasie słoiki wyjęto i ustawiono do góry dnem, po osiągnięciu temperatury pokojowej odwrócono.
5. Pasteryzacja na sucho: W suszarce laboratoryjnej umieszczono szczelnie zamknięte słoiki, ustawiono program na 70°C i po osiągnięciu wymaganej temperatury pasteryzowano przez 1 godzinę. Po tym czasie słoiki wyjęto i ustawiono do góry dnem na ręczniku bawełnianym.
6. Pasteryzacja na mokro: W naczyniu metalowym wypełnionym zimną wodą, ustawionym na płytce grzewczej, umieszczono szczelnie zakręcone słoiki i rozpoczęto ogrzewanie. Po osiągnięciu temperatury wrzenia wody proces pasteryzacji prowadzono 10 minut w temp. 95°C. Po tym czasie, szklane naczynia wyjęto i ustawiono dnem do góry.

Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.



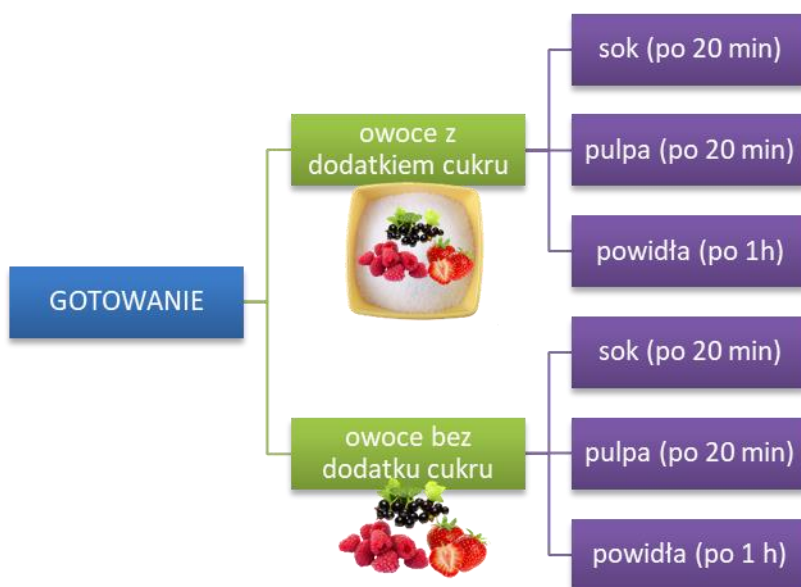
Gotowanie (dwa warianty)

Gotowanie trzech gatunków owoców jagodowych (wariant bez dodatku cukru, wyłącznie świeże owoce)

4 kg każdego gatunku owoców jagodowych (malin/truskawek/porzeczek) umieszczono w naczyniu metalowym. Naczynie ustawiono na płytce grzewczej, całość ogrzewano, mieszano, po osiągnięciu temperatury wrzenia pulpy gotowano przez 20 minut w temp. 80°C. Po tym czasie pobrano 2/3 masy, którą podzielono na dwie podpróbki: sok i pulpę owocową. Pozostałą część masy w naczyniu metalowym gotowano na małym ogniu przez 1 godzinę w temp. 80°C, sporadycznie mieszając. Po upływie wyznaczonego czasu otrzymane powidła przełożono do słoików, zakręcono i ustawiono do góry dnem na ręczniku bawełnianym. Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.

Gotowanie trzech gatunków owoców jagodowych (wariant z dodatkiem cukru, świeże owoce + cukier)

Do 4 kg każdego gatunku owoców jagodowych (malin/truskawek/porzeczek) wsypano taką ilość cukru, żeby otrzymać stosunek 1:1. Całość dokładnie zważono. Zasypane cukrem owoce pozostawiono na 10 minut, następnie dokładnie wymieszano, a otrzymaną pulpę przełożono do naczynia metalowego. Naczynie ustawiono na płytce grzewczej, ogrzewano dokładnie mieszając, po osiągnięciu temperatury wrzenia pulpy gotowano przez 20 minut w temp. 80°C. Po tym czasie pobrano 2/3 masy, którą podzielono na dwie podpróbki: sok i pulpę owocową. Pozostałą część masy w naczyniu metalowym gotowano na małym ogniu przez 1 godzinę w temp. 80°C, sporadycznie mieszając. Po upływie wyznaczonego czasu otrzymane powidła przełożono do słoików, zakręcono i ustawiono do góry dnem na ręczniku bawełnianym. Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.



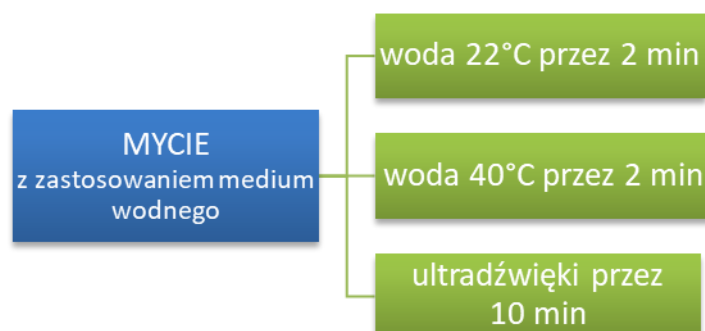
Mycie z zastosowaniem medium wodnego oraz wspomagane ultradźwiękami

1 kg każdego gatunku owoców jagodowych (malin/truskawek/porzeczek) umieszczono na sicie pod strumieniem bieżącej wody o temperaturze 22°C, proces prowadzono 2 minuty;

1 kg każdego gatunku owoców jagodowych (malin/truskawek/porzeczek) umieszczono na sicie pod strumieniem bieżącej wody o temperaturze 40°C, proces prowadzono 2 minuty;

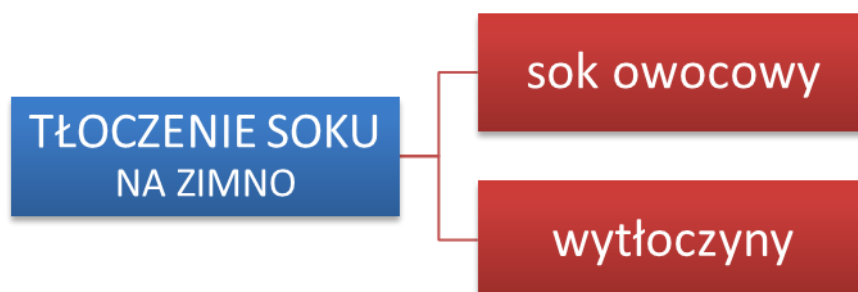
1 kg każdego gatunku owoców jagodowych (malin/truskawek/porzeczek) umieszczono w naczyniu szklanym, zanurzonym w łaźni ultradźwiękowej (częstotliwość 40 kHz, temperatura wody w łaźni 24°C), proces prowadzono 10 minut.

Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.



Tłoczenie soku na zimno

2 kg każdego gatunku owoców jagodowych: malin/truskawek/porzeczek (truskawki podzielono na połówki) umieszczano sukcesywnie w wyciskarce wolnoobrotowej, w ten sposób otrzymano sok owocowy oraz pozostałości po tłoczeniu soku każdego gatunku owoców. Cały proces wykonano w 3 powtórzeniach.



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

I czynnik badawczy: Gatunki owoców jagodowych (maliny/truskawki/porzeczki) traktowane substancjami czynnymi środków ochrony roślin niedozwolonymi dla sadowniczych upraw ekologicznych pozyskane z kontrolowanych poletek doświadczalnych.

II czynnik badawczy: Warunki termicznej/mechanicznej obróbki technologicznej owoców, które wpłyną na redukcję/koncentrację środków ochrony roślin niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym.

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

Walidacja metody

Materiał do badań stanowiły próbki świeżych malin, porzeczek, truskawek pozbawione pozostałości ś.o.r. oraz ich produkty przetworzone (liofilizaty, suszone owoce, pulpa bez dodatku cukru/z dodatkiem cukru, powidła bez dodatku cukru/z dodatkiem cukru, sok, wyczołoczyny), łącznie 27 przebadanych matryc.

Walidację opracowanej metody przeprowadzono w oparciu o przewodnik SANTE/11312/2021 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 owoców, pozbawionej pozostałości ś.o.r., wzbogacono mieszaninami roztworów substancji czynnych (17 s.cz.) z grupy akarycydów (2 s.cz.), fungicydów (13 s.cz.), insektycydów (2 s.cz.) i postępowano według niżej opisanej metody analitycznej.

Odzyski dla większości analitów we wszystkich badanych matrycach mieściły się w zakresie 70-120%. Precyzja obliczona jako względne odchylenie standardowe (RSD) wynosiła poniżej 20%. Efekt matrycowy nie wpływał istotnie na tłumienie lub wzmocnienie sygnału. Granica oznaczalności (LOQ – z ang. *limit of quantification*) wyznaczono na poziomie równym 0,005 mg/kg. Rozszerzona niepewność pomiaru wynosiła od 4% do 25% (**Tabela 3 a, b**).

Tabela 3a. Parametry walidacyjne metody analitycznej oznaczania 17 s.cz. w matrycy owoców jagodowych.

Grupa chemiczna	Substancja czynna	Malina			Porzeczka			Truskawka		
		R, %	ME,	U,	R, %	ME,	U,	R, %	ME,	U,

		(RSD, %)	%	%	(RSD, %)	%	%	(RSD, %)	%	%
Akarycydy										
Niesklasyfikowany	Fenpiroksymat	77 (5)	-5	23	83 (8)	-10	12	89 (11)	-8	23
Karboksyamidy	Heksytiazoks	100 (7)	13	4	116 (7)	17	15	120 (8)	11	25
Fungicydy										
Strobiluriny	Azoksystrobina	79 (6)	10	4	80 (9)	14	11	79 (10)	11	14
	Piraklostrobina	88 (8)	16	15	86 (5)	12	18	84 (8)	10	21
	Trifloksystrobina	97 (2)	12	7	79 (0)	12	22	74 (2)	12	21
Karboksyamidy	Boskalid	102 (1)	14	9	104 (2)	12	20	92 (11)	7	14
Pirymidynole	Bupirymat	101 (7)	15	6	102 (3)	9	12	104 (7)	16	18
Anilinopirymidyny	Cyprodinil	98 (8)	5	15	98 (10)	5	9	95 (3)	15	25
	Pirymetanil	81 (4)	7	12	93 (7)	9	8	82 (7)	10	12
Triazole	Difenokonazol	86 (5)	5	12	86 (3)	3	14	83 (10)	5	6
	Tetrakonazol	75 (8)	9	13	76 (4)	11	13	89 (7)	9	14
Anilidy	Fenheksamid	96 (5)	7	12	86 (9)	10	8	78 (8)	9	12
Fenylopyrole	Fludioksonil	85 (4)	13	7	102 (9)	4	17	75 (7)	7	7
Benzamidy	Fluopyram	102 (13)	-14	9	78 (8)	13	15	107 (6)	-11	14
Ftalimidy	Kaptan	71	5	13	74 (2)	12	21	70 (8)	9	12
Insektocydy										
Neonikotynoidy	Acetamipryd	79 (7)	-8	12	76 (4)	-11	13	79 (10)	-9	18
Pyretroidy	Deltametryna	92 (6)	1	17	108 (10)	5	9	95 (3)	5	25

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*)

Tabela 3b. Parametry walidacyjne metody analitycznej oznaczania 17 s.cz. w matrycy przetworzonych owoców jagodowych.

	Liofilizaty			Suszone owoce			Pulpa bez dodatku cukru/z dodatkiem cukru			Powidła bez dodatku cukru/z dodatkiem cukru			Sok			Wytłoczyny		
	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %	R, % (RSD, %)	ME, %	U, %
Akarycydy																		
Fenpiroksymat	89 (11)	-8	23	71 (4)	-11	23	79(1)/82(2)	-9/-8	15/9	79(1)/82(2)	5/9	12/10	120 (8)	-4	9	78 (8)	-5	6
Heksytiazoks	80 (18)	5	25	79 (7)	11	25	91(5)/86(9)	7/10	4/8	74(2)/78(5)	3/14	23/13	97 (12)	13	23	74 (2)	8	7
Fungicydy																		
Azoksystrobina	77 (5)	5	23	92 (16)	10	12	86(4)/88(9)	9/14	15/10	72(6)/73(4)	7/1	25/19	102 (11)	12	4	76 (4)	1	9
Piraklostrobina	90 (7)	9	4	75 (17)	12	13	71(5)/76 (4)	6/7	7/10	88(9)/71(8)	7/14	23/14	95 (13)	11	21	108 (1)	8	6
Trifloksystrobina	96 (7)	3	15	104 (7)	7	12	86(6)/89(1)	2/1	9/6	85(7)/85(7)	7/1	4/9	92 (11)	5	7	116 (7)	10	15
Boskalid	79 (6)	11	4	95 (13)	5	11	87(6)/92(8)	13/13	6/5	83(7)/89(3)	9/4	15/10	79 (10)	5	9	83 (1)	16	12
Bupirymat	88 (18)	10	15	82 (7)	9	18	75 (5)/89(2)	15/9	4/7	73(4)/79(7)	16/17	4/8	79 (10)	9	12	89 (17)	12	18
Cyprodinil	97 (2)	6	7	89 (1)	7	22	89(1)/92(2)	13/14	10/9	82(4)/81(7)	2/11	7/10	84 (8)	3	9	78 (8)	14	25
Pirymetanił	82 (11)	8	7	86 (5)	13	20	94(2)/88(5)	7/11	5/6	82(6)/82(4)	3/3	9/14	74 (12)	11	13	98 (10)	9	14
Difenokonazol	71 (7)	2	9	79 (10)	14	4	71(6)/83(4)	7/4	20/22	78(5)/89(2)	7/9	6/7	85 (14)	10	12	93 (17)	9	18
Tetrakonazol	85 (14)	12	6	104 (12)	11	15	78(8)/81(7)	6/7	18/20	81(9)/82(7)	4/1	22/20	102 (9)	10	15	98 (8)	7	25
Fenheksamid	72 (3)	7	22	79 (6)	9	13	81(7)/75(8)	12/10	15/14	89(6)/82(7)	4/5	20/24	96 (5)	17	17	81 (4)	5	14
Fludioksonil	83 (10)	9	20	88 (8)	9	12	93(8)/89(2)	2/2	13/10	84(7)/88(5)	14/15	11/16	86 (3)	14	15	86 (5)	10	12
Fluopyram	99 (5)	-8	11	101 (7)	-5	17	88(6)/91(1)	-7/-9	12/10	82(6)/83(9)	-7/-5	25/20	76 (4)	-12	8	75 (18)	-5	14
Kaptan	104 (2)	13	3	83 (8)	7	14	80(6)/92(4)	14/10	17/15	83 (8)/89(9)	12/7	21/19	86 (9)	12	14	77 (5)	15	12
Insektocydy																		
Acetamipryd	80 (9)	-5	5	102 (13)	-6	21	71(5)/79(2)	-4/-5	14/10	92 (3)/87(3)	-9/-7	10/14	107 (6)	-12	13	100 (7)	-5	7
Deltametryna	91 (3)	12	6	80 (3)	15	21	81(3)/82(2)	10/13	10/6	80 (3)/87(6)	11/14	6/18	70 (5)	9	8	102 (3)	13	12

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 własne zoptymalizowane, zwalidowane i akredytowane metody analityczne, bazujące na technice QuEChERS (ang. *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) wcześniej opisane w publikacji (Łozowicka i in. 2016).

Szczegółowy opis metody:

Próbkę (10 g) owoców jagodowych/liofilizatów/owoców mrożonych/owoców suszonych/pulpy owocowej/powideł/owoców poddanych działaniu medium wodnego i ultradźwięków/soku/pozostałości owoców po tłoczeniu soku, umieszczono w próbówce polipropylenowej o pojemności 50 ml i dodano 10 ml wody destylowanej, po czym wytrząsano 1 minutę i pozostawiono na 5 minut. W przypadku malin, porzeczek oraz powstałych z nich pulpy, powideł, soku, pozostałości owoców po tłoczeniu soku zastosowano konieczny dodatek (odpowiednio 0,2 ml i 0,6 ml) 5 mol/l NaOH, wytrząsano 1 minutę i pozostawiono na 5 minut. Ekstrakcję prowadzono 10 ml acetonitrylu.

Następnie do próbki z próbką dodano mieszaninę soli buforujących (4 g bezwodnego siarczanu magnezu, 1 g chlorku sodu, 1g uwodnionego cytrynianu trisodu oraz 0,5 g uwodnionego wodorocytrynianu disodu). Probówkę wytrząsano 1 minutę, po czym wirowano przez 5 minut przy 4500 obr./min. Ekstrakt acetonitrylowy umieszczono na 30 minut w zamrażalniku w temperaturze -60°C. W kolejnym kroku oczyszczono go techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (d-SPE – ang. *dispersive solid phase extraction*) z wykorzystaniem soli i adsorbentów, tj. 25 mg PSA, 2,5 g GCB, 150 mg MgSO₄. Całość ponownie wytrząsano i odwirowano przez 10 minut przy 4500 obr./min.

W przypadku analizy LC-MS/MS 1 ml supernatantu przeniesiono do fiolki przeznaczonej do analizy instrumentalnej.

W przypadku analizy GC-MS/MS 2 ml supernatantu przeniesiono do kolbki, dodano kilka kropli dodekanu, następnie oddestylowano na wyparce próżniowej i suchą pozostałość rozpuszczono w 2 ml mieszaniny heksan/aceton (9:1, v/v).

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

Tabela 4. Warunki chromatograficzne analizy instrumentalnej.

	GC	LC
Chromatograf	GC Agilent 7890 A MS/MS Agilent 7000B	Eksigent Ultra LC-100 MS/MS 6500 QTRAP
Detektor	Temperatura detektora: 280°C Temperatura linii transferowej: 280°C Temperatura źródła jonów: 300°C Temperatura kwadropoli: 180°C, 180°C Sposób jonizacji: jonizacji elektronami (EI) (energia jonizacyjna 70 eV)	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	HP-5MS (Agilent) 0,25µm, 30 m x 0,25 mm	KINETEX (Phenomenex) C18 2,6 µm, 2,1 x 100 mm
	Gaz nośny	Faza ruchoma
	Hel (przepływ 2,1 ml/min) Program temperaturowy: 70°C => 25°C/min => 150°C => 3°C/min => 200°C => 8°C/min => 280°C (izoterma 10.0 min)	Faza (A): woda z 0,5% kwasem mrówkowym i 2mM mrówczanem amonu Faza (B): metanol z 0,5% kwasem mrówkowym i 2mM mrówczanem amonu
Czas analizy (min)	42.25	15

W wyniku przeprowadzonych badań analitycznych określono początkowe i końcowe poziomy stężenie środków ochrony roślin. Na podstawie tych danych określono wpływ procesu technologicznego na redukcję/koncentrację stężeń substancji czynnych środków ochrony roślin niedopuszczonych w ekologicznych uprawach malin, porzeczek, truskawek.

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 dotyczącym akredytacji Laboratoriów Badawczych wykonujących badania pozostałości środków ochrony roślin na potrzeby certyfikacji w rolnictwie ekologicznym (DAB-13, wyd. 3 z 10.01.2022).

Systematyczny udział LBBZP w Białymstoku w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez Laboratoria Referencyjne Unii Europejskiej (European Commission's Proficiency Test on Pesticide Residues in Fruit and Vegetables oraz Residues of Pesticides Requiring Single Residue Methods) sprawia, iż wyniki uzyskane z niniejszego projektu charakteryzują się najwyższą jakością.

Współczynnik przetwarzania

Współczynnik przetwarzania (PF - ang. *Processing Factor*) wyznaczono dla każdej kombinacji substancja czynna/produkt/proces, na podstawie ilorazu stężeń pozostałości środków ochrony roślin w owocach jagodowych przed i po zastosowaniu procesów technologicznych, 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/koncentracja) stężenia danej substancji w produkcie końcowym.

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

Analiza statystyczna

W badaniach zastosowano nowatorskie podejście poszukiwania zależności między efektywnością procesu technologicznego, a wybranymi właściwościami fizyko-chemicznymi substancji czynnych (masa molowa, rozpuszczalność, polarność, temperatura topnienia). W tym celu wykorzystano wielowymiarową analizę statystyczną głównych składowych, ang. *Principal Component Analysis*, PCA. Korelację wykonano w programie Statistica 12 (Statsoft, Polska).

WYNIKI BADAŃ

Oceny wpływu procesów technologicznych na zachowanie pozostałości środków ochrony roślin dokonano na trzech modelowych gatunkach owoców jagodowych, zróżnicowanych wielkością, strukturą, grubością błony lipidowej i zawartością związków biologicznie aktywnych: malina, porzeczka, i truskawka.

Badaniami objęto 17 substancji czynnych (2 akarycydy, 13 fungicydów, 2 insektycydy), zróżnicowanych pod kątem sposobu działania i właściwości fizyko-chemicznych, obecnych w środkach ochrony roślin dopuszczonych i niedopuszczonych do ochrony upraw owoców jagodowych. Dla każdego związku w zróżnicowanych matrycach przeprowadzono walidację metody.

Oznaczone stężenia początkowe w świeżych owocach zebranych bezpośrednio z doświadczeń polowych (przed rozpoczęciem procesu technologicznego) i w produktach

końcowych (po zakończeniu procesu technologicznego) wykorzystano do obliczenia współczynników przetwarzania (**Załącznik nr 1**). Zakresy początkowych stężeń po wykonanych zabiegach mieściły się w zakresie: 0,01 mg/kg do 1,36 mg/kg i w żadnym przypadku, pomimo zastosowania podwójnej dawki, nie przekraczały najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości.

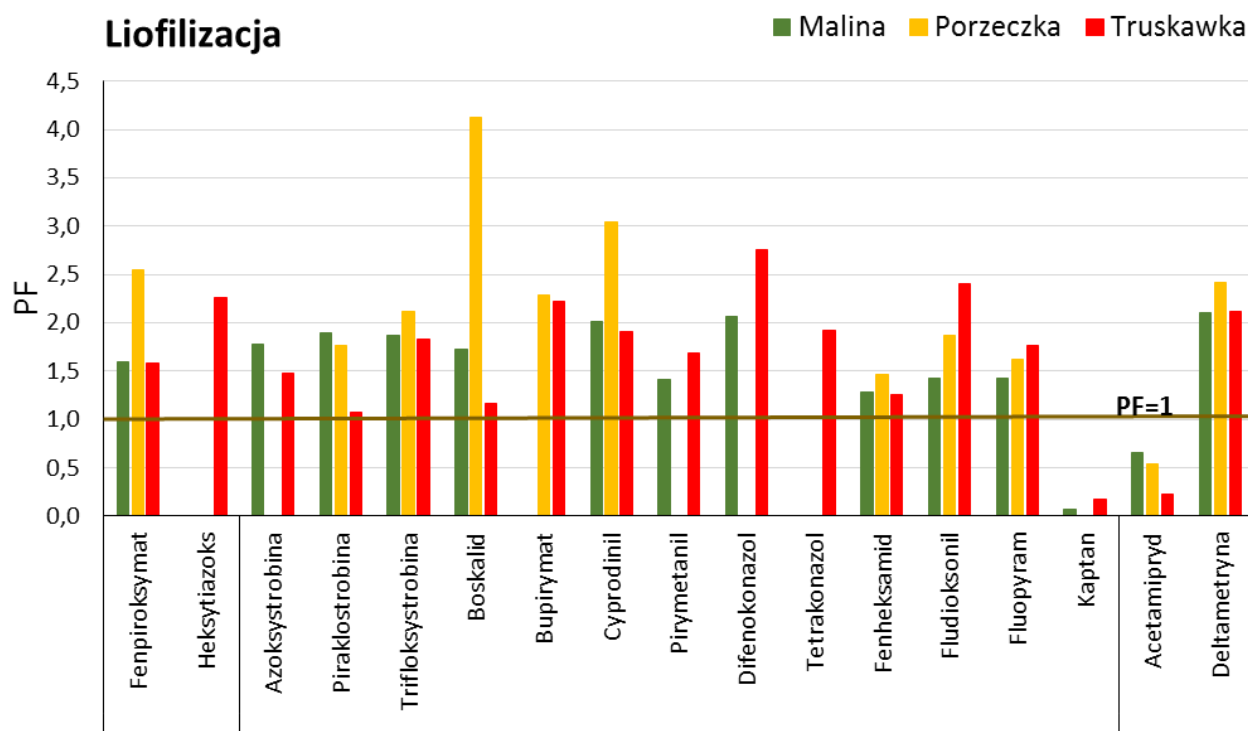
Procesy technologiczne przeprowadzono w szerokim zakresie temperaturowym (od -60°C; liofilizacja do 120°C, pasteryzacja) i czasowym oraz wykorzystaniu innych czynników, mechanicznych i fizycznych.

Liofilizacja (proces nr 1)

- Proces liofilizacji **prowadzonej poprzez głębokie zamrożenie, a następnie sublimację w ciągu 48h**, wpłynął generalnie na koncentrację związków, co w praktyce oznacza zateżenie substancji czynnej. Zastosowane warunki technologiczne uniemożliwiły rozkład substancji czynnej. Wyjątek stanowiły dwa związki, acetamipryd (insektycyd, Mospilan 20 SP) oraz kaptan (fungicyd, Kapelan 80 WG), których stężenie we wszystkich badanych gatunkach owoców poddanych liofilizacji uległo zmniejszeniu. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji kaptan/malina (93% redukcji), i trzykrotnie niższą acetamipryd/malina (34% redukcji) (**Rys. 2**). We wszystkich pozostałych kombinacjach związki uległy koncentracji, największą koncentrację uzyskano w przypadku fungicydu boskalid w owocach porzeczki (313% koncentracji).
- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji związek/gatunek owocu mieściły się w zakresie od **PF=0,07** (kaptan/malina) do **PF=4,13** (boskalid/porzeczka).
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - **PF >4** jeden związek (acetamipryd/malina),
 - **PF >3** jeden związek (cyprodinil/porzeczka),
 - **3 > PF >1** trzynaście związków,
 - **PF <1** dwa związki.
- W próbkach owoców malin stężenia pozostałości fungicydów zwiększyły się od 28% (fenheksamid) do 107% (difenokonazol). Wyjątek stanowił kaptan, w przypadku którego stężenie zmniejszyło się do 93%, a więc związek uległ prawie 100% rozkładowi. Pozostałości akarycydu fenpiroksymatu uległy zagęszczeniu i stężenie wzrosło o 60%.
- W próbkach owoców porzeczki pozostałości fungicydów uległy zagęszczeniu od 47% (fenheksamid) do 313% (boskalid), a akarycyd fenpiroksymat o 155%.
- W próbkach owoców truskawki pozostałości fungicydów zwiększyły się od 8% (pyraklostrobina) do 172% (difenkonazol), oprócz kaptanu, w przypadku którego stężenie

zmniejszyło się do 82%. Pozostałości akarycydów zwiększyły się od 58% (fenpiroksymat) do 126% (heksytiazoks).

- W przypadku insektycydów pozostałości acetamiprydu obniżyły się od 34% (malina) do 87% (truskawka), podczas gdy dla deltametryny zwiększyły się od 112% (truskawka) do 142% (porzeczka).
- Najwyższą koncentrację pozostałości zaobserwowano dla siedmiu związków w owocach porzeczki (fenpiroksymat 155%, trifloksystrobiną 112%, boskalid 313%, bupirymat 129%, cyprodinil 204%, fenheksamid 47%, deltametryna 142%).



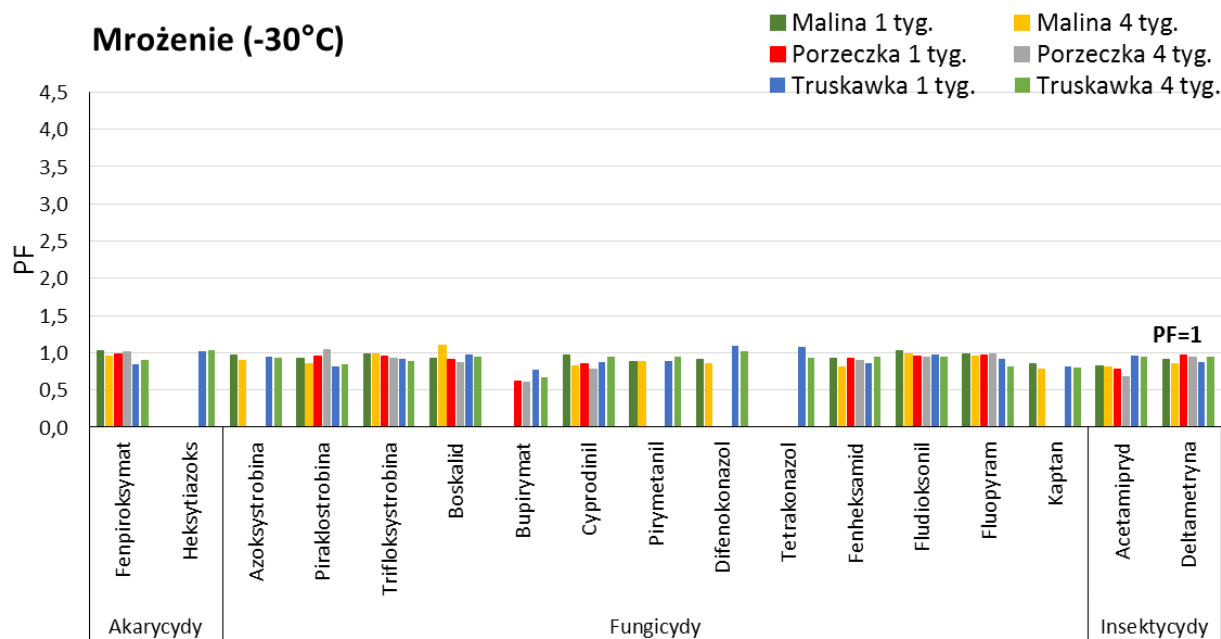
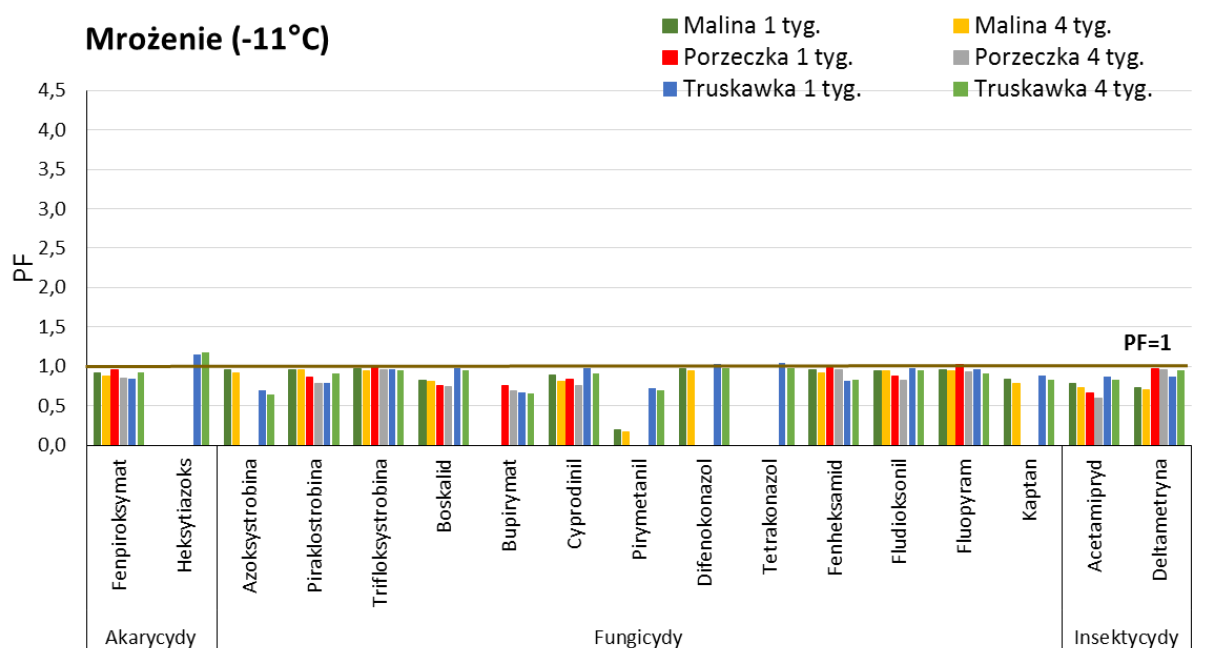
Rysunek 2. Współczynniki przetwarzania substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych poddanych procesie liofilizacji.

Mrożenie (proces nr 2)

- Proces mrożenia **przewodzony w dwóch wariantach temperaturowych -11°C oraz -30°C** wpłynął na redukcję większości związków. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji pirymetanol/malina/mrożenie w temp. -11°C, 4 tyg. (83% redukcji) i osiemdziesięciokrotnie niższą trifloksystrobiną/malina/mrożenie w temp. -30°C, 1, 4 tyg. (1% redukcji) (**Rys. 3**). Największą koncentrację uzyskano w przypadku akarycydu heksytiazoks w owocach truskawki/ mrożenie w temp. -11°C 4 tyg. (18% koncentracji).
- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji związków/gatunek owocu/proces mieściły się w zakresie od **PF=0,61** (bupirymat/porzeczka/mrożenie w temp. -30°C, 4 tyg.) do **PF=1,1** (boskalid/malina/mrożenie w temp. -30°C, 4 tyg.) oraz od **PF=0,17**

pirymetanil/malina/mrozenie w temp. -11°C, 4 tyg.) do **PF=1,18** (heksytiazoks/truskawka/mrozenie w temp. -11°C, 4 tyg.).

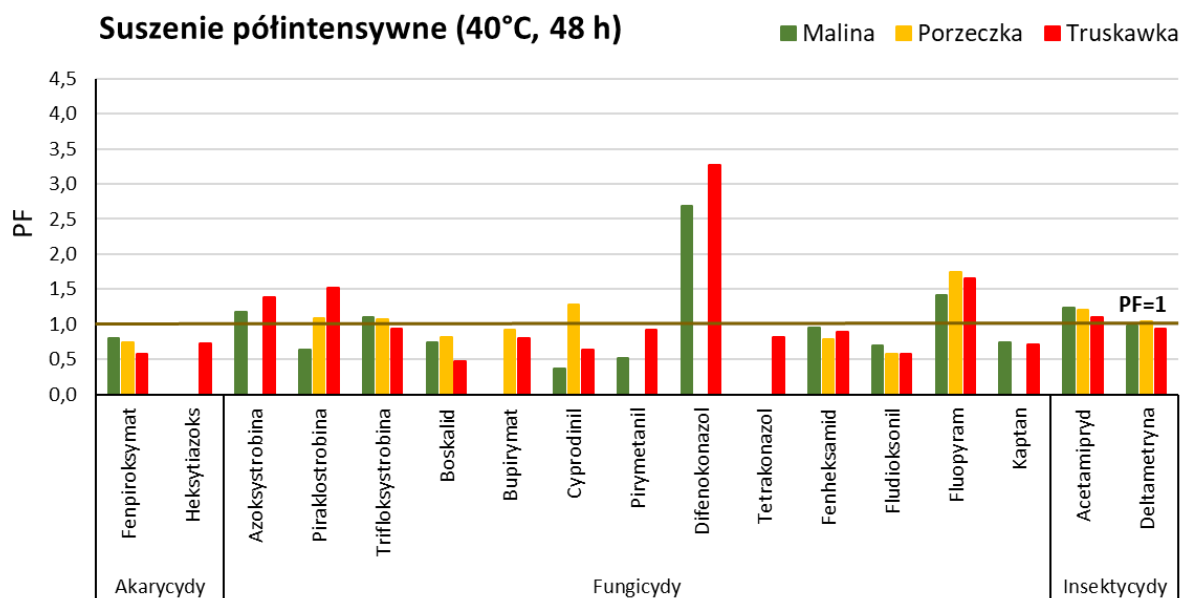
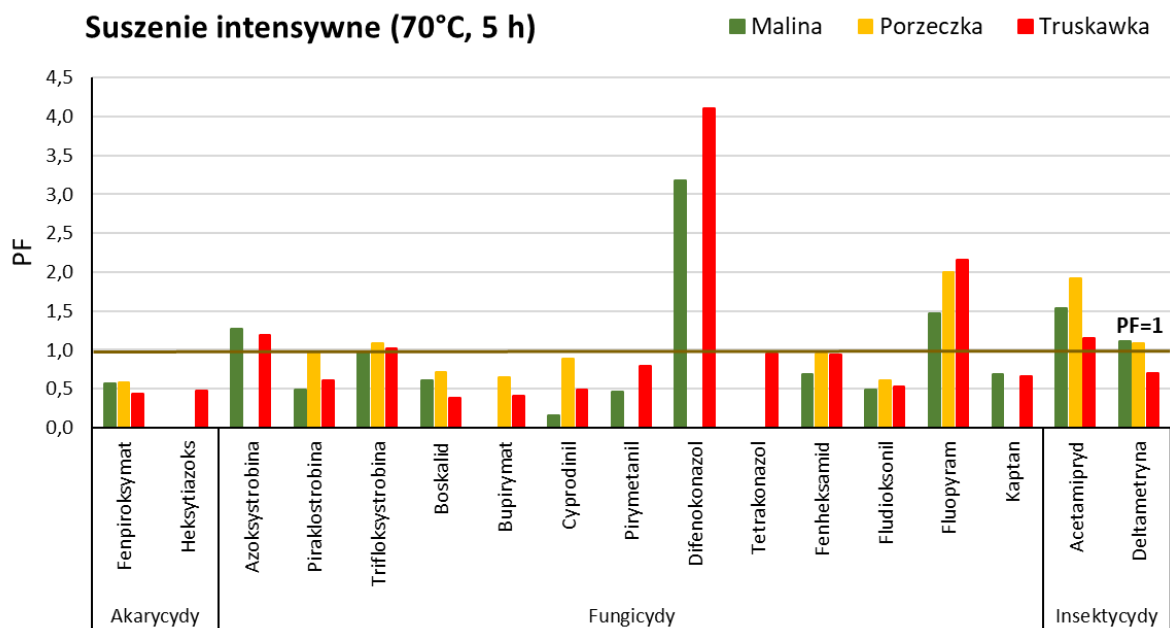
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - **PF <1** dziesięć związków,
 - **PF >1** siedem związków.
- W próbkach 3 gatunków owoców nie zaobserwowano istotnych zmian w stężeniach związków w zależności od temperatury (z wyjątkiem pirymetanilu w przypadku którego stężenie zmniejszyło się o ponad 80% podczas mrożenia w temp. -11°C) oraz czasu mrożenia.
- Proces mrożenia spowodował redukcję pozostałości wszystkich grup pestycydów na podobnym poziomie.



Rysunek 3. Współczynniki przetwarzania substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych poddanych procesie mrożenia.

Suszenie intensywne i półintensywne (proces nr 3)

- Proces suszenia prowadzono w dwóch wariantach temperaturowych: w **70°C przez 5h (suszenie intensywne)** oraz w **40°C przez 48h (suszenie półintensywne)** i generalnie spowodowało redukcję związków, co w praktyce oznacza zmniejszenie stężenia substancji czynnych. Wyjątek stanowiły azoksystrobina i difenokonazol (Scorpion 325 SC), fluopyram (Luna Sensation 500 SC) we wszystkich gatunkach owoców oraz cyprodinil, deltametryna, piraklostrobina i trifloksystrobina w różnych kombinacjach. Najwyższą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji cyprodinil/malina/suszenie intensywne (85% redukcji), a najniższą w przypadku trifloksystrobiny/malinie/suszenie intensywne (2% redukcji) (**Rys. 4**). Największą koncentrację uzyskano w przypadku difenokonazolu w truskawce (228% koncentracji).
- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji związków/gatunek owocu/proces mieściły się w zakresie **PF=0,15** (cyprodinil/malina/suszenie intensywne) do **PF=4,10** (difenokonazol/truskawka/suszenie intensywne).
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - **PF >3** jeden związek (difenokonazol/porzeczka, truskawka),
 - **3 > PF >1** siedem związków,
 - **PF <1** dziewięć związków.
- W próbkach 3 gatunków owoców dla wszystkich związków z grupy akarycydów wartości PF były poniżej 1, czyli nastąpiła częściowa redukcja pozostałości tych związków.
- W próbkach 3 gatunków owoców wyznaczone PF insektycydu deltametryny oscylowały w granicach 1, a dla acetamiprydu otrzymano wartości powyżej 1. Najwyższą wartość PF (PF=1,93) uzyskano dla kombinacji acetamipryd/porzeczka/suszenie intensywne, co w praktyce oznacza zatężenie substancji czynnej o 93%.
- W próbkach trzech gatunków owoców wartości PF fungicydów wahały się w granicach 1 z wyjątkiem difenokonazolu oraz fluopyramu. Pozostałości te uległy koncentracji w zakresie od 42% (fluopyram/maliny/suszenie półintensywne) do 310% (difenokonazol/truskawka/suszenie intensywne).
- Nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do gatunku owoców, temperatury i czasu suszenia.



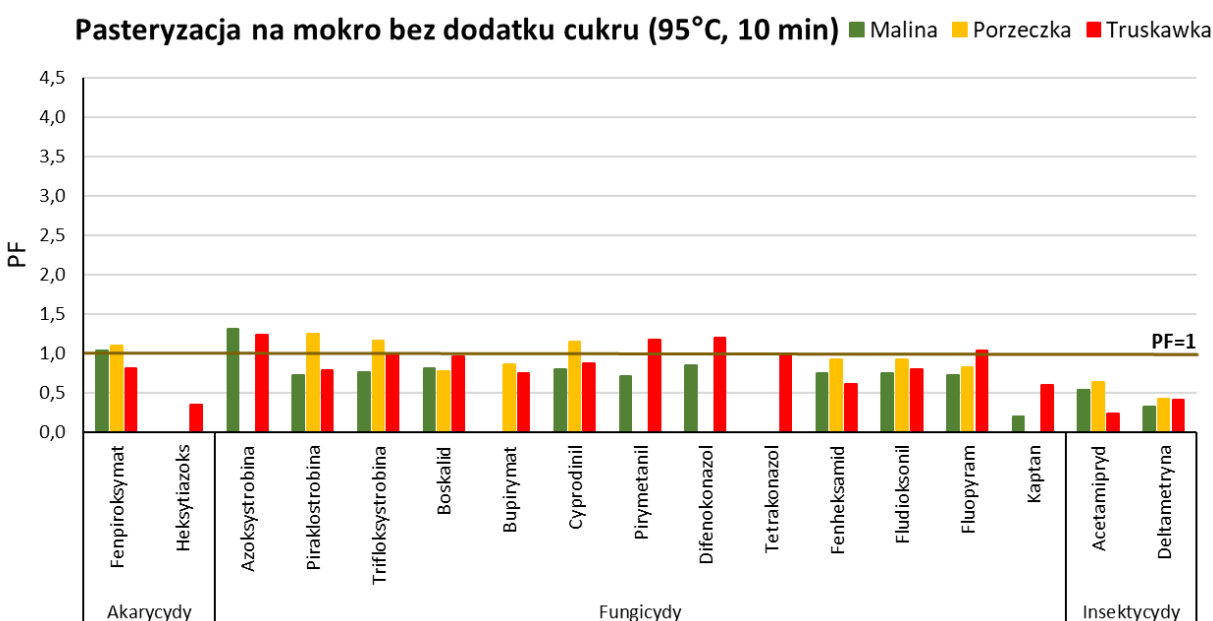
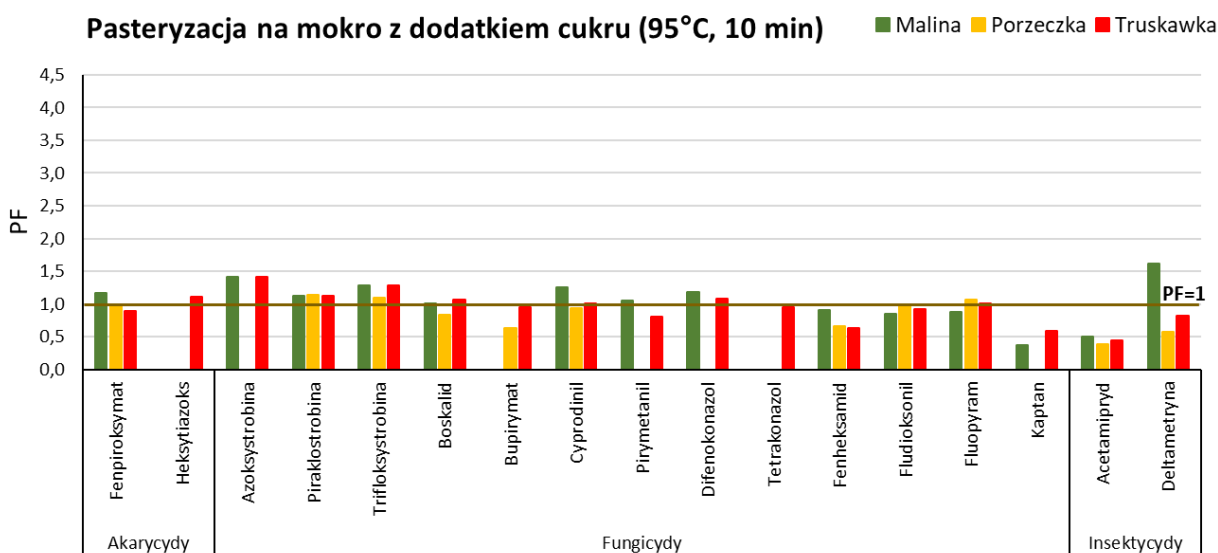
Rysunek 4. Współczynniki przetwarzania substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych poddanych procesie suszenia intensywnego i półintensywnego.

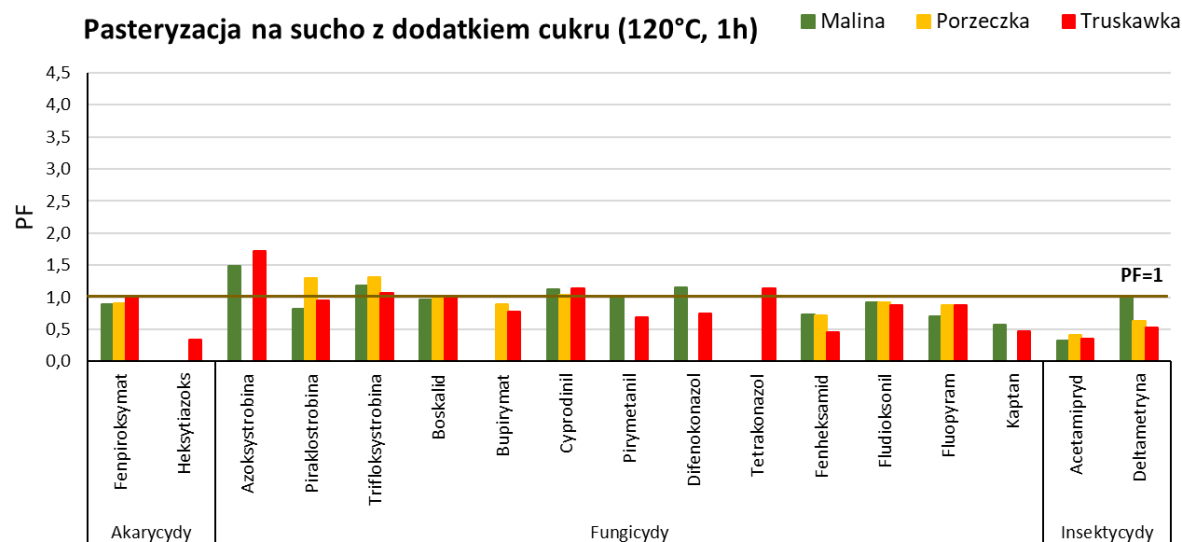
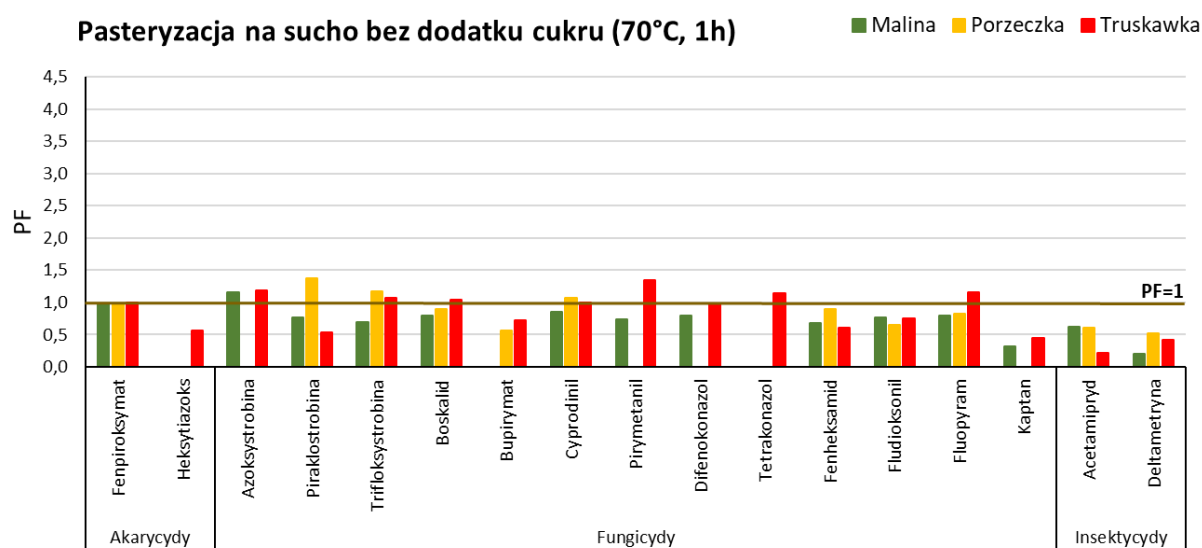
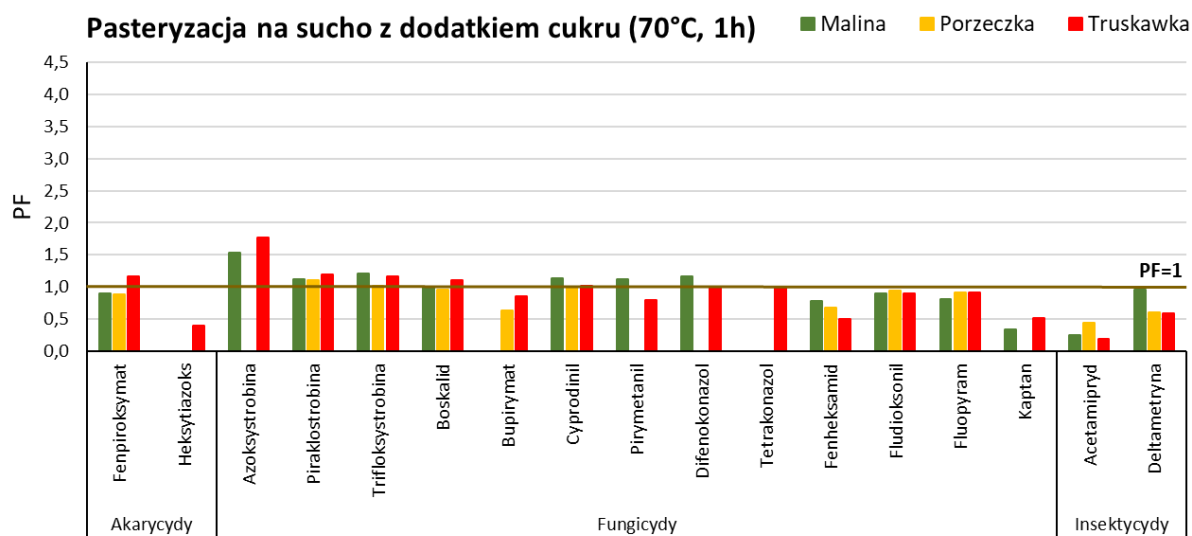
Pasteryzacja (proces nr 4)

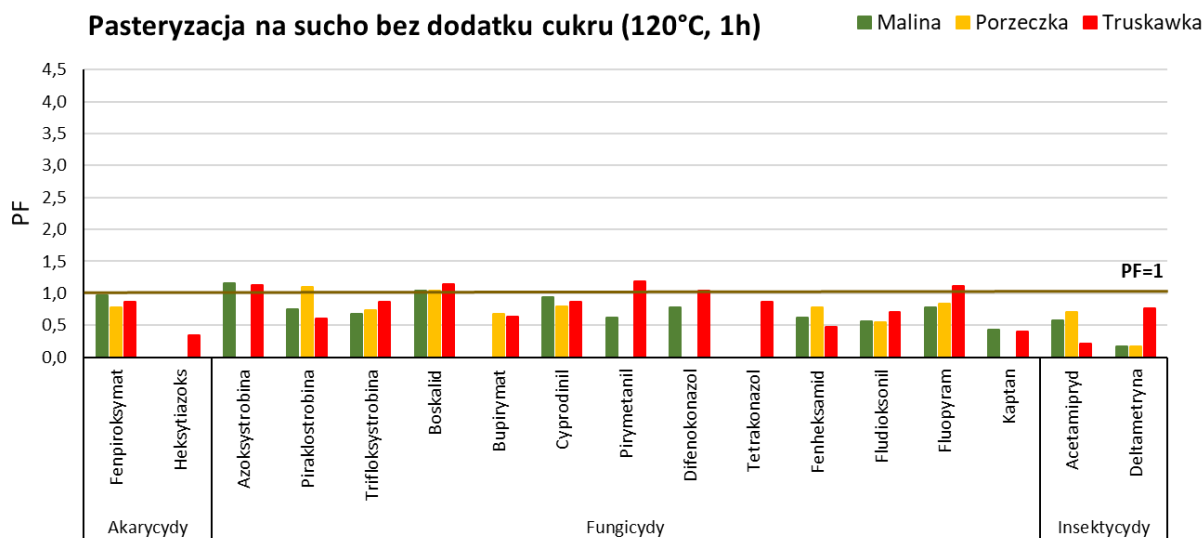
- Proces **pasteryzacji** prowadzony na mokro w temperaturze 95°C przez 10 minut, wpłynął na redukcję większości związków. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji kaptan/malina/pasteryzacja bez dodatku cukru (79% redukcji), i dwudziestokrotnie niższą fenpiroksymat/porzeczka/pasteryzacja z dodatkiem cukru (4% redukcji) (**Rys. 5**). Największą koncentrację uzyskano w przypadku insektycydu deltametryny w owocach malin (62% koncentracji).

- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji związek/gatunek owocu/proces mieściły się w zakresie od **PF=0,21** (kaptan/malina/pasteryzacja bez dodatku cukru) do **PF=1,62** (deltametryna/malina/pasteryzacja z dodatkiem cukru).
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - **PF>1** jeden związek (deltametryna/malina/pasteryzacja z dodatkiem cukru),
 - **PF ≈ 1** czternaście związków,
 - **PF<0,6** dwa związki (acetamipryd, kaptan).
- W próbkach trzech gatunków owoców największej redukcji uległ fungicyd kaptan (39-89% redukcji), a koncentracji azoksystrobina (23-52% koncentracji).
- Wśród akarycydów i insektycydów największą redukcję pozostałości uzyskano dla kombinacji heksytiazoks/truskawka/pasteryzacja bez dodatku cukru (65% redukcji), a zagęszczenie dla deltametryna/malina/pasteryzacja z dodatkiem cukru (62% zagęszczenia).
- Proces **pasteryzacji prowadzony na sucho w temperaturze 70°C i 120°C przez jedną godzinę** wpłynął na redukcję większości związków. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji deltametryna/porzeczka/ pasteryzacja bez dodatku cukru w temp. 120°C (84%), a ponad osiemdziesięciokrotnie niższą fenpiroksymat/truskawka/pasteryzacja bez dodatku cukru w temp. 70°C (1%) (**Rys. 5**). Największą koncentrację uzyskano w przypadku fungicydu azoksystrobiny w owocach truskawek (76% koncentracji).
- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji związek/gatunek owocu/proces mieściły się w zakresie **PF=0,16** (deltametryna/porzeczka/pasteryzacja bez dodatku cukru w temp. 120°C) do **PF=1,76** (azoksystrobina/truskawka/pasteryzacja z dodatkiem cukru w temp. 70°C).
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - **PF>1** jeden związek (azoksystrobina/pasteryzacja z dodatkiem cukru w temp. 70°C, 120°C),
 - **PF ≈ 1** czternaście związków,
 - **PF<0,6** dwa związki (kaptan, acetamipryd).
- Wśród związków z grupy akarycydów tylko w przypadku kombinacji fenpiroksymat/truskawka/pasteryzacja z dodatkiem cukru w temp. 70°C, 120°C zaobserwowano zagęszczenie (1-17% zagęszczenia), a wśród insektycydów deltametryna/malina/pasteryzacja z dodatkiem cukru w temp. 120°C (3% zagęszczenia).
- W próbkach trzech gatunków owoców największemu zagęszczeniu uległ fungicyd azoksystrobina (12-76% zagęszczenia), a redukcji kaptan (42-69% redukcji).

- Pasteryzacja w zróżnicowanym stopniu oddziaływała na stężenie pozostałości poszczególnych pestycydów w zależności od badanych gatunków owoców, dodatku cukru czy zastosowania różnych temperatur. Zaobserwowano efektywniejsze usuwanie pozostałości fungicydu pirymetanol/malina we wszystkich wariantach pasteryzacji bez dodatku cukru w porównaniu z innymi gatunkami owoców. Z drugiej strony zauważono odmienną sytuację, czyli zagęszczenie pozostałości tegoż fungicydu również w próbkach owoców maliny we wszystkich wariantach pasteryzacji z dodatkiem cukru w porównaniu z innymi gatunkami owoców. W przypadku deltametryny stwierdzono istotne różnice w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do rodzaju pasteryzacji. Największe zagęszczenie pozostałości badanych związków uzyskano dla kombinacji deltametryna/malina/pasteryzacja na mokro z dodatkiem cukru (zagęszczenie 62%), podczas gdy w pozostałych wariantach uległy one redukcji.





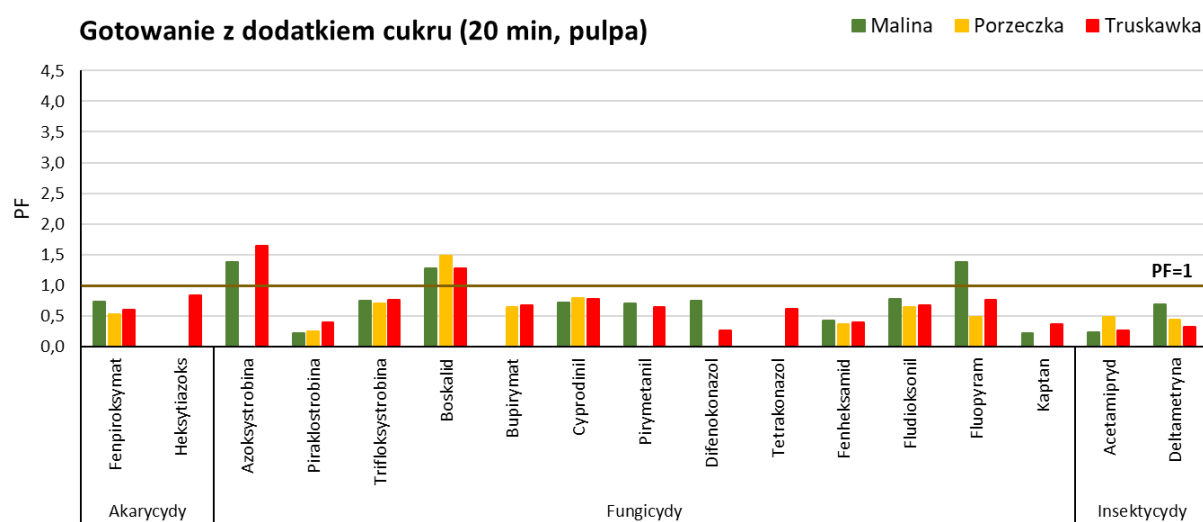


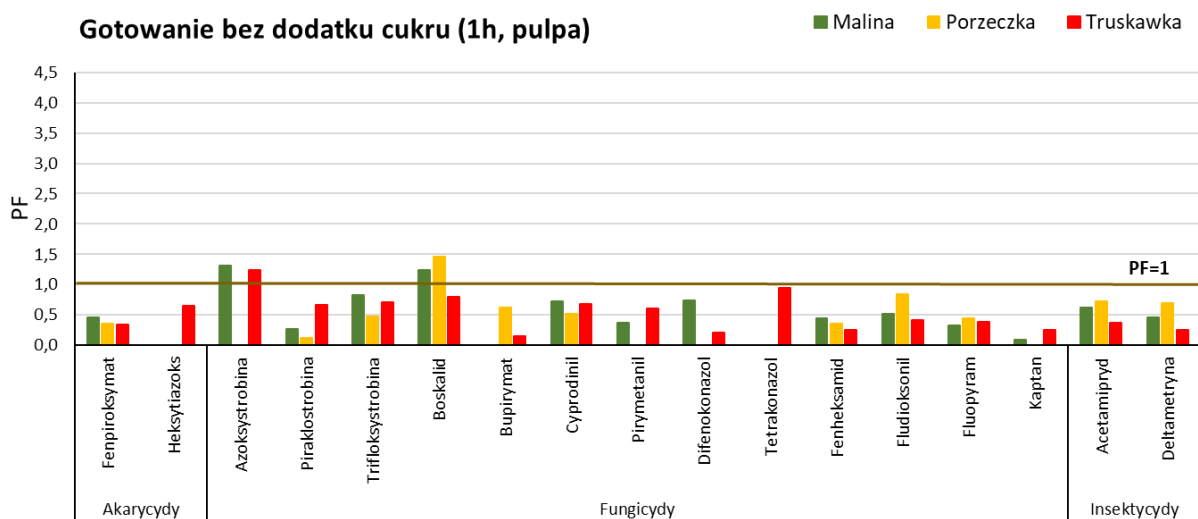
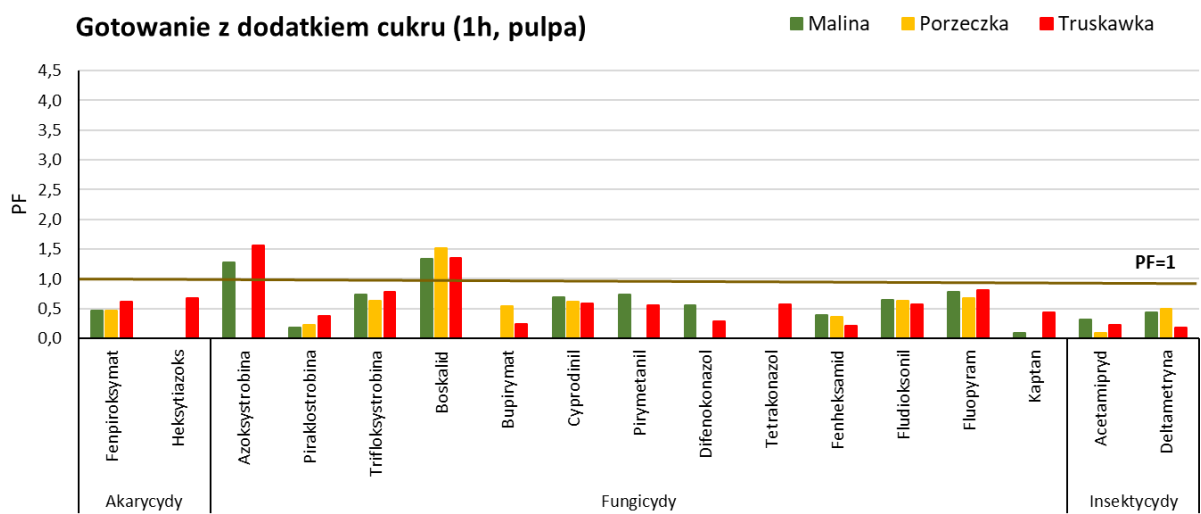
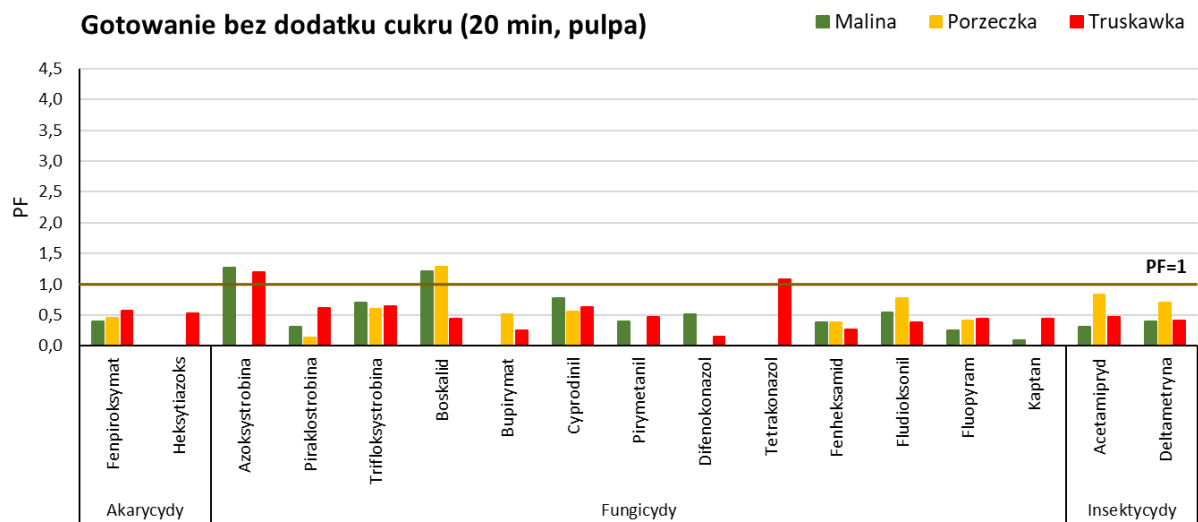
Rysunek 5. Współczynniki przetwarzania substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych poddanych procesie pasteryzacji.

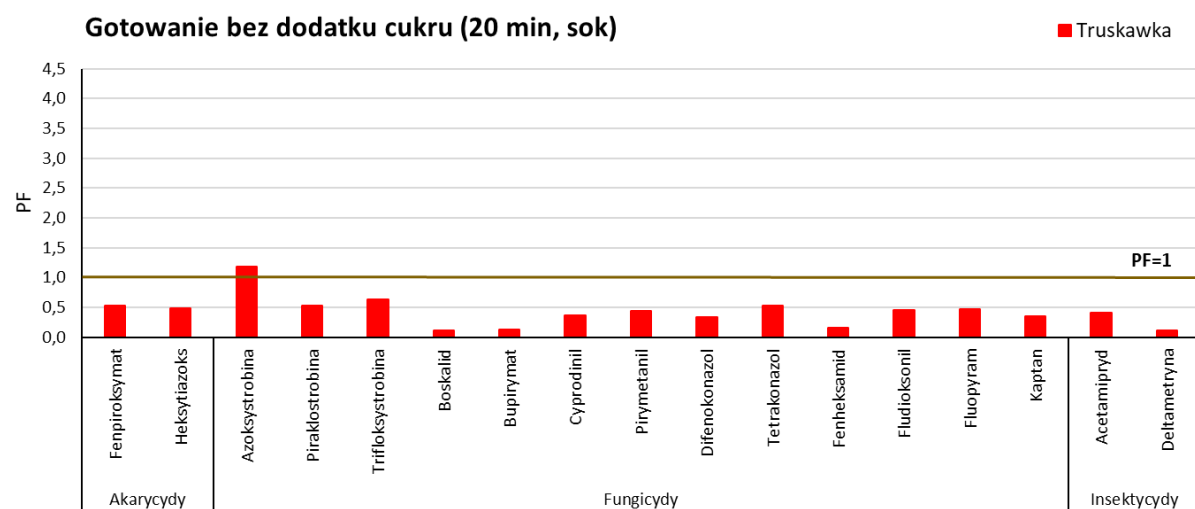
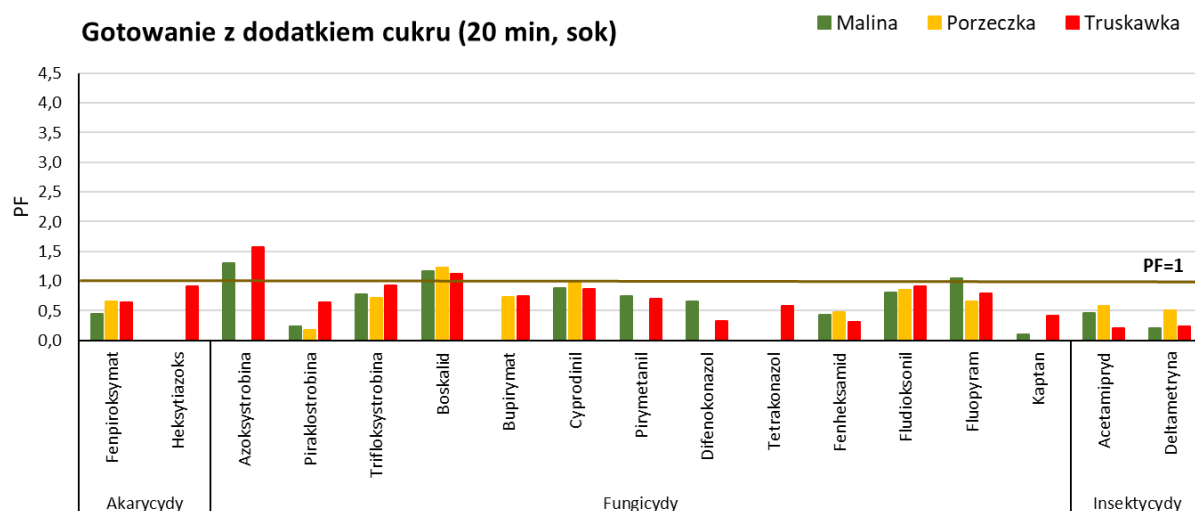
Gotowanie (proces nr 5)

- Proces **gotowania** prowadzony w **dwóch wariantach bez dodatku cukru i z dodatkiem cukru przez 20 min i 1h** generalnie spowodował redukcję związków. Wyjątek stanowiła azoksystrobina (Scorpion 325 SC), boskalid (Signum 33 WG) oraz tetrakonazol (Domark 100 EC) w niektórych kombinacjach. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji kaptan/malina/gotowanie z dodatkiem i bez dodatku cukru przez 1h (91% redukcji), i osiemnastokrotnie niższą tetrakonazol/truskawka/gotowanie bez dodatku cukru przez 1h (5% redukcji) (**Rys. 6**). Największą koncentrację uzyskano w przypadku fungicydu boskalid w owocach porzeczki/gotowanie z cukrem przez 1 h (51% koncentracji).
- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji mieściły się w zakresie **PF=0,09** (kaptan/malina/gotowanie z dodatkiem i bez dodatku cukru przez 1h) do **PF=1,65** (azoksystrobina/truskawka/gotowanie z dodatkiem cukru przez 20 min).
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - PF >1** trzy związki (boskalid, azoksystrobina, tetrakonazol),
 - PF <1** czternaście związków.
- W próbkach trzech gatunków owoców pozostałości akarycydów i insektycydów uległy redukcji od 16% (heksytiazoks/truskawka) do 88% (acetamipryd/truskawka).
- W próbkach trzech gatunków owoców pozostałości fungicydów azoksystrobiny oraz boskalidu uległy koncentracji (16%-65% koncentracji), podczas gdy pozostałe związki zredukowały swoje stężenia (3%-91% redukcja).

- Czas gotowania nie wpłynął istotnie na pozostałości związków, w większości pozostawiając je na takim samym poziomie, z wyjątkiem pozostałości fluopyramu w owocach maliny podczas gotowania z dodatkiem cukru, gdzie nastąpiła dwukrotna redukcja pozostałości podczas wydłużającego się procesu gotowania: PF=1,37 (20 min) -> PF=0,78 (1h).
- Nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do badanych odmian owoców, z wyjątkiem pozostałości piraklostrobiny (mniejsza redukcja) oraz difenokonazolu (większa redukcja) w owocach truskawki w porównaniu do innych gatunków owoców.
- Na skutek przeprowadzenia procesu gotowania dodatkowym produktem był sok. W przypadku gotowania bez dodatku cukru, sok uzyskano tylko dla truskawki.
- W próbkach soku podobnie jak w pulpie uzyskano częściową redukcję dla większości związków, z wyjątkiem fenpiroksymatu, deltametryny/malina/gotowanie z dodatkiem cukru, gdzie w soku uzyskano dwukrotnie większą redukcję pozostałości w stosunku do pulpy (sok – 56-79%, pulpa 27-31%). Odmienną sytuację zaobserwowano dla kombinacji pyraklostrobina/truskawka/gotowanie z dodatkiem cukru, gdzie pozostałości w soku zredukowały się o 36%, a w pulpie o 61%.
- Nieco większą redukcję pozostałości uzyskano dla niektórych związków w soku z owoców truskawek podczas gotowania bez dodatku cukru: boskalid (sok-89%, pulpa-56% redukcji), cyprodinil (sok-64%, pulpa-38% redukcji) oraz tetrakonazol (sok-56% redukcji, pulpa-8% zagęszczenia).





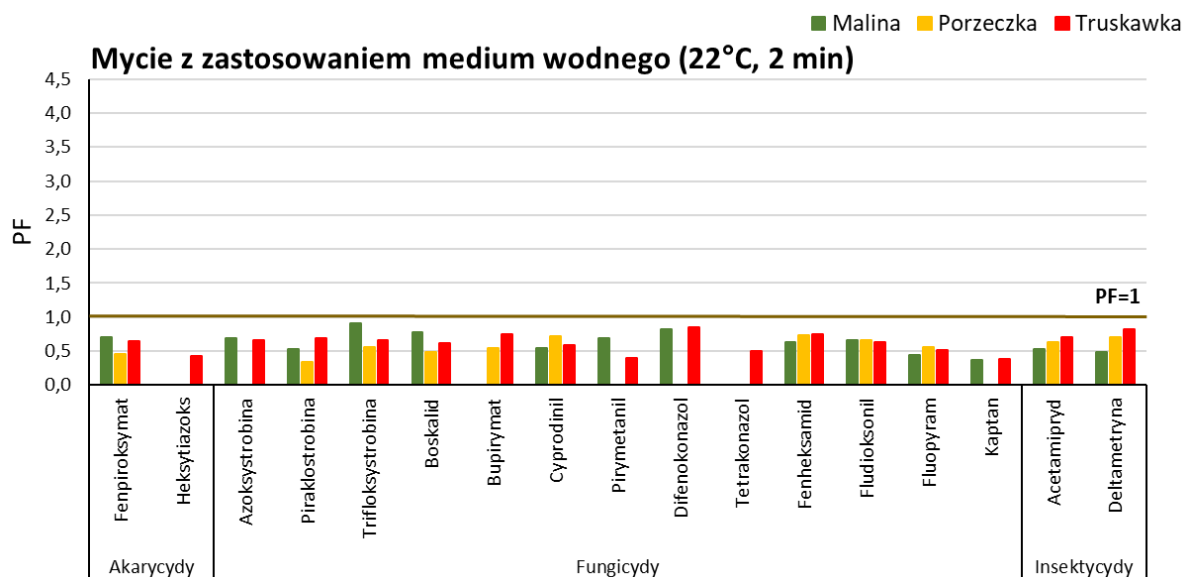


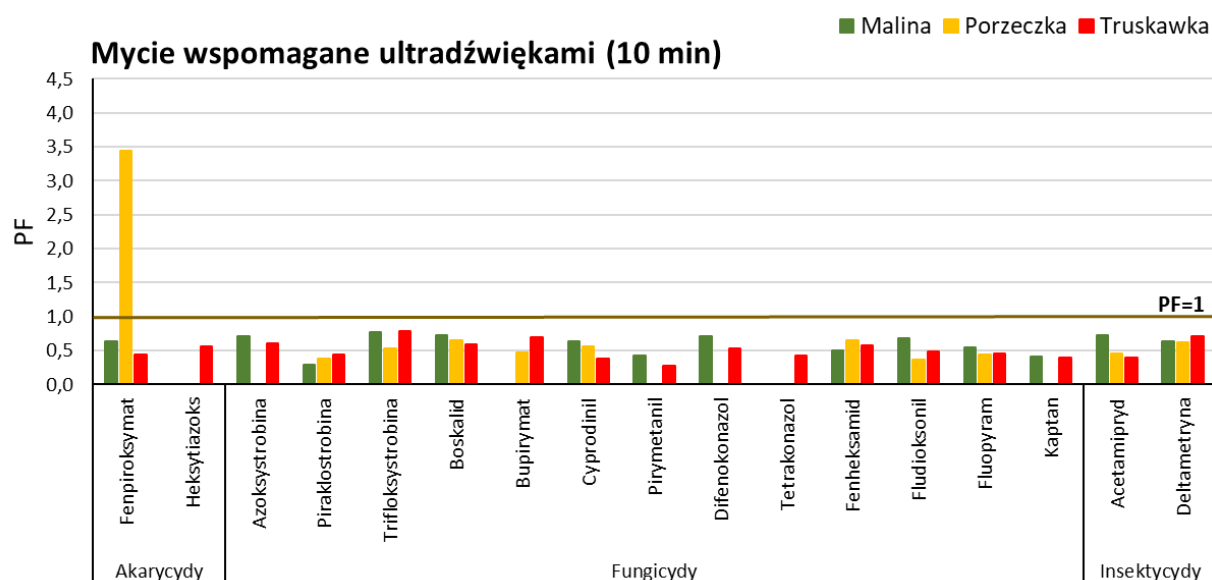
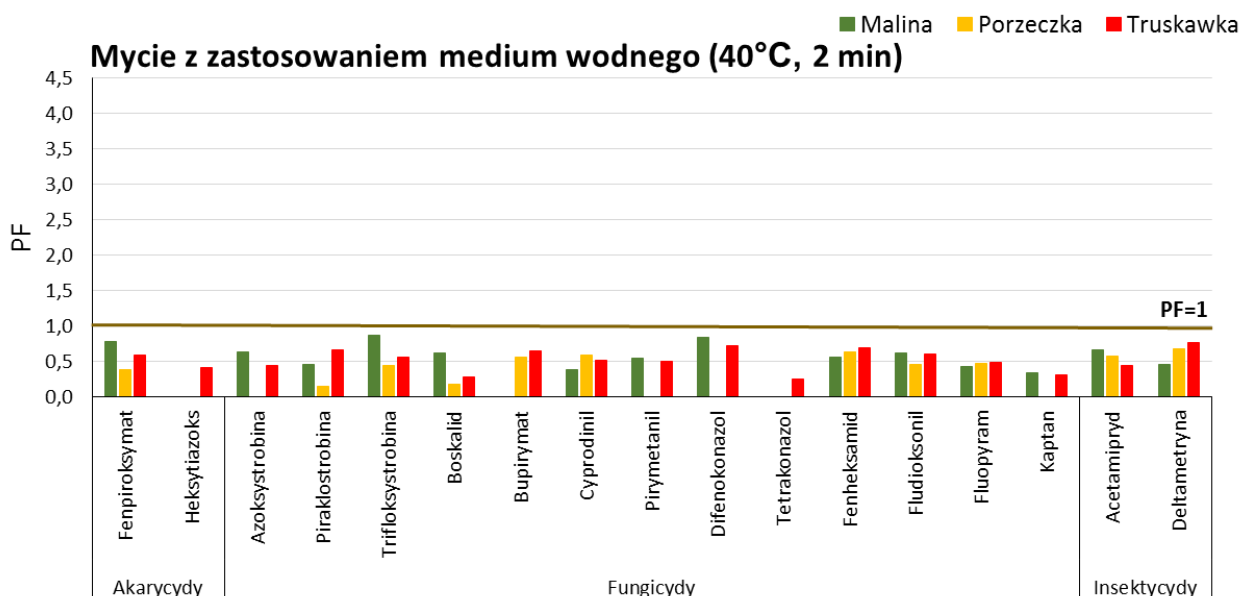
Rysunek 6. Współczynniki przetwarzania substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych poddanych procesie gotowania.

Mycie z zastosowaniem medium wodnego oraz wspomagane ultradźwiękami (proces nr 6)

- Proces mycia **przewodzony był z zastosowaniem medium wodnego w temperaturze 22°C i 40°C przez 2 min oraz wspomaganego ultradźwiękami przez 10 min** i wpłynął na redukcję związków z wyjątkiem fenpiroksymatu, którego stężenie w owocach porzeczki/mycie wspomagane ultradźwiękami uległo koncentracji (**PF=3,44**). Największą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji pyraklostrobin/porzeczka/mycie wodą 40°C przez 2 min (86% redukcji), a najniższą difenokonazol/truskawka/mycie wspomagane ultradźwiękami przez 10 min (15% redukcji) (**Rys. 7**).

- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji mieściły się w zakresie **PF=0,25** (tetrakonazol/truskawka/mycie wodą 40°C przez 2 min) do **PF=3,44** (fenpiroksymat/porzeczki/mycie wspomagane ultradźwiękami).
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - **PF >1** jeden związek (fenpiroksymat),
 - **PF <1** szesnaście związków.
- We wszystkich trzech gatunkach owoców pozostałości fungicydów obniżyły się od 15% (difenokonazol/truskawka/mycie wspomagane ultradźwiękami przez 10 min) do 86% (pyraklostrobina/porzeczka/mycie wodą 40°C przez 2 min).
- We wszystkich trzech gatunkach owoców pozostałości insektycydów obniżyły się od 18% (deltametryna/truskawka/mycie wodą 22°C przez 2 min) do 60% (acetamipryd/truskawka/mycie wspomagane ultradźwiękami przez 10 min).
- We wszystkich trzech gatunkach owoców pozostałości akarycydów obniżyły się od 23% (fenpiroksymat/malina/mycie wodą 40°C przez 2 min) do 63% (heksytiazoks/porzeczka/mycie wspomagane ultradźwiękami przez 10 min).
- Nie stwierdzono istotnych różnic w uzyskiwanych wartościach PF w odniesieniu do badanych owoców, grup związków oraz sposobu mycia z zastosowaniem medium wodnego i wspomaganie ultradźwiękami.



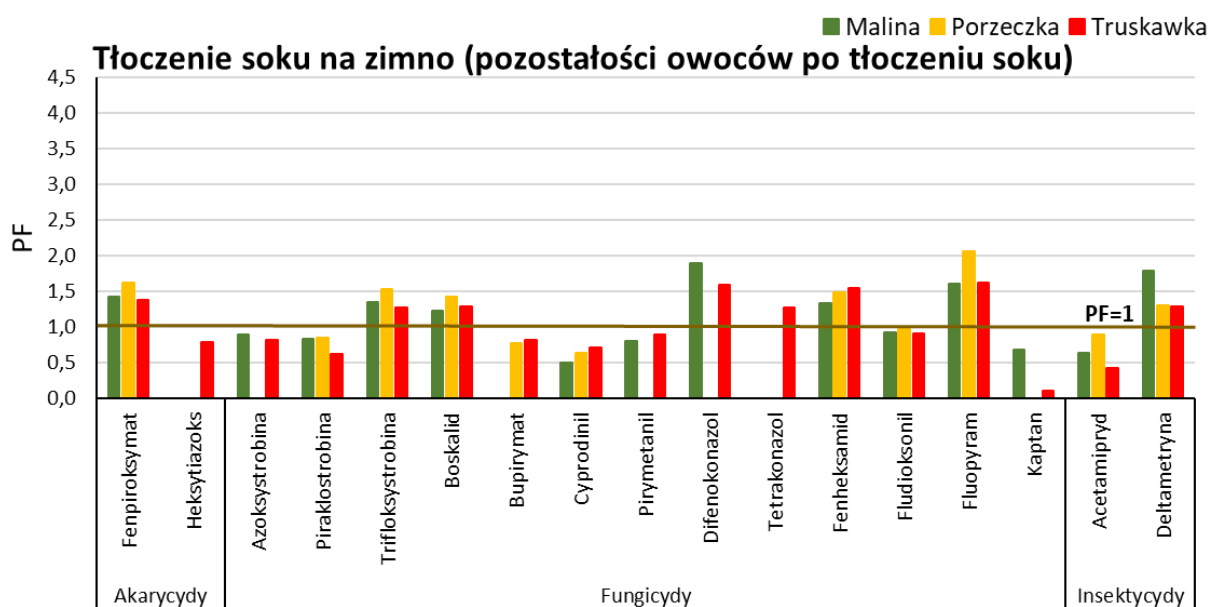
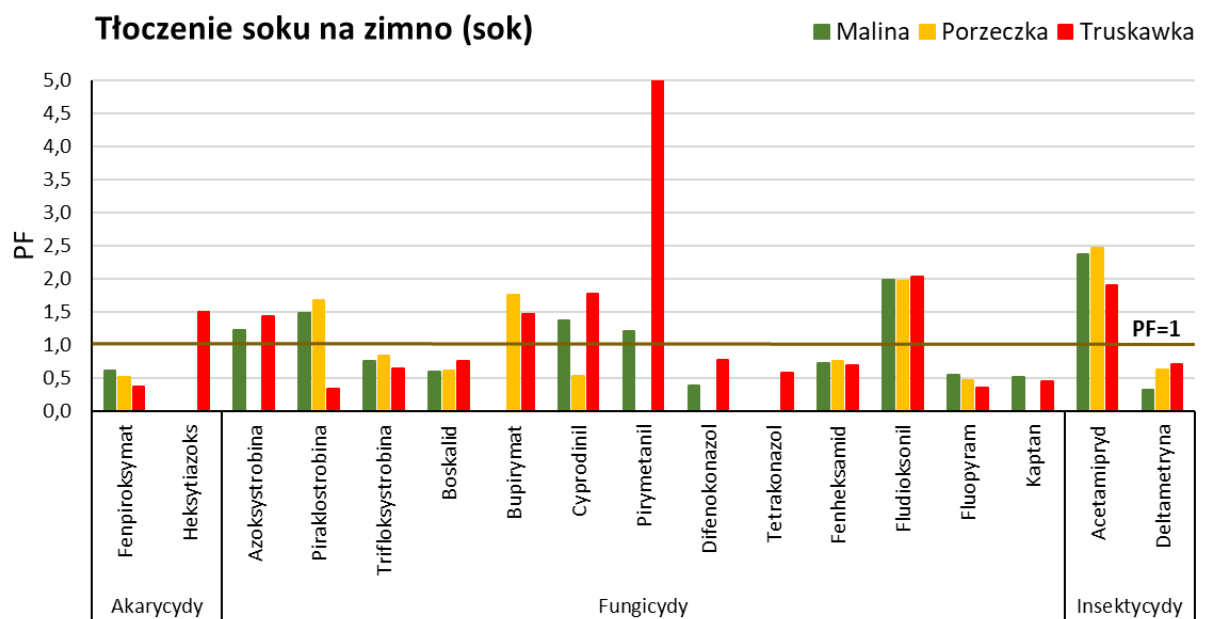


Rysunek 7. Współczynniki przetwarzania substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych poddanych procesowi mycia z zastosowaniem medium wodnego oraz procesowi mycia wspomagane ultradźwiękami.

Tłoczenie soku na zimno (proces nr 7)

- Proces tłoczenia soku na zimno **przewodzony przy zastosowaniu wyciskarki wolnoobrotowej** przyniósł efekt częściowej redukcji dziewięciu związków oraz koncentracji ośmiu związków. Największą redukcję pozostałości otrzymano dla kombinacji deltametryna/malina (68% redukcji) i czterokrotnie niższą trifloksystrobina/porzeczka (17% redukcji) (**Rys. 8**). Największą koncentrację uzyskano w przypadku fungicydu pirymetanil (Mythos 300 SC) w owocach truskawek (411% koncentracji).

- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji związek/gatunek owocu mieściły się w zakresie **PF=0,32** (deltametryna/malina) do **PF=5,11** (pirymetanol/truskawka).
- Wielkości poszczególnych współczynników przetwarzania mieszczą się w zakresach:
 - **PF >5** jeden związek (pirymetanol/truskawka),
 - **PF >2** jeden związek (acetamipryd),
 - **PF >1** sześć związków,
 - **PF <1** dziewięć związków.
- W próbkach trzech gatunków owoców pozostałości fungicydów zmniejszyły się od 17% (trifloksystrobina/porzeczka) do 65% (fluopirym/struskawka), oraz zwiększyły się od 20% (pirymetanol/malina) do 411% (pirymetanol/truskawka).
- W próbkach trzech gatunków owoców pozostałości insektycydu acetamipryd zmniejszyły się od 90% (struskawka) do 146% (porzeczka), a w przypadku deltametryny pozostałości obniżyły się od 29% (struskawka) do 58% (malina). Podobną zależność zaobserwowano dla związków z grupy akarycydów: pozostałości fenpiroksymatu uległy redukcji od 64% (struskawka) do 39% (malina), a pozostałości heksytiazoksu uległy zagęszczeniu o 49% (struskawka).
- Na skutek przeprowadzenia procesu tłoczenia soku na zimno oprócz soku otrzymano pozostałości owoców po tłoczeniu soku.
- Efekt częściowej redukcji uzyskano dla dziewięciu związków, jednakże innych niż w przypadku soku, z wyjątkiem kaptanu (48-56%, sok; 33%-89%, pozostałości po tłoczeniu soku). Największą redukcję uzyskano w przypadku kombinacji kaptan/struskawka (89% redukcji), a najniższą w przypadku fludioksonilu/porzeczka (9% redukcji)
- Największą koncentrację uzyskano w przypadku kombinacji fluopirym/porzeczka (106% koncentracji), a najniższą w przypadku boskalid/malina (23% koncentracji) (**Rys. 8**).
- Wartości współczynników przetwarzania wyliczone dla poszczególnych kombinacji mieściły się w zakresie **PF =0,11** (kaptan/struskawka) do **PF =1,79** (deltametryna/malina).

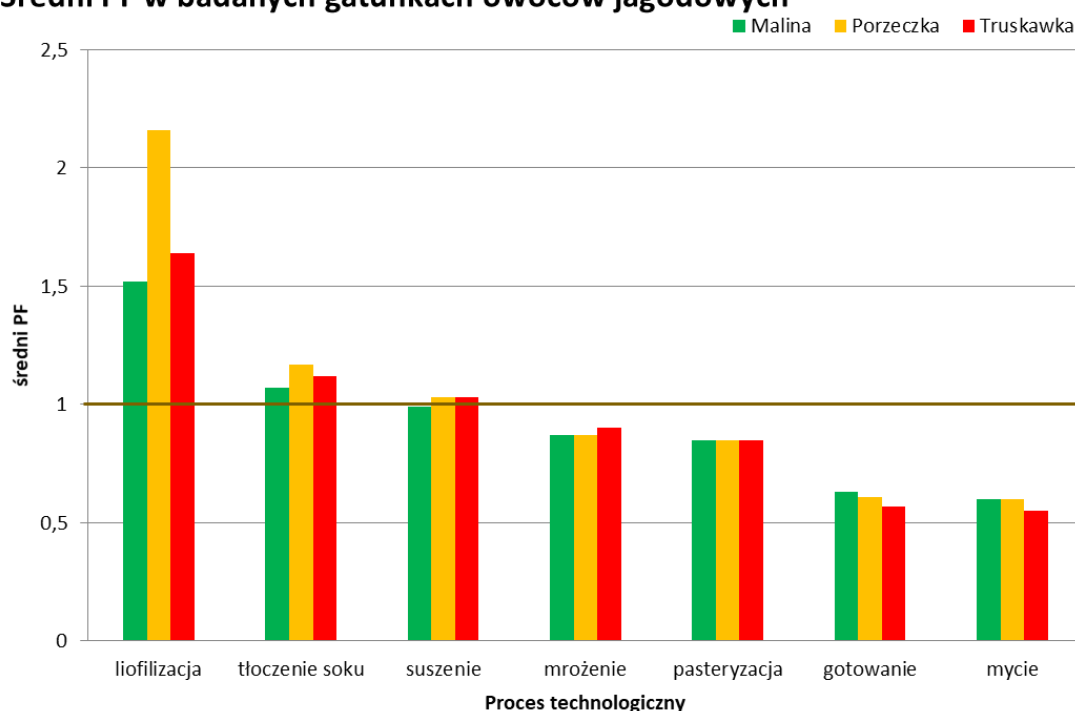


Rysunek 8. Współczynniki przetwarzania substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych poddanych procesie tłoczenia soku na zimno.

Najmniej efektywny okazał się proces liofilizacji, dla którego średni współczynnik przetwarzania wyniósł 1,74, a najbardziej efektywnym procesem w usuwaniu pozostałości okazało się mycie z zastosowaniem medium wodnego i ultradźwięków gdzie średni PF=0,57. Efektywność w usuwaniu substancji czynnych środków ochrony roślin przedstawia się w następujący sposób: mycie z zastosowaniem medium wodnego i ultradźwięków (średni PF=0,57) < gotowanie (średni PF=0,58) < pasteryzacja (średni PF=0,85) < mrożenie (średni PF=0,88) < suszenie (średni PF=1,02) < tłoczenie soku na zimno (średni PF=1,12) < liofilizacja (średni PF=1,78).

Jak można zaobserwować na Rysunku 9, nie odnotowano istotnych różnic w wartościach PF dla danego procesu technologicznego pomiędzy badanymi gatunkami owoców jagodowych.

Średni PF w badanych gatunkach owoców jagodowych



Rysunek 9. Średnie współczynniki przetwarzania 17 substancji czynnych ś.o.r. w badanych gatunkach owoców jagodowych podanych procesom technologicznym.

Analiza statystyczna

Wśród właściwości fizykochemicznych (masa molowa, polarność, rozpuszczalność i temperatura topnienia), temperatura topnienia miała największy wpływ na całkowitą zmienność współczynników przetwarzania w trzech gatunkach owoców jagodowych, więc została wybrana jako główny czynnik w analizie statystycznej (Czynnik 1). Analiza głównych składowych zdefiniowała od 54,67% (porzeczki), 55,6% (maliny) do 58,62% (truskawki) całkowitej zmienności (Czynnik 1 + Czynnik 2) (**Rys. 10**).

Efektywność procesów technologicznych w badanych gatunkach owoców jagodowych uzależniona była od właściwości fizykochemicznych substancji czynnych oraz sposobu ich działania.

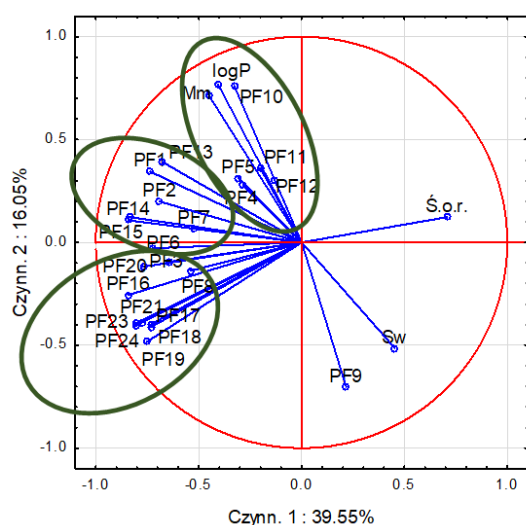
W procesach technologicznych z wykorzystaniem czynnika wysokiej temperatury stężenia związków o niskiej rozpuszczalności np. azoksystrobina (Sw=6,7 mg/L) i boskalid (Sw=4,6 mg/L) oraz systemicznym mechanizmie działania (zdolne do przenikania wewnątrz tkanek rośliny i rozprzestrzenienia się po wszystkich jej częściach) uległy koncentracji w wyniku procesów związanych z utratą wody tj. gotowanie i pasteryzacja, (**Rys. 10**).

Wpływ czynnika mechanicznego oraz termicznego o umiarkowanym zakresie temperatur na poziomy pozostałości substancji czynnych ś.o.r. o wysokiej masie cząsteczkowej np. difenokonazol, fenpiroksymat, piraklostrobina i trifloksystrobina (Mm=387,82 - 421,49 g/mol) i niskiej polarności wyrażonej przez współczynnik podziału oktanol-woda (logP=3,99-4,4) przyczynił się do zagęszczenia stężeń w procesie tłoczenia soku na zimno oraz suszenia półintensywnego i intensywnego (**Rys. 11**).

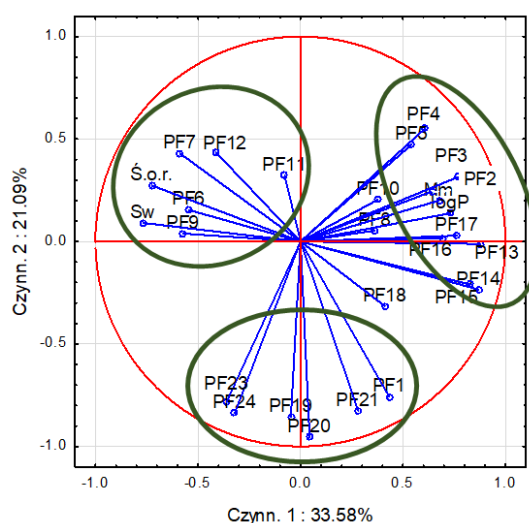
Związki charakteryzujące się wysoką rozpuszczalnością np. acetamipryd (Sw=2950 mg/L) oraz kontaktowym działaniem(niesystemicznym) np. kaptan , a więc pozostające na zewnętrznej powierzchni owoców owoców były podatne na redukcję stężeń w wyniku wszystkich zastosowanych procesów technologicznych (**Rys. 11**).

Na podstawie wielowymiarowej analizy statystycznej wykazano, że właściwości fizykochemiczne takie jak masa molowa, polarność, rozpuszczalność i systemiczność substancji czynnych odgrywały istotną rolę w redukcji/koncentracji stężeń ś.o.r. w trzech badanych gatunkach owoców jagodowych.

a) gatunek owoców - maliny

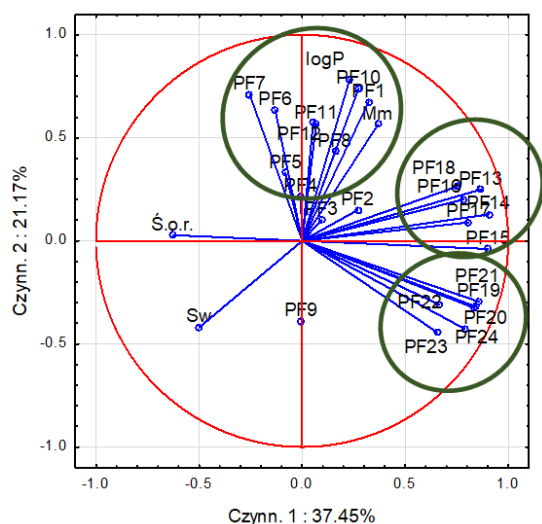


b) gatunek owoców - porzeczki



c) gatunek owoców - truskawki

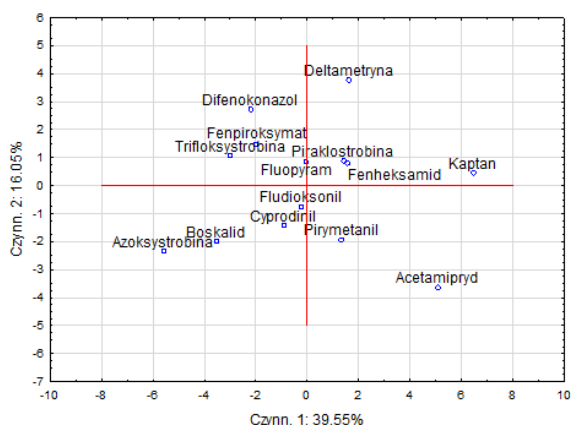
Legenda



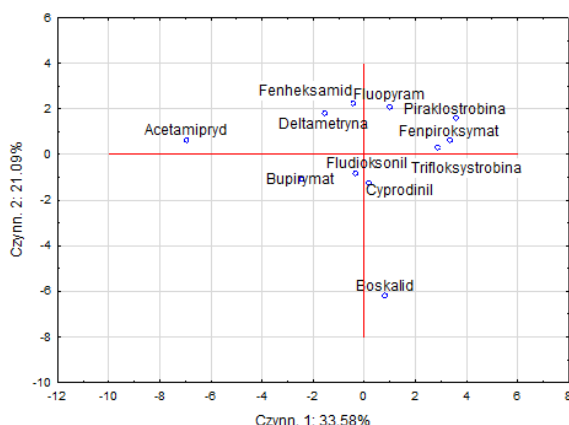
Ś.o.r. - środek ochrony roślin
Mm - masa molowa
Sw - rozpuszczalność
logP - polarność
PF1 - współczynnik przetwarzania liofilizacji
PF2 - współczynnik przetwarzania mrożenia przez 1 tydzień w -30°C
PF3 - współczynnik przetwarzania mrożenia przez 4 tygodnie w -30°C
PF4 - współczynnik przetwarzania mrożenia przez 1 tydzień w -11°C
PF5 - współczynnik przetwarzania mrożenia przez 4 tygodnie w -11°C
PF6 - współczynnik przetwarzania mycia z zastosowaniem medium wodnego w 22°C
PF7 - współczynnik przetwarzania mycia z zastosowaniem medium wodnego w 40°C
PF8 - współczynnik przetwarzania mycia z zastosowaniem medium wodnego wspomagane ultradźwiękami
PF9 - współczynnik przetwarzania wyciskania soku na zimno (sok)
PF10 - współczynnik przetwarzania wyciskania soku na zimno (wytłoczyny)
PF11 - współczynnik przetwarzania suszenia półintensywnego
PF12 - współczynnik przetwarzania suszenia intensywnego
PF13 - współczynnik przetwarzania pasteryzacji z dodatkiem cukru na mokro
PF14 - współczynnik przetwarzania pasteryzacji z dodatkiem cukru na sucho (70°C)
PF15 - współczynnik przetwarzania pasteryzacji z dodatkiem cukru na sucho (120°C)
PF16 - współczynnik przetwarzania pasteryzacji bez dodatku cukru na mokro
PF17 - współczynnik przetwarzania pasteryzacji bez dodatku cukru na sucho (70°C)
PF18 - współczynnik przetwarzania pasteryzacji bez dodatku cukru na sucho (120°C)
PF19 - współczynnik przetwarzania gotowania z dodatkiem cukru (20 min., sok)
PF20 - współczynnik przetwarzania gotowania z dodatkiem cukru (20 min., pulpa)
PF21 - współczynnik przetwarzania gotowania z dodatkiem cukru (1 h., pulpa)
PF22 - współczynnik przetwarzania gotowania bez dodatku cukru (20 min., sok)
PF23 - współczynnik przetwarzania gotowania bez dodatku cukru (20 min., pulpa)
PF24 - współczynnik przetwarzania gotowania bez dodatku cukru (1h., pulpa)

Rysunek 10. Analiza głównych składowych wpływu właściwości fizyko-chemicznych substancji czynnych na redukcję/koncentrację stężeń w wyniku przeprowadzenia zróżnicowanych procesów technologicznych w owocach jagodowych: a) maliny, b) porzeczki, c) truskawki.

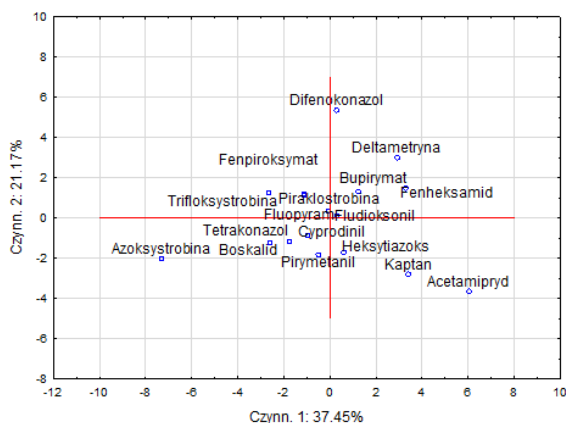
a) gatunek owoców - maliny



b) gatunek owoców - porzeczki



c) gatunek owoców - truskawki



Rysunek 11. Wykres ładowek czynnikowych składowych wpływu właściwości fizyko-chemicznych substancji czynnych na redukcję/koncentrację stężeń w wyniku przeprowadzenia zróżnicowanych procesów technologicznych.

PODSUMOWANIE

- Dotychczas, w ramach badań podstawowych prowadzonych na rzecz rolnictwa ekologicznego, zrealizowano dwa projekty: w gatunkach owoców ziarnkowych (jabłka) *"Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin w jabłkach i ich produktach przetworzonych"* w roku 2020 i w zbożach *"Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin w zbożach i ich produktach przetworzonych"* 2021 (Sprawozdanie z badań podstawowych prowadzonych w 2020 i 2021 roku na rzecz rolnictwa ekologicznego).
- W trakcie realizacji tych projektów skonstytuowano bazę współczynników przetwarzania (Processing Factor – PF) zawierającą ponad 2000 PF.
- W wyniku realizacji niniejszego projektu dotyczącego owoców jagodowych obliczono ponad 1000 współczynników przetwarzania.
- Łącznie we wszystkich dotąd przeprowadzonych badaniach w latach 2020-2022 obliczono ponad 3000 wskaźników PF.
- Przedstawione badania oceny wpływu procesów technologicznych na zachowanie zróżnicowanych grup pestycydów przeprowadzone w trzech gatunkach owoców jagodowych w obszarze badań ekologicznych mają nowatorski charakter i uzupełniają lukę w obecnym stanie wiedzy w tym zakresie.
- Stanowi to olbrzymią bazę danych współczynników przetwarzania, które mogą być zastosowane do bardziej miarodajnej oceny narażenia zdrowia konsumentów.
- Do badań wybrano zróżnicowane procesy technologiczne, które często są stosowane w przetwórstwie owoców jagodowych: liofilizacja, mrożenie, suszenie, pasteryzacja oraz

gotowanie z dodatkiem i bez dodatku cukru, mycie z zastosowaniem medium wodnego oraz wspomagane ultradźwiękami, tłoczenie soku na zimno.

- Badaniami objęto 17 substancji czynnych środków ochrony roślin (13 fungicydów, 2 insektycydy i 2 akarycydy) powszechnie stosowanych w konwencjonalnej uprawie owoców jagodowych, niedopuszczonych w produkcji ekologicznej.
- Analiza statystyczna może być pomocna w przewidywaniu zachowań substancji czynnych ś.o.r. w innych gatunkach owoców i ekstrapolacji wyników analiz w przetwórstwie owoców.
- Zachowanie badanych substancji czynnych ś.o.r. w trzech wybranych gatunkach owoców jagodowych jest zróżnicowane w zależności od procesu technologicznego.
- Efektywność procesów technologicznych w usuwaniu substancji czynnych środków ochrony przedstawia się następująco: mycie z zastosowaniem medium wodnego i ultradźwięków < gotowanie < pasteryzacja < mrożenie < suszenie < tłoczenie soku na zimno < liofilizacja.
- W efekcie przeprowadzenia 7 procesów technologicznych w 24 wariantach, proces technologiczny mycia z zastosowaniem medium wodnego oraz wspomagane ultradźwiękami spowodował obniżenie stężenia niemal wszystkich substancji czynnych ś.o.r. w trzech gatunkach owoców jagodowych. Średni procent redukcji można uszeregować następująco: 40% w owocach malin i porzeczek, a 45% w owocach truskawek. Jedynie w przypadku akarycydu fenpiroksymatu w owocach porzeczek doszło do koncentracji stężenia (244%).
- Procesy technologiczne mycia z zastosowaniem medium wodnego i ultradźwięków spowodowały najefektywniejszą redukcję pozostałości s.cz. Uzyskano średnią redukcję stężenia 10 s.cz. w owocach porzeczek i 12 s.cz. w owocach malin wynoszącą 40%, 15 s.cz w owocach truskawek na poziomie 45%.
- Proces technologiczny mrożenia w temperaturze -11°C spowodował najmniej efektywną redukcję stężeń s.cz. w trzech gatunkach owoców jagodowych (średnia redukcja 13%).
- Procesy technologiczne liofilizacji, tłoczenia soku na zimno i suszenia w badanych owocach jagodowych spowodowały koncentrację pozostałości ś.o.r. w największym stopniu (średni procent 93%, 65%, 61%, odpowiednio).
- Proces mycia z zastosowaniem medium wodnego oraz wspomagane ultradźwiękami był najbardziej wydajny w redukcji pozostałości ś.o.r. pod względem kosztów i nakładu pracy. Niski koszt tego procesu, niewielkie zużycie energii i krótki czas pracy umożliwiły satysfakcjonującą redukcję stężeń niemal wszystkich substancji czynnych w porównaniu do energochłonnych i długotrwałych procesów, takich jak pasteryzacja i gotowanie.

- Spośród 17 pestycydów, azoksystrobina, boskalid, tetrakonazol i trifloksystrobina były fungicydami ulegającymi koncentracji, dlatego też w ich przypadku trudno jest zafałszować wyniki, pomimo przeprowadzenia zróżnicowanych procesów technologicznych.
- Odmierna sytuacja występuje dla fungicydu kaptan z grupy ftalimidów, który w wyniku przeprowadzonych procesów łatwo ulegał redukcji, stąd istnieje łatwość w zafałszowaniu jego pozostałości ś.o.r. w produktach przetworzonych.
- Procesy technologiczne, w trakcie których dochodziło do utraty wody z owoców jagodowych, powodowały koncentrację pozostałości pestycydów w produktach przetworzonych.
- Niniejsze badania dowodzą, iż analizowane gatunki owoców jagodowych, traktowane środkami ochrony roślin niedopuszczonymi w ochronie upraw ekologicznych, po zastosowaniu odpowiednich procesów technologicznych mogą uzyskać status „eko” na skutek redukcji stężeń s.cz. i nie wykrycia ich, jeżeli metoda badawcza posiada ograniczenia tzn. poziom najmniejszego stężenia s.cz. możliwego do wykrycia zdefiniowany jest powyżej stężenia 0,01 mg/kg ($\pm$ niepewność pomiaru).
- Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że 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 i zastosowanie w przypadku produkcji integrowanej owoców w sytuacjach, gdy stężenia pozostałości ś.o.r. zawartych w surowcu mogą przekraczać najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości. Zastosowanie procesów technologicznych wpływających na redukcję poziomów pozostałości w produkcie przetworzonym może przyczynić się do spełnienia wymogów prawnych produktu i wprowadzenie go do obrotu.

Sporządziła: prof. dr hab. Bożena Łozowicka

W przypadku pytań kontakt e-mail: B.Lozowicka@iorpib.poznan.pl

LITERATURA

1. Asaturova A., Shternshis M., Tsvetkova V., Shpatova T., Maslennikova V., Zhevnova N., Homyak A. 2021. Biological control of important fungal diseases of potato and raspberry by two *Bacillus velezensis* strains. *PeerJ* 9:e11578 DOI 10.7717/peerj.11578.
2. DAB-13, wyd. 3 z 2022-01-10 "Akredytacja laboratoriów badawczych wykonujących badania pozostałości środków ochrony roślin na potrzeby certyfikacji w rolnictwie ekologicznym"
3. 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 Total Environ.* 652:1156-1167.
4. Jankowska M., Łozowicka B. 2021. Wpływ procesów technologicznych na poziomy stężen naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych występujących w roślinach rolniczych i ich produktach oraz metody oznaczania toksyn. *Progress in Plant Protection* 61 (1): 40-52.
5. Łozowicka B., Kaczyński P., Jankowska M., Rutkowska E., Hrynko I. 2012. Pesticide residues in raspberries (*Rubus idaeus* L.) and dietary risk assessment. *Food Addit. Contam. Part B Surveill.* 5 (3): 165-171.
6. Łozowicka, B., Jankowska, M., Hrynko, I., Kaczyński P. 2016. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling. *Environ Monit Assess* 188: 51.
7. Raport IJHARS, 2021. Raport o stanie rolnictwa ekologicznego w Polsce w 2019-2020, Inspekcja Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych, Raport_o_stanie_rolnictwa_ekologicznego_w_Polsce_w_latach_2019-2020.pdf
8. Raport 2017, 2018, 2019, 2020 „Badania pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych północno - wschodniej i centralnej Polski w roku 2017/2018/2019/2020” Opracowanie IOR – PIB, Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku. Praca wykonana w ramach zadania 1.7. Programu Wieloletniego: „Ochrona roślin uprawnych z uwzględnieniem bezpieczeństwa żywności oraz ograniczenia strat w plonach i zagrożeń dla zdrowia ludzi, zwierząt domowych i środowiska” na podstawie Umowy zawartej z Ministerstwem Rolnictwa i Rozwoju Wsi.
9. Raport 2021 „Badania pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych występowanie, nieprawidłowości i zagrożenia” Opracowanie IOR – PIB, Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku. Praca wykonana w ramach zadania 1.7. Dotacji Celowej: „Ochrona roślin dla zapewnienia bezpieczeństwa żywnościowego kraju oraz bezpieczeństwa żywności” na podstawie Umowy zawartej z Ministerstwem Rolnictwa i Rozwoju Wsi.
10. Rozporządzenie Rady (WE) nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych.
11. SANTE/11312/2021 Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.
12. Schulz M., Freitas Chim J. 2019. Nutritional and bioactive value of *Rubus* berries, *Food Bioscience*, 31: 100438.
13. Sharma D., Nagpal A., Pakade Y.B., Katnoria J.K. 2010. Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review. *Talanta* 82: 1077-1089.
14. Sprawozdanie z badań na rzecz rolnictwa ekologicznego 2018 „Wpływ stosowania nawozów i preparatów zawierających związki siarki dopuszczonych bądź niedopuszczonych w rolnictwie ekologicznym, na oznaczanie poziomu pozostałości

- ditiokarbaminianów”. Opracowanie IOR – PIB, Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku pod kierunkiem prof. dr hab. Bożeny Łozowickiej (PJ.re.073.2018).
15. Sprawozdanie z badań na rzecz rolnictwa ekologicznego 2020 „Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin w jabłkach i ich produktach przetworzonych”. Opracowanie IOR – PIB, Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku pod kierunkiem prof. dr hab. Bożeny Łozowickiej (PJ.re.027.2020).
 16. Sprawozdanie z badań na rzecz rolnictwa ekologicznego 2021 „Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków ochrony roślin w zbożach i produktach przetworzonych”. Opracowanie IOR – PIB, Laboratorium Badania Bezpieczeństwa Żywności i Pasz w Białymstoku pod kierunkiem prof. dr hab. Bożeny Łozowickiej (JPR.re.0275.2021).
 17. Timofeeva I., Shishov A., Kanashina D., Dzema D., Bulatov A. 2017. On-line in-syringe sugaring-out liquid-liquid extraction coupled with HPLC-MS/MS for the determination of pesticides in fruit and berry juices. *Talanta*, 167: 761-767.
 18. Wójcik M., Traczyk A. 2020. The development of orchard fruit-growing in Poland in the period of impact of the Common Agricultural Policy. Production-related and spatial issues, *Bulletin of Geography. Socio-economic Series*, 49, (49): 19-30.
 19. Zhao L., Liu F., Ge J., Ma L., Wu L., Xue X. 2018. Changes in eleven pesticide residues in jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) during drying processing, *Drying Technology*, 36:8, 965-972.
 20. Yang X., Zhang H., Y. Liu, Wang J., Zhang Y.C., Dong A.J., Zhao H.T., Sun C.H., Cui J. 2011. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry: Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC–MS, *Food Chemistry* 127 (2): 855-865.

Załączniki

Załącznik nr 1. Współczynniki przetwarzania (PF) kombinacji: proces technologiczny/substancja czynna/gatunek owoców jagodowych.

Załącznik nr 1. Współczynniki przetwarzania (PF) kombinacji: proces technologiczny/substancja czynna/gatunek owoców jagodowych.

	Liofilizacja			Mrożenie											
	PF malina	PF porzeczka	PF truskawka	PF malina				PF porzeczka				PF truskawka			
				1 tyg. -30°C	4 tyg. -30°C	1 tyg. -11°C	4 tyg. -11°C	1 tyg. -30°C	4 tyg. -30°C	1 tyg. -11°C	4 tyg. -11°C	1 tyg. -30°C	4 tyg. -30°C	1 tyg. -11°C	4 tyg. -11°C
Akarycydy															
Fenpiroksymat	1,60	2,55	1,58	1,02	0,95	0,92	0,88	0,98	1,02	0,96	0,84	0,85	0,9	0,84	0,92
Heksytiazoks	-	-	2,26	-	-	-	-	-	-	-	-	1,02	1,03	1,15	1,18
Fungicydy															
Azoksystrobina	1,78	-	1,48	0,97	0,89	0,95	0,91	-	-	-	-	0,95	0,93	0,70	0,65
Piraklostrobina	1,89	1,77	1,08	0,93	0,85	0,96	0,96	0,96	1,05	0,86	0,79	0,81	0,84	0,79	0,91
Trifloksystrobina	1,87	2,12	1,83	0,99	0,99	0,96	0,94	0,96	0,93	0,99	0,95	0,92	0,89	0,97	0,95
Boskalid	1,72	4,13	1,16	0,93	1,10	0,82	0,80	0,91	0,86	0,76	0,74	0,97	0,94	0,97	0,95
Bupirymat	-	2,29	2,22	-	-	-	-	0,63	0,61	0,76	0,69	0,78	0,67	0,66	0,65
Cyprodinil	2,01	3,04	1,91	0,97	0,83	0,89	0,81	0,85	0,77	0,83	0,75	0,87	0,94	0,97	0,91
Pirymetanil	1,42	-	1,69	0,89	0,88	0,20	0,17	-	-	-	-	0,88	0,95	0,73	0,69
Difenokonazol	2,07	-	2,75	0,91	0,85	0,97	0,95	-	-	-	-	1,09	1,02	1,03	0,99
Tetrakonazol	-	-	1,92	-	-	-	-	-	-	-	-	1,08	0,93	1,04	0,98
Fenheksamid	1,28	1,47	1,26	0,92	0,82	0,96	0,91	0,92	0,89	0,99	0,95	0,86	0,94	0,81	0,82
Fludioksonil	1,43	1,87	2,41	1,02	0,98	0,95	0,94	0,96	0,94	0,87	0,82	0,97	0,94	0,97	0,95
Fluopyram	1,43	1,62	1,77	0,98	0,95	0,96	0,94	0,97	0,98	1,02	0,94	0,92	0,82	0,96	0,91
Kaptan	0,07	-	0,18	0,85	0,78	0,84	0,79	-	-	-	-	0,82	0,81	0,88	0,83
Insektycydy															
Acetamipryd	0,66	0,54	0,23	0,82	0,81	0,78	0,73	0,78	0,68	0,66	0,60	0,96	0,94	0,87	0,82
Deltametryna	2,11	2,42	2,12	0,91	0,86	0,72	0,70	0,97	0,94	0,97	0,95	0,87	0,94	0,87	0,95

	Suszenie					
	PF malina		PF porzeczka		PF truskawka	
	40° (48h)	70° (5h)	40° (48h)	70° (5 h)	40° (48h)	70° (5 h)
Akarycydy						
Fenpiroksymat	0,80	0,57	0,74	0,59	0,58	0,43
Heksytiazoks	-	-	0,70	-	0,72	0,48
Fungicydy						
Azoksystrobina	1,18	1,27	1,14	-	1,39	1,19
Piraklostrobina	0,64	0,49	1,09	0,96	1,53	0,61
Trifloksystrobina	1,10	0,98	1,07	1,08	0,94	1,02
Boskalid	0,74	0,60	0,82	0,71	0,47	0,38
Bupirymat	-	-	0,92	0,64	0,79	0,40
Cyprodinil	0,36	0,15	1,28	0,88	0,64	0,49
Pirymetanil	0,51	0,46	0,80	-	0,92	0,79
Difenokonazol	2,69	3,18	3,22	-	3,28	4,10
Tetrakonazol	-	-	0,87	-	0,82	0,95
Fenheksamid	0,95	0,69	0,79	0,96	0,89	0,94
Fludioksonil	0,69	0,48	0,58	0,61	0,57	0,53
Fluopyram	1,42	1,47	1,74	2,00	1,65	2,16
Kaptan	0,74	0,69	-	-	0,71	0,66
Insektycydy						
Acetamipryd	1,23	1,53	1,20	1,93	1,10	1,15
Deltametryna	0,98	1,11	1,04	1,09	0,94	0,71

	Pasteryzacja z dodatkiem cukru			Pasteryzacja bez dodatku cukru			Pasteryzacja z dodatkiem cukru			Pasteryzacja bez dodatku cukru			Pasteryzacja z dodatkiem cukru			Pasteryzacja bez dodatku cukru		
	PF malina						PF porzeczka						PF truskawka					
	Mokra (70°C)	Sucha (70°C, 1h)	Sucha (120°C, 1h)	Mokra (70°C)	Sucha (70°C, 1h)	Sucha (120°C, 1h)	Mokra (70°C)	Sucha (70°C, 1h)	Sucha (120°C, 1h)	Mokra (70°C)	Sucha (70°C, 1h)	Sucha (120°C, 1h)	Mokra (70°C)	Sucha (70°C, 1h)	Sucha (120°C, 1h)	Mokra (70°C)	Sucha (70°C, 1h)	Sucha (120°C, 1h)
Akarycydy																		
Fenpiroksymat	1,17	0,89	0,89	1,04	0,98	0,97	0,96	0,88	0,90	1,10	0,98	0,78	0,89	1,17	1,01	0,81	0,99	0,86
Heksytiazoks	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,11	0,40	0,34	0,35	0,57	0,34
Fungicydy																		
Azoksystrobina	1,42	1,53	1,49	1,31	1,16	1,16	-	-	-	-	-	-	1,42	1,76	1,72	1,24	1,19	1,12
Piraklostrobina	1,13	1,12	0,82	0,73	0,76	0,75	1,13	1,10	1,30	1,25	1,37	1,10	1,12	1,19	0,94	0,78	0,54	0,60
Trifloksystrobina	1,28	1,21	1,18	0,76	0,70	0,67	1,10	1,02	1,31	1,16	1,17	0,73	1,28	1,17	1,07	1,00	1,07	0,86
Boskalid	1,01	0,99	0,97	0,81	0,79	1,05	0,83	0,96	1,01	0,78	0,90	1,04	1,06	1,10	1,01	0,96	1,05	1,14
Bupirymat							0,64	0,63	0,89	0,86	0,57	0,67	0,95	0,86	0,78	0,75	0,72	0,63
Cyprodinil	1,25	1,14	1,12	0,80	0,85	0,94	0,94	0,99	1,03	1,15	1,07	0,79	1,01	1,01	1,14	0,88	1,00	0,86
Pirymetanił	1,05	1,11	1,01	0,71	0,74	0,63	-	-	-	-	-	-	0,81	0,80	0,69	1,17	1,35	1,18
Difenokonazol	1,18	1,16	1,15	0,85	0,80	0,78	-	-	-	-	-	-	1,08	0,99	0,75	1,20	0,97	1,04
Tetragonazol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,95	0,98	1,14	0,99	1,14	0,87
Fenheksamid	0,90	0,78	0,74	0,75	0,68	0,62	0,66	0,67	0,72	0,93	0,89	0,77	0,64	0,50	0,45	0,62	0,60	0,47
Fludioksonil	0,85	0,89	0,92	0,75	0,77	0,56	1,00	0,94	0,92	0,93	0,65	0,55	0,92	0,90	0,88	0,80	0,75	0,71
Fluopyram	0,88	0,82	0,70	0,73	0,80	0,78	1,07	0,92	0,88	0,82	0,83	0,84	1,01	0,91	0,88	1,03	1,16	1,12
Kaptan	0,37	0,34	0,57	0,21	0,31	0,43	-	-	-	-	-	-	0,58	0,52	0,47	0,61	0,45	0,41
Insektocydy																		
Acetamipryd	0,50	0,25	0,32	0,54	0,62	0,57	0,39	0,44	0,41	0,64	0,61	0,71	0,44	0,18	0,35	0,24	0,21	0,21
Deltametryna	1,62	0,95	1,03	0,32	0,20	0,17	0,57	0,60	0,63	0,43	0,52	0,16	0,82	0,59	0,53	0,41	0,41	0,76

	Gotowanie z dodatkiem cukru			Gotowanie bez dodatku cukru			Gotowanie z dodatkiem cukru			Gotowanie bez dodatku cukru			Gotowanie z dodatkiem cukru			Gotowanie bez dodatku cukru		
	PF malina						PF porzeczka						PF truskawka					
	sok 20 min	pulpa 20 min	1 h	sok 20 min	pulpa 20 min	1 h	sok 20 min	pulpa 20 min	1 h	sok 20 min	pulpa 20 min	1 h	sok 20 min	pulpa 20 min	1 h	sok 20 min	pulpa 20 min	1 h
Akarycydy																		
Fenpiroksymat	0,44	0,73	0,47	-	0,39	0,46	0,65	0,52	0,47	-	0,45	0,36	0,65	0,60	0,62	0,53	0,57	0,35
Heksytiazoks	-	-	-	-			-	-	-	-	-	-	0,91	0,84	0,68	0,48	0,52	0,66
Fungicydy																		
Azoksystrobina	1,31	1,38	1,28	-	1,27	1,31	-	-	-	-	-	-	1,57	1,65	1,56	1,18	1,19	1,25
Piraklostrobina	0,24	0,22	0,18	-	0,30	0,26	0,18	0,25	0,22	-	0,13	0,13	0,64	0,39	0,37	0,52	0,61	0,66
Trifloksystrobina	0,77	0,75	0,74	-	0,69	0,83	0,71	0,70	0,62	-	0,60	0,48	0,93	0,76	0,79	0,64	0,64	0,72
Boskalid	1,16	1,28	1,34	-	1,21	1,24	1,23	1,48	1,51	-	1,29	1,46	1,12	1,27	1,35	0,11	0,44	0,79
Bupirymat	-	-	-	-			0,73	0,64	0,55	-	0,51	0,63	0,75	0,67	0,24	0,13	0,24	0,15
Cyprodinil	0,87	0,72	0,69	-	0,77	0,72	0,98	0,79	0,62	-	0,56	0,52	0,86	0,77	0,58	0,36	0,62	0,68
Pirymetanil	0,75	0,70	0,73	-	0,39	0,37	-	-	-	-	-	-	0,70	0,64	0,56	0,44	0,47	0,61
Difenokonazol	0,65	0,74	0,56	-	0,51	0,74	-	-	-	-	-	-	0,32	0,27	0,28	0,33	0,14	0,21
Tetrakonazol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,58	0,61	0,56	0,54	1,08	0,95
Fenheksamid	0,44	0,43	0,38	-	0,37	0,44	0,48	0,36	0,35	-	0,38	0,36	0,31	0,39	0,21	0,16	0,26	0,25
Fludioksonil	0,81	0,77	0,65	-	0,54	0,52	0,85	0,64	0,62	-	0,77	0,84	0,91	0,67	0,57	0,45	0,39	0,42
Fluopyram	1,05	1,37	0,78	-	0,25	0,32	0,66	0,48	0,67	-	0,41	0,45	0,80	0,75	0,81	0,47	0,44	0,39
Kaptan	0,11	0,21	0,09	-	0,09	0,09	-	-	-	-	-	-	0,42	0,36	0,43	0,36	0,44	0,25
Insektycydy																		
Acetamipryd	0,46	0,23	0,32	-	0,31	0,62	0,58	0,49	0,09	-	0,83	0,73	0,21	0,26	0,23	0,41	0,47	0,37
Deltametryna	0,21	0,69	0,44	-	0,39	0,46	0,51	0,44	0,50	-	0,69	0,69	0,24	0,32	0,18	0,12	0,41	0,25

	Mycie z zastosowaniem medium wodnego oraz wspomagane ultradźwiękami								
	PF malina			PF porzeczka			PF truskawka		
	woda w temp. 22°C	woda w temp. 40°	ultradźwięki	woda w temp. 22°C	woda w temp. 40°	ultradźwięki	woda w temp. 22°C	woda w temp. 40°	ultradźwięki
Akarycydy									
Fenpiroksymat	0,71	0,77	0,64	0,46	0,38	3,44	0,65	0,58	0,43
Heksytiazoks	-	-	-	-	-	-	0,43	0,42	0,55
Fungicydy									
Azoksystrobina	0,70	0,63	0,70	-	-	-	0,66	0,44	0,61
Piraklostrobina	0,53	0,45	0,30	0,33	0,14	0,38	0,69	0,67	0,44
Trifloksystrobina	0,91	0,87	0,77	0,55	0,44	0,54	0,66	0,57	0,79
Boskalid	0,77	0,62	0,72	0,48	0,18	0,64	0,61	0,28	0,59
Bupirymat	-	-	-	0,55	0,56	0,48	0,75	0,65	0,69
Cyprodinil	0,54	0,39	0,63	0,72	0,59	0,56	0,59	0,52	0,38
Pirymetanil	0,68	0,55	0,43	-	-	-	0,40	0,49	0,27
Difenokonazol	0,81	0,85	0,71	-	-	-	0,85	0,72	0,52
Tetrakonazol	-	-	-	-	-	-	0,50	0,25	0,42
Fenheksamid	0,63	0,56	0,51	0,73	0,63	0,65	0,75	0,69	0,58
Fludioksonil	0,66	0,61	0,68	0,67	0,46	0,36	0,62	0,60	0,49
Fluopyram	0,44	0,43	0,55	0,55	0,48	0,43	0,51	0,49	0,46
Kaptan	0,37	0,33	0,41	-	-	-	0,39	0,31	0,40
Insektycydy									
Acetamipryd	0,53	0,67	0,72	0,64	0,58	0,45	0,70	0,44	0,40
Deltametryna	0,48	0,46	0,63	0,70	0,67	0,62	0,82	0,76	0,71

	Tłoczenie soku na zimno					
	PF malina		PF porzeczka		PF truskawka	
	sok	wytłoczyny	sok	wytłoczyny	sok	wytłoczyny
Akarycydy						
Fenpiroksymat	0,61	1,42	0,50	1,61	0,36	1,37
Heksytiazoks	-	-	-	-	1,49	0,78
Fungicydy						
Azoksystrobina	1,22	0,89	-	-	1,43	0,82
Piraklostrobina	1,48	0,84	1,67	0,85	0,34	0,62
Trifloksystrobina	0,75	1,34	0,83	1,52	0,64	1,27
Boskalid	0,60	1,23	0,61	1,43	0,75	1,28
Bupirymat	-	-	1,75	0,77	1,46	0,81
Cyprodinil	1,36	0,50	0,52	0,64	1,78	0,71
Pirymetanił	1,20	0,80	-	-	5,11	0,89
Difenokonazol	0,38	1,90	-	-	0,76	1,59
Tetrakonazol	-	-	-	-	0,58	1,26
Fenheksamid	0,72	1,33	0,75	1,48	0,68	1,54
Fludioksonil	1,99	0,91	1,96	0,96	2,03	0,91
Fluopyram	0,54	1,61	0,46	2,06	0,35	1,62
Kaptan	0,52	0,67	-	-	0,44	0,11
Insektycydy						
Acetamipryd	2,38	0,64	2,46	0,89	1,90	0,42
Deltametryna	0,32	1,79	0,62	1,31	0,71	1,29