

Received: 25.10.2022 / Accepted: 24.11.2022

ARTYKUŁ ORYGINALNY

Zachowanie pestycydów w wysokotemperaturowym procesie technologicznym wypieku chleba

The behaviour of pesticides in the high-temperature technological process of bread baking

Izabela Hryńko^{A*}, Magdalena Jankowska^B, Piotr Kaczyński^C, Bożena Łozowicka^D

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu prowadzonego w wysokiej temperaturze procesu technologicznego wypieku chleba z mąki pszennej i żytniej na zachowanie powszechnie stosowanych w ochronie zbóż substancji czynnych środków ochrony roślin. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na obniżenie pod wpływem wysokiej temperatury stężeń 12 pestycydów, należących do 7 różnych grup chemicznych (strobiluryny, pyretroidy, triazole, neonicotynoidy, fosforoorganiczne, imidazole, benzimidazole). Stopień redukcji pestycydów był uzależniony od użytego gatunku zboża oraz składu ciasta chlebowego, w tym obecności mikroorganizmów w postaci drożdży. Prowadzony w wysokiej temperaturze proces spowodował zmniejszenie stężenia badanych pestycydów od 24% do 87%. Największą redukcję stężenia otrzymano dla imidachloprydu w chlebie żytnim (87% redukcji), a najniższą w przypadku prosulfokarbu w chlebie pszennym (24% redukcji). Związki z grupy benzimidazoli i tiokarbaminianów efektywniej zredukowano w chlebie żytnim, niż pszennym. Wartości PF mieściły się w zakresie od 0,13 (imidachlopryd/chleb żytni/zakwas) do 0,76 (prosulfokarb/chleb pszenny/zakwas_drożdże).

Słowa kluczowe: zboża, pozostałości środków ochrony roślin, proces technologiczny, współczynnik przetwarzania

Abstract

The aim of the study was to assess the influence of the high-temperature technological process of bread baking from wheat and rye flour on the behaviour of commonly used active plant protection products in protection of cereals. The results of research conducted indicate the reduction thein concentration of 12 pesticides of 7 different chemical groups (strobilurins, pyrethroids, triazoles, neonicotinoids, organophosphates, imidazoles, benzimidazoles) when exposed to high temperature. The level of pesticide reduction was depending on the cereal raw material and content of bread dough used, including the presence of micro-organisms as the yeasts. The process conducted under the high temperature, caused a reduction of the pesticides tested from 24% to 87%. The greatest reduction of concentration was received for imidacloprid in rye bread (87% of reduction), while the lowest result was achieved for prosulfocarb in wheat bread (24% of reduction). Processing factor (PF) values were within a range between 0.13 (imidacloprid/rye bread/sourdough) and 0.76 (prosulfocarb/wheat bread/sourdough_yeast).

Key words: cereals, pesticide residues, technological process, processing factor

Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy
Terenowa Stacja Doświadczalna w Białymstoku
ul. Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok

*corresponding author: i.hryńko@iorpib.poznan.pl

ORCID: ^A0000-0001-5836-0912, ^B0000-0001-9049-2624, ^C0000-0002-3511-752X,

^D0000-0002-2760-3333

Wstęp / Introduction

Zboża i ich produkty przetworzone stanowią kluczowe źródło pokarmu na świecie. Charakteryzują się wysoką zawartością węglowodanów, składników mineralnych, krzemu, wapnia i witamin z grupy B, wykazują też działanie oczyszczające organizm ze zbędnych produktów przemiany materii (Rodehutschord i wsp. 2016). Do podstawowych działań w uprawie zbóż zaliczyć należy zapobieganie występowaniu i rozwojowi chorób grzybowych, szkodników, chwastów oraz zapobieganie problemom związanym z występowaniem szkodników w pomieszczeniach przechowalniczych (Łozowicka i wsp. 2014, 2021).

Pomimo prowadzonych od szeregu lat badań nad poszukiwaniem alternatywnych metod zwalczania agrofagów w uprawach zbóż, zabiegi chemiczne nadal pozostają najskuteczniejszym sposobem ich ochrony (Wołejko i wsp. 2017; Zhang i wsp. 2018). Niestety, mankamentem stosowania środków ochrony roślin (ś.o.r.) jest możliwość wystąpienia pozostałości substancji czynnych (s.cz.) tych preparatów nie tylko w chronionych roślinach, ale również w ich produktach przetworzonych, np. w mące służącej do wypieku chleba.

Według rocznego sprawozdania Komitetu Ekspertów ds. Pozostałości Pestycydów w Żywności spośród 162 zbędnych w 2020 roku próbek chleba, aż w 86% stwierdzono zawartość pozostałości co najmniej jednego pestycydu, a 28% zawierało więcej niż jeden (PRiF 2020). Również w badaniach Bou-Mitri i wsp. (2022) wykazano, że pozostałości glifosatu były obecne we wszystkich przebadanych próbkach mąki i 80% próbek chleba.

Badania pozostałości ś.o.r. wykonywane przez laboratoria Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w ramach monitoringu krajowego pokazały, że częstość występowania pozostałości ś.o.r. w tej grupie upraw w 2021 roku wynosiła 29,8%. W próbkach zbóż z produkcji integrowanej najczęściej stwierdzano pozostałości takich s.cz., jak tebukonazol, pirymifos metylowy, azoksystrobina, cypermetryna, czy piraklostrobina. Przekroczenia Najwyższych Dopuszczalnych Poziomów (NDP) stwierdzono w 2 próbkach zbóż (0,3%), natomiast obecność substancji niedozwolonych w 32 próbkach (4,2%) (Nowacka i wsp. 2022). Opublikowany w 2022 roku raport EFSA wykazał, że spośród przebadanych 638 próbek żyta, 1,1% próbek przekraczało pozostałości NDP (EFSA 2022).

Pestycydy oddziałują na organizm człowieka genotoksycznie, a więc mutagennie, teratogennie i kancerogennie, neurotoksycznie, immunotoksycznie i embriotoksycznie (Kapeleka i wsp. 2021). Wywierają wpływ na przebieg procesów enzymatycznych i gospodarkę hormonalną organizmu, której zaburzenia mogą powodować bezpłodność, występowanie wad wrodzonych i rozwojowych u potomstwa, zaburzenia rozwoju mózgu czy zaburzenia zachowania (Tago i wsp. 2014). Dlatego też, monitorowanie pozos-

tałości pestycydów w roślinach rolniczych jest niezwykle ważnym i aktualnym problemem w szczególności, kiedy żywność tę spożywają małe dzieci. Zboża używane są do produkcji kaszy manny i kleików, stosowanych w żywieniu codziennym najmłodszych (Sarmast i wsp. 2021).

Jednym ze znanych sposobów eliminacji i minimalizacji pozostałości ś.o.r. obecnych w roślinach rolniczych mogą być procesy technologiczne (Jankowska i Łozowicka 2021; Hryenko i wsp. 2023). W wyniku różnych czynników np. czasu i temperatury, stężenie pestycydów w produkcie końcowym może ulec zmniejszeniu lub zwiększeniu. Miarą efektywności danego procesu jest wielkość współczynnika przetwarzania (ang. processing factors, PFs). Współczynniki te są również wykorzystywane do oceny ryzyka narażenia zdrowia konsumentów (Jankowska i wsp. 2019). Niemniej jednak, do chwili obecnej brakuje danych na temat potencjalnych zagrożeń dla zdrowia ludzkiego związanych ze spożywaniem chleba (Adebisi i wsp. 2022).

Celem niniejszych badań była ocena wpływu procesu technologicznego wypieku chleba pszennego i żytniego na zachowanie powszechnie stosowanych w ochronie zbóż s.cz. środków ochrony roślin: fungicydów (azoksystrobina, difenokonazol, prochloraz, tebukonazol, tetrakonazol i tiofanat metylowy), insektycydów (beta-cyflutryna, cypermetryna, deltametryna, imidachlopyryd i pirymifos metylowy) i herbicydu (prosulfokarb). Ponadto, w pracy oceniono, czy dodatek do zakwasu chlebowego mikroorganizmów w postaci drożdży, wpływa na obniżenie stężenia badanych związków.

Materiały i metody / Materials and methods

Badania polowe

W celu pozyskania materiału badawczego o określonej zawartości ś.o.r., w województwie podlaskim przeprowadzono doświadczenie polowe w uprawie pszenicy i żyta. Z pól produkcyjnych pszenicy i żyta wydzielono dwa pasy (4 m × 50 m), które dokładnie oznaczono i opisano tablicą informacyjną o prowadzonych badaniach.

Trzykrotną aplikację mieszaninami ś.o.r. wykonywano 3 tygodnie przed osiągnięciem dojrzałości zbiorczej zbóż. Charakterystykę preparatów i ich s.cz. (6 preparatów fungicydowych, 5 insektycydowych i 1 herbicydowy) przedstawiono w tabeli 1.

Aplikacji dokonano opryskiwaczem plecakowym wyposażonym w 4 dysze (XR Tee Jet 110 02 XR) z wydatkiem cieczy 200 l/ha. Upřednio przeprowadzono test wzajemnego mieszania się ś.o.r. Zabiegi wykonano w 30-minutowym odstępie czasowym w dwukrotnej dawce do zalecanej w etykiecie danego preparatu, co miało zapewnić odpowiedni depozyt substancji czynnych ś.o.r. w ziarnie przeznaczonym do dalszych badań. Po osiągnięciu dojrzałości, całe rośliny zbóż zebrano, a następnie wymłócono przy użyciu młocarenki.

Tabela 1. Charakterystyka środków ochrony roślin i zawartych w nich substancji czynnych zaaplikowanych w uprawie pszenicy i żyta
Table 1. Characteristics of plant protection products and their active substances applied in wheat and rye cultivations

Środek ochrony roślin Plant protection product	Dawka zastosowana Applied dose [l/ha]	Zawartość zastosowanej substancji czynnej Content of the used active substance [g/l]	Grupa chemiczna Chemical group	Substancja czynna Active substance	Sposób działania substancji czynnej Mode of action of active substance	Temperatura rozkładu substancji czynnej Degradation point of active substance [°C]
Fungicydy – Fungicides						
Topsin M 500 SC	1,4/2,8	1000	benzimidazole benzimidazoles	tiofanat metylowy thiophanate- -methyl	S	285
Mirage 450 EC	1,0/2,0	450	imidazole imidazoles	prochloraz prochloraz	NS	220
Amistar 250 SC	0,8	250	strobiluryny strobilurin	azoksystrobina azoxystrobin	S	345
Dafne 250 EC	0,6	250	triazole triazoles	difenokonazol difenoconazole	S	337
Orius Extra 250 EW	1,0	250		tebukonazol tebuconazole	S	350
Domark 100 EC	0,6	100		tetrakonazol tetraconazole	S	235
Insektycydy – Insecticides						
Actellic 500 EC	0,75	500	fosforoorganiczne organophosphates	pirymifos metylowy pirimiphos- -methyl	NS	162
Kohinor 200 SL	0,75	200	neonikotynoidy neonicotinoids	imidachlopryd imidacloprid	S	230
Bulldock 025 EC	0,25	25	pyretroidy pyrethroids	beta-cyflutryna beta-cyfluthrin	NS	210
Cyperkill Max 500 EC	0,05	500		cypermetryna cypermethrin	NS	220
Decis Mega 50 EW	0,1/0,125	50		deltametryna deltamethrin	NS	–
Herbicydy – Herbicides						
Boxer 800 EC	3,0	800	tiokarbaminiany thiocarbamates	prosulfokarb prosulfocarb	S	–

Źródło – Source: PPDB 2022

Sposób działania – Mode of action: S – systemiczny – systemic; NS – niesystemiczny – non-systemic
 „–” brak danych – no data

Proces wypieku chleba

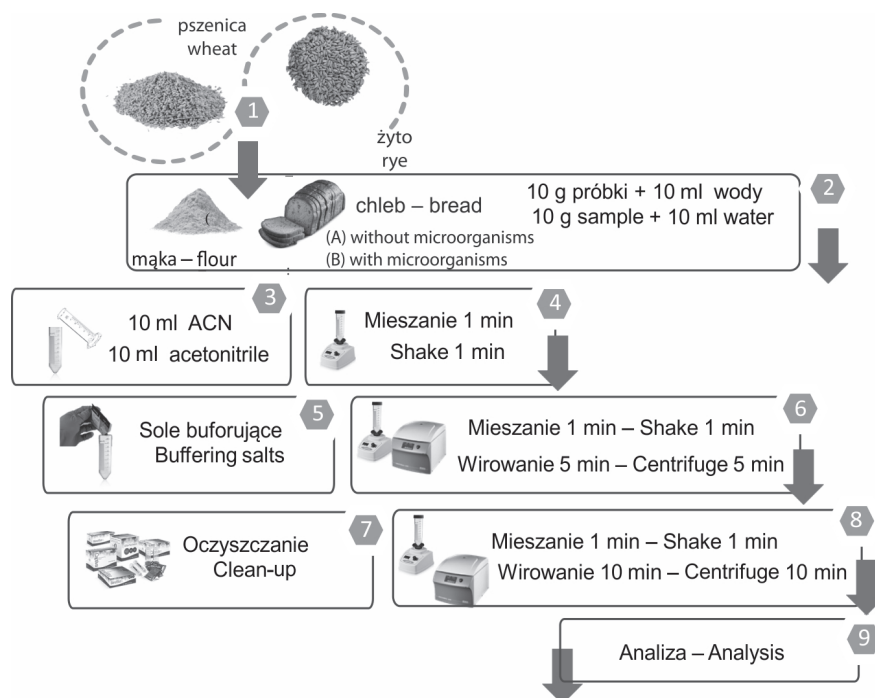
Wypiek chleba żytniego i pszennego: ciasto przygotowano według dwóch procedur, odpowiadających warunkom domowego procesu. W czterech misach umieszczono 450 g mąki żytniej/pszennej. Do każdej dodano cukier (5 g), sól (5 g), olej (12 ml), ciepłą wodę (475 ml) i zakwas. W kolejnych czterech misach umieszczono 450 g mąki żytniej/pszennej. Do każdej dodano cukier (5 g), sól (5 g), olej (12 ml), ciepłą wodę (475 ml), zakwas i drożdże piekarnicze typu instant (8 g). Całość w każdej misie wymieszano łyżką drewnianą do uzyskania jednolitej masy. Misy

z ciastem przykryto, po czym pozostawiono na 12 godzin w ciepłym miejscu. Po tym czasie ciasto przełożono do blaszek, które uprzednio zważono, blaszki wypełniono ciastem chlebowym o masie 450 g. Wcześniej uruchomiono piekarnik, ustawiono temperaturę 180°C, po 15 minutach włożono cztery przygotowane blaszki z ciastem. Proces wypieku prowadzono 60 minut. Po tym czasie, odczekano 15 minut do wystygnięcia, całość zważono ponownie. Proces powtórzono dla wszystkich wariantów: gatunek mąki/dodatek drożdży/bez dodatku drożdży.

Ekstrakcja, izolacja oraz oznaczanie pozostałości ś.o.r. w próbkach mąki i chleba techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas

Ekstrakcję pestycydów z próbek mąki pszennej i żytniej oraz chleba pszennego i żytniego wykonano zmodyfikowanymi metodami analitycznymi opierającymi się na technice QuEChERS (ang. Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe) i zaawansowanej technice chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) (Nugmanov i wsp. 2018). Schemat przygotowania próbek wraz z podanymi warunkami chromatograficznymi przedstawiono na rysunku 1. Szczegóły metody opisano w pracy Kaczyńskiego i Łozowickiej (2017). Naważkę 10 g

próbki (mąki pszennej i żytniej, rozdrobnionego uprzednio w moździerzu chleba żytniego i pszennego) z dodatkiem 10 ml wody umieszczano w probówkach polipropylenowych (50 ml), po czym wytrząsano przez 1 minutę i odstawiono na 5 minut. Następnie do próbek dodano 10 ml acetonitrylu i całość wytrząsano energicznie przez 1 minutę, po czym umieszczono na 15 minut w zamrażarce w temperaturze -18°C . W kolejnym kroku do próbek dodano mieszaninę soli buforującej zawierającą: 1 g chlorku sodu, 0,5 g uwodnionego wodorocytrynianu disodu, 1 g uwodnionego cytrynianu trisodu oraz 4 g bezwodnego siarczanu (VI) magnezu i całość natychmiast wytrząsano, a następnie wirowano 5 minut przy 4500 obr./min. Oddzieloną warstwę acetonitrylową przeniesiono do probówek propylenowych



Chromatograf Chromatograph	Eksigent Ultra LC-100 MS/MS 6500 QTRAP
Detektor Detector	Temperatura źródła jonów – Temperature of turbo heaters: 400°C Sposób jonizacji – Ionization mode: Elektrozpylanie – Electrospray Ciśnienie gazu w nebulizatorze – Nebulizer gas (pressure): 60 psi Ciśnienie gazu pomocniczego – Auxiliary gas (pressure): 50 psi Ciśnienie gazu osłonowego – Curtain gas (pressure): 30 psi
Kolumna Column	KINETEX C18 ($2,6\ \mu\text{m}$, $2,1 \times 100\ \text{mm}$) Temperatura kolumny – Column temperature: 40°C Objętość nstrzyku – Injection volume: $10\ \mu\text{l}$ Faza ruchoma – Mobile phase: A: woda + 0,5% kwas mrówkowy i 2 mM mrówczan amonu – water + 0.5% formic acid + 2 mM ammonium formate B: metanol z 0,5% kwas mrówkowy i 2 mM mrówczan amonu – methanol + 0.5% formic acid + 2 mM ammonium formate

Rys. 1. Schemat przygotowania próbek mąki pszennej i żytniej oraz chleba pszennego i żytniego oraz parametry analizy instrumentalnej oznaczania pozostałości ś.o.r.

Fig. 1. Scheme of sample preparation of wheat and rye flour, wheat and rye bread, and parameters of instrumental analysis for determining plant protection products residues

(15 ml), które umieszczono na 30 minut w zamrażarce w temperaturze -60°C . Następnie próbki oczyszczano techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (ang. dispersive solid phase extraction, d-SPE) z wykorzystaniem adsorbentów: 25 mg pierwszo-drugorzędowej aminy PSA, 25 mg żelu oktadecylosilanowego C18 i 150 mg siarczanu magnezu MgSO_4 . Całość ponownie wytrząsano i wirowano 10 minut przy 4500 obr./min. Dwa mililitry ekstraktu przeniesiono do fiolek chromatograficznych w celu analizy instrumentalnej.

Wydajność procesu technologicznego – współczynniki przetwarzania i wydajności

Stężenia pozostałości ś.o.r. w surowcu wyjściowym (mące pszennej i żytniej) oraz produkcie przetworzonym na skutek obróbki technologicznej (chlebie pszennym i żytnim) wykorzystano do wyznaczenia współczynników przetwarzania (PFs).

$$\text{PF} = \frac{\text{Stężenie pozostałości ś.o.r. w produkcie finalnym (chleb) [mg/kg]}}{\text{Stężenie pozostałości ś.o.r. w produkcie wyjściowym (mąka) [mg/kg]}}$$

PF < 1 – redukcja pozostałości ś.o.r. w produkcie finalnym
PF > 1 – koncentracja pozostałości ś.o.r. w produkcie finalnym

Masę produktu wyjściowego (ciasto chlebowe) i masę produktu przetworzonego na skutek obróbki technologicznej (chleb pszenny i żytni) wykorzystano do wyznaczenia współczynników wydajności (WW). Współczynniki wydajności procesu wykorzystano do korekty stężeń pozostałości ś.o.r. (Scholz i wsp. 2018).

$$\text{WW} = \frac{\text{Masa produktu finalnego (chleb) [g]}}{\text{Masa produktu wyjściowego (ciasto chlebowe) [g]}}$$

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Walidacja metody

Walidację opracowanej metody przeprowadzono w oparciu o przewodnik SANTE/11312/2021 i wyznaczono takie parametry, jak: liniowość, odzysk (R), precyzję, granicę wykrywalności (LOD), efekt matrycy (ME) oraz niepewność metody (U). Dokładność i precyzję wyznaczono na podstawie analizy próbek (mąki pszennej/żytniej, chleba pszenno-żytniego) wzbogaconych na trzech poziomach stężeń: I – 0,005 mg/kg, II – 0,050 mg/kg i III – 2,000 mg/kg.

Odzyski większości analizowanych analitów 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. Granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na poziomie równym 0,005 mg/kg. Rozszerzona niepewność pomiaru wyniosła od 8% do 18% (tab. 2).

Zachowanie substancji czynnych ś.o.r. w procesie technologicznym wypieku chleba

W celu oceny skuteczności usuwania pozostałości substancji czynnych ś.o.r. posłużono się wartościami współczynników przetwarzania (PFs), które wyliczono na podstawie ilorazu stężeń pozostałości ś.o.r. w produkcie finalnym chlebie pszennym i żytnim (produkcie po obróbce technologicznej) i mące pszennej i żytniej (produkcie wyjściowym). Na skutek przeprowadzenia procesu technologicznego wypieku chleba poziomy pozostałości wszystkich badanych związków w produkcie finalnym uległy redukcji, co potwierdzają wartości PFs poniżej 1.

Wyznaczone początkowe depozyty 12 substancji czynnych zastosowanych ś.o.r. w surowcu wyjściowym – mące, niezbędne do wyznaczenia współczynników przetwarzania, mieściły się w zakresie stężeń od 0,166 mg/kg (imidachlopryd/mąka pszenna) do 0,832 mg/kg (cypermetryna/mąka pszenna) (tab. 3).

Stopień redukcji stężeń badanych s.cz. uzależniony był od kilku czynników: gatunku zboża użytego do przygotowania mąki służącej wypiekom, składu ciasta chlebowego, dodatku do ciasta mikroorganizmów w postaci drożdży oraz właściwości fizykochemicznych związków. Zakres procentowy redukcji związków przedstawiał się następująco: 24–84% w chlebie pszennym oraz 30–87% w chlebie żytnim. Najefektywniejszą redukcję stężenia otrzymano dla imidachloprydu w chlebie żytnim (87% redukcji; PF = 0,13). Imidachlopryd to związek z grupy neonikotynoidów, do niedawna stosowany do ochrony zbóż przed mszycami. Jest substancją, która wywołuje zaburzenia rozrodczości i rozwoju człowieka (PPDB 2022). Najmniej efektywną redukcję stężenia otrzymano w przypadku prosulfokarbu obecnego w chlebie pszennym, zaledwie 24% redukcji (PF = 0,76) (rys. 2). Prosulfokarb to herbicyd z grupy tiokarbaminianów, który w zbożach skutecznie zwalcza m.in. gwiazdnicę, komosę, przytulię czepną, czy miotłę zbożową. Na człowieka działa szkodliwie drażniąc drogi oddechowe, skórę i oczy (PPDB 2022).

W literaturze nadal niewiele jest prac dotyczących przetwarzania pszenicy czy żyta na chleb i wpływu tego procesu na redukcję pozostałości substancji czynnych ś.o.r. Sharma i wsp. (2005) jako jedni z pierwszych zbadali wpływ procesu wypieku pieczywa na zawartość endosulfanu (insektycydy chloroorganiczne) i deltametryny (pyretroidy) – związków o działaniu neurotoksycznym, malationu (insektycydy fosforoorganiczne) zaburzającego gospodarkę hormonalną, czy propikonazolu (fungicydy triazolowe) działającego drażniąc na drogi oddechowe człowieka. Wykazali redukcję związków w zakresie od 47 do 89%. Bengston i wsp. (1980) stwierdzili, że podczas wyrabiania chleba z pszenicy, po-

Tabela 2. Parametry walidacyjne metody oznaczania pozostałości środków ochrony roślin w matrycy mąki i chleba techniką chromatografii cieczowej LC-MS/MS**Table 2.** Validation parameters of the method for determining plant protection product residues in flour and bread matrices by liquid chromatography LC-MS/MS

Grupa chemiczna Chemical group	Substancja czynna Active substance	Mąka pszenna Wheat flour			Mąka żytnia Rye flour			Chleb pszenny Wheat bread			Chleb żytni Rye bread		
		R, % [RSD, %]	ME [%]	U [%]	R, % [RSD, %]	ME [%]	U [%]	R, % [RSD, %]	ME [%]	U [%]	R, % [RSD, %]	ME [%]	U [%]
Fungicydy – Fungicides													
Benzimidazole Benzimidazoles	tiofanat metylowy thiophanate-methyl	86 (3)	-3	14	92 (6)	-1	17	88 (5)	6	9	82 (7)	4	13
Imidazole Imidazoles	prochloraz prochloraz	103 (7)	-9	8	105 (5)	-5	12	76 (2)	7	12	78 (4)	-7	12
Strobiluryny Strobilurin	azoksystrobina azoxystrobin	98 (8)	5	15	96 (5)	7	12	99 (1)	9	13	95 (3)	6	11
Triazole Triazoles	difenokonazol difenoconazole	88 (7)	6	9	92 (7)	4	11	75 (8)	10	12	79 (7)	5	10
	tebukonazol tebuconazole	82 (7)	10	12	86 (5)	12	18	85 (4)	7	8	85 (4)	2	6
	tetrakonazol tetraconazole	76 (4)	11	13	79 (7)	8	12	79 (10)	5	13	82 (9)	-6	12
Insektycydy – Insecticides													
Fosforoorganiczne Organophosphates	pirymifos metylowy pirimiphos-methyl	76 (11)	11	16	79 (10)	11	14	78 (8)	10	14	92 (5)	7	14
Neonikotynoidy Neonicotinoids	imidachlopyryd imidacloprid	99 (4)	6	10	102 (3)	9	12	102 (1)	14	9	96 (1)	7	12
Pyretroidy Pyrethroids	beta-cyflutryna beta-cyfluthrin	81 (4)	-7	12	86 (5)	-11	10	85 (4)	-4	10	89 (5)	-5	8
	cypermetryna cypermethrin	86 (5)	-5	12	78 (8)	-6	9	75 (2)	-7	10	89 (7)	9	14
	deltametryna deltamethrin	75 (8)	-9	13	73 (7)	-7	12	78 (4)	-9	11	70 (6)	9	10
Herbicydy – Herbicides													
Tiokarbaminiany Thiocarbamates	prosulfokarb prosulfocarb	98 (10)	-5	9	92 (11)	-7	14	79 (6)	10	4	82 (7)	10	12

R – odzysk – recovery

RSD – względne odchylenie standardowe – relative standard deviation

ME – efekt matrycy – matrix effect

U – niepewność – uncertainty

zostałości dwóch insektycydów fosforoorganicznych (fenitrotionu i pirymifosu metylowego), zaburzających funkcjonowanie organizmu i gospodarkę hormonalną oraz drażniących drogi oddechowe, zmniejszyły się odpowiednio o 98 i 85%. Odmienne wyniki przedstawili Liang i wsp. (2022), którzy w swoich badaniach ocenili zachowanie związków wywołujących zaburzenia rozrodczości i rozwoju człowieka, tj. triadimefonu (triazole), chloropiryfosu (insektycydy fosfo-

roorganiczne) i imidachlopyrydu (neonikotynoidy). Wykazali, że po etapie wypieku bułek i chleba z mąki pszennej stężenie pozostałości tych związków nie uległo redukcji, a wzrosło. W chwili obecnej wiele związków z grupy insektycydów fosforoorganicznych i neonikotynoidów, substancje, tj. chloropiryfos, cypermetryna, deltametryna, imidachlopyryd, tia-chlopyryd zostało wycofanych i nie można ich stosować. Niemniej jednak, istnieją liczne doniesienia literaturowe,

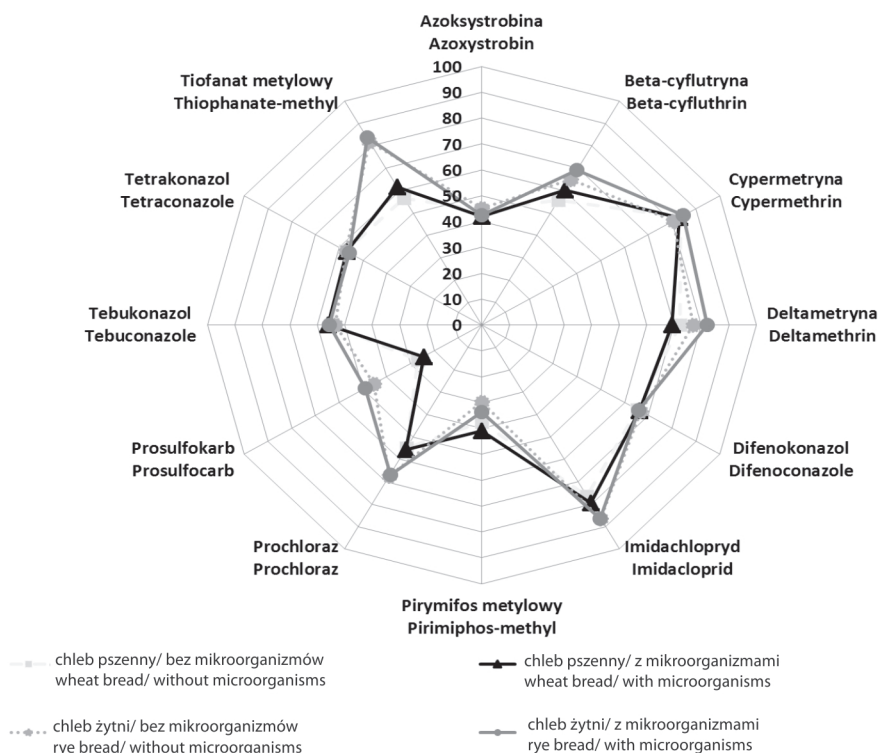
Tabela 3. Stężenia początkowe substancji czynnych środków ochrony roślin oraz współczynniki przetwarzania
Table 3. Initial concentrations of active substances of plant protection products and processing factors

Grupa chemiczna Chemical group	Substancja czynna Active substance	Pszenica – Wheat			Żyto – Rye		
		stężenia początkowe (mąka pszenna) initial concentrations (wheat flour) [mg/kg]	PF (mąka pszenna/chleb pszenny wheat flour/wheat bread)		stężenia początkowe (mąka żytnia) initial concentrations (rye flour) [mg/kg]	PF (mąka żytnia/chleb żytni rye flour/rye bread)	
			z mikroorganizmami with microorganisms	bez mikroorganizmów without microorganisms		z mikroorganizmami with microorganisms	bez mikroorganizmów without microorganisms
Fungicydy – Fungicides							
Benzimidazole Benzimidazoles	tiofanat metylowy thiophanate-methyl	0,421 ± 0,013	0,43 ± 0,07 de	0,38 ± 0,06 cd	0,395 ± 0,102	0,18 ± 0,03 ab	0,16 ± 0,04 a
Imidazole Imidazoles	prochloraz prochloraz	0,528 ± 0,102	0,45 ± 0,05 e	0,44 ± 0,07 d	0,532 ± 0,062	0,32 ± 0,05 cd	0,33 ± 0,03 b
Strobiluryny Strobilurin	azoksystrobina azoxystrobin	0,419 ± 0,053	0,56 ± 0,12 f	0,58 ± 0,03 e	0,397 ± 0,063	0,55 ± 0,15 f	0,58 ± 0,06 de
Triazole Triazoles	difenokonazol difenoconazole	0,503 ± 0,057	0,35 ± 0,03 cd	0,34 ± 0,07 cd	0,414 ± 0,032	0,33 ± 0,08 d	0,34 ± 0,05 b
	tebukonazol tebuconazole	0,467 ± 0,049	0,45 ± 0,02 e	0,44 ± 0,08 d	0,36 ± 0,075	0,46 ± 0,06 fg	0,45 ± 0,05 c
	tetrakonazol tetraconazole	0,496 ± 0,072	0,43 ± 0,05 de	0,43 ± 0,13 d	0,386 ± 0,052	0,3 ± 0,04 bcd	0,44 ± 0,05 c
Insektycydy – Insecticides							
Fosforo-organiczne Organophosphates	pirymifos metylowy pirimiphos-methyl	0,35 ± 0,071	0,62 ± 0,06 f	0,59 ± 0,03 e	0,31 ± 0,02	0,7 ± 0,09 h	0,66 ± 0,11 e
Neonikotynoidy Neonicotinoids	imidachlopryd imidacloprid	0,166 ± 0,021	0,24 ± 0,01 ab	0,21 ± 0,02 ab	0,178 ± 0,016	0,13 ± 0,03 a	0,14 ± 0,04 a
Pyretroidy Pyrethroids	beta-cyflutryna beta-cyfluthrin	0,54 ± 0,083	0,44 ± 0,06 de	0,4 ± 0,05 cd	0,595 ± 0,079	0,35 ± 0,09 dg	0,31 ± 0,05 b
	cypermetryna cypermethrin	0,832 ± 0,138	0,16 ± 0,03 a	0,17 ± 0,02 a	0,741 ± 0,074	0,2 ± 0,02 abc	0,15 ± 0,02 a
	deltametryna deltamethrin	0,289 ± 0,057	0,28 ± 0,05 bc	0,31 ± 0,03 bc	0,389 ± 0,023	0,23 ± 0,03 abcd	0,18 ± 0,03 a
Herbicydy – Herbicides							
Tio-karbaminiany Thiocarbamates	prosulfokarb prosulfocarb	0,286 ± 0,025	0,73 ± 0,08 g	0,76 ± 0,13 f	0,216 ± 0,039	0,55 ± 0,09 f	0,51 ± 0,06 cd

że związki te są nadal wykrywane w różnych produktach i środowisku (Hrynko i wsp. 2021; Łozowicka i wsp. 2022; Wołejko i wsp. 2022).

Kolejnym czynnikiem wpływającym na zachowanie substancji czynnych w trakcie procesu technologicznego jest obecność mikroorganizmów. W przypadku zastosowania drożdży do wypieku ciasta chlebowego, ich aktywność może zależeć od warunków środowiskowych, tj. tempe-

ratury, wilgotności, pH i dostępu światła (Azizi i Homayouni 2009). W niniejszych badaniach zaobserwowano, że dodatek mikroorganizmów w postaci drożdży żytniego ciasta chlebowego zwiększył stopień redukcji związków z grupy pyretroidów – beta-cyflutryny do 69%, cypermetryny do 85%, deltametryny do 82%, w porównaniu do obecności w chlebie bez dodatku mikroorganizmów, dla których wyniósł odpowiednio 65%, 80% i 77%. Badania



Rys. 2. Wpływ procesu wypieku na redukcję substancji czynnych środków ochrony roślin
Fig. 2. Effect of baking process on the reduction of active substances of plant protection products

naukowe innych autorów również potwierdzają, iż drożdże mają zdolność degradacji substancji czynnych ś.o.r. Zhou i wsp. (2015) podali, że stężenia trzech badanych insektycydów fosforoorganicznych (chloropiryfos, dichlorfos, forat) zmniejszyły się o 32% po dodaniu do ciasta drożdży. Podobne wyniki przedstawili Sharma i wsp. (2005), którzy stwierdzili, że stężenia dwóch substancji czynnych ś.o.r. chloropiryfosu i malationu po dodaniu drożdży uległy redukcji (51–88%).

Współczynniki przetwarzania (PFs) są niezbędne do oceny ryzyka pozostałości ś.o.r. w żywności i odgrywają ważną rolę w zmianie NDP produktów przetworzonych (González-Rodríguez i wsp. 2011). Ocena ryzyka zdrowotnego wynikającego z narażenia konsumentów na deltametrynę i malation w pieczywie wykazała, że spożywanie chleba nie powinno stanowić ryzyka zdrowotnego zarówno dla dzieci, jak i osób dorosłych (Kalantary i wsp. 2022). Niemniej inne badania prowadzone w Iranie wykazały, że w przypadku zaopatrywania się w pieczywo, w którym stężenie substancji przekracza NDP, spożycie pieczywa stanowiącego stały składnik diety, może wiązać się z ryzykiem zdrowotnym (Liang i wsp. 2022). Chociaż z wielu przeprowadzonych eksperymentów uzyskano tysiące PFs, nadal nie jest to wystarczająca liczba w odniesieniu do liczby wykrywanych substancji czynnych ś.o.r. i produktów żywnościowych na różnych etapach ich przetwarzania.

Wnioski / Conclusions

1. Wysoka temperatura wpłynęła na obniżenie stężenia 12 substancji czynnych ś.o.r.
2. Stopień redukcji związków był uzależniony od gatunku zboża użytego do wypieku, składu ciasta chlebowego i obecności w nim mikroorganizmów w postaci drożdży.
3. Proces wypieku chleba z mąki pszennej najskuteczniej przyczynił się do redukcji cypermetryny i imidachloprydu wykazując istotną statystycznie różnicę w odniesieniu do pozostałych substancji czynnych.
4. W procesie wypieku chleba żytniego oraz pszenego bez dodatku mikroorganizmów zaobserwowano najniższą redukcję w przypadku pirymifosu metylowego. Natomiast w procesie wypieku chleba pszenego z dodatkiem mikroorganizmów – najniższą redukcję zaobserwowano dla prosulfokarbu. Stwierdzone różnice były istotne statystycznie.
5. Wartości PF mieściły się w zakresie od 0,13 (imidachlopryd/chleb żytni/zakwas) do 0,76 (prosulfokarb/chleb pszenno/zakwas_drożdże).

Podziękowanie / Acknowledgements

Autorzy składają serdeczne podziękowania za pomoc w prowadzeniu badań: mgr Marcie Czerwińskiej, mgr inż. Rafałowi Koneckiemu i mgr Piotrowi Iwaniuk.

Finansowanie / Funding

Część badań wykonano w ramach projektu „Badania wpływu termicznych procesów technologicznych na redukcję/koncentrację pozostałości substancji czynnych środków

ochrony roślin w zbożach i ich produktach przetworzonych” Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi na podstawie decyzji z dnia 12.04.2021 r., JPR.re.0275.2021.

Literatura / References

- Adebiyi F.M., Ore O.T., Ojile F.J. 2022. Evaluation of potentially toxic elements and bromate levels in bread commonly consumed in Nigeria for human health risk assessment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 2 (4): 100016. DOI: 10.1016/j.jtemin.2022.100016
- Azizi A., Homayouni A. 2009. Bacterial-degradation of pesticides residue in vegetables during fermentation. *Asian Journal of Chemistry* 21 (8): 6255–6264.
- Bengston M., Connell M., Davies R.A.H., Desmarchelier J.M., Phillips M.P., Snelson J.T., Sticka R. 1980. Fenitrothion plus (1R)-phenothrin, and pirimiphos-methyl plus carbaryl, as grain protectant combinations for wheat. *Pesticide Science* 11 (5): 471–482. DOI: 10.1002/ps.2780110505
- Bou-Mitri C., Nivelle Mekanna A., Dagher S., Moukarzel S., Farhat A.G. 2022. Occurrence and exposure to glyphosate present in bread and flour products in Lebanon. *Food Control* 136 (3): 108894. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.108894
- EFSA (European Food Safety Authority) Journal 2022. The 2020 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal* 20 (3): 7215. DOI: 10.2903/j.efsa.2022.7215
- González-Rodríguez R.M., Rial-Otero R., Cancho-Grande B., Gonzalez-Barreiro C., Simal-Gándara J. 2011. A review on the fate of pesticides during the processes within the food-production chain. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 51 (2): 99–114. DOI: 10.1080/10408390903432625
- Hrynko I., Kaczyński P., Łozowicka B. 2021. A global study of pesticides in bees: QuEChERS as a sample preparation methodology for their analysis – Critical review and perspective. *Science of the Total Environment* 792: 148385. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148385
- Hrynko I., Kaczyński P., Pietruszyńska M., Łozowicka B. 2023. The effect of food thermal processes on the residue concentration of systemic and non-systemic pesticides in apples. *Food Control* 143: 109267. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.109267
- Jankowska M., Łozowicka B. 2021. Wpływ procesów technologicznych na poziomy stężenie naturalnych i syntetycznych substancji toksycznych występujących w roślinach rolniczych i ich produktach oraz metody oznaczania toksyn. [The influence of technological processing on the concentration levels of natural and synthetic toxic substances present in agricultural plants and their products and determination methods of toxins]. *Progress in Plant Protection* 61 (1): 40–52. DOI: 10.14199/ppp-2021-005
- Jankowska M., Łozowicka B., Kaczyński P. 2019. Comprehensive toxicological study over 160 processing factors of pesticides in selected fruit and vegetables after water, mechanical and thermal processing treatments and their application to human health risk assessment. *Science of the Total Environment* 652: 1156–1167. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.324
- Kaczyński P., Łozowicka B. 2017. One-step QuEChERS-based approach to extraction and cleanup in multiresidue analysis of sulfonylurea herbicides in cereals by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Analytical Methods* 10 (1): 147–160. DOI: 10.1007/s12161-016-0564-9
- Kalantary R.R., Jaafarzadeh N., Kermani M., Arani M.H. 2022. Deltamethrin and malathion pesticide residues determination in the wheat and probabilistic health risk assessment by Monte Carlo simulation: a case study in Aran-Bidgol, Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. DOI: 10.1080/03067319.2022.2128795
- Kapeleka J.A., Sauli E., Ndakidemi P.A. 2021. Pesticide exposure and genotoxic effects as measured by DNA damage and human monitoring biomarkers. *International Journal of Environmental Health Research* 31 (7): 805–822. DOI: 10.1080/09603123.2019.1690132
- Liang Y., Duan J., Gao Q., Li Y., Zhang Z. 2022. Effect of Chinese steamed bun and bread processing on pesticide residues in wheat flour. *Food Production, Processing and Nutrition* 4: 12. DOI: 10.1186/s43014-022-00092-2
- Łozowicka B., Kaczyński P., Paritova A.E., Kuzembekova G.B., Abzhaliyeva A.B., Sarsembayeva N.B., Alihan K. 2014. Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risks associated with exposure to detected pesticides. *Food and Chemical Toxicology* 64: 238–248. DOI: 10.1016/j.fct.2013.11.038
- Łozowicka B., Wołejko E., Hrynko I. 2022. Chloropirifos – występowanie i narażenie zdrowia ludzi. Medyczne i społeczne aspekty zdrowia człowieka. Wydawnictwo Naukowe TYGIEL Sp. z o.o. 176: 103–112. ISBN 978-83-67104-33-3.
- Łozowicka B., Wołejko E., Kaczyński P., Konecki R., Iwaniuk P., Drągowski W., Łozowicki J., Tujtebajeva G., Wydro U., Jabłońska-Trypuć A. 2021. Effect of microorganism on behaviour of two commonly used herbicides in wheat/soil system. *Applied Soil Ecology* 162: 103879. DOI: 10.1016/j.apsoil.2020.103879
- Nowacka A., Hołodyńska-Kulas A., Drożdżyński D., Perczak A. 2022. Sprawozdanie roczne_2021_zadanie 1.7, 283 ss. (materiał niepublikowany).
- Nugmanov A., Beishova I., Kokanov S., Łozowicka B., Kaczyński P., Konecki R., Snarska K., Wołejko E., Sarsembayeva N., Abdigaliyeva T. 2018. Systems to reduce mycotoxin contamination of cereals in the agricultural region of Poland and Kazakhstan. *Crop Protection* 106: 64–71. DOI: 10.1016/j.cropro.2017.12.014
- PPDB 2022. Pesticide Properties Database. University of Hertfordshire, Anglia. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/> [dostęp: 08.10.2022].
- PRiF 2020. Expert Committee on Pesticide Residues in Food (PRiF) annual report. <https://www.gov.uk/government/publications/expert-committee-on-pesticide-residues-in-food-prif-annual-report> [dostęp 08.10.2022].
- Rodehutsord M., Rückert C., Maurer H.P., Schenkel H., Schipprack W., Bach Knudsen K.E., Schollenberger M., Laux M., Eklund M., Siegert W., Mosenthin R. 2016. Variation in chemical composition and physical characteristics of cereal grains from different genotypes. *Archives of Animal Nutrition* 70 (2): 87–107. DOI: 10.1080/1745039X.2015.1133111

- SANTE/11312/2021. European Commission Directorate General for Health and Food Safety. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, 57 ss.
- Sarmast E., Fallah A.A., Jafari T., Khaneghah A.M. 2021. Occurrence and fate of mycotoxins in cereals and cereal-based products: a narrative review of systematic reviews and meta-analyses studies. *Current Opinion in Food Science* 39: 68–75. DOI: 10.1016/j.cofs.2020.12.013
- Scholz R., van Donkersgoed G., Herrmann M., Kittelmann A., von Schledorn M., Graven C., Mahieu K., van der Velde-Koerts T., Anagnostopoulos C., Bempelou E., Michalski B. 2018. Database of processing techniques and processing factors compatible with the EFSA food classification and description system FoodEx 2 Objective 3: European database of processing factors for pesticides in food. European Food Safety Authority (EFSA) Supporting Publication 15 (11). DOI: 10.2903/sp.efsa.2018.en-1510
- Sharma J., Satya S., Kumar V., Kumar Tewary D. 2005. Dissipation of pesticides during bread-making. *Chemical Health and Safety* 12 (1): 17–22. DOI: 10.1016/j.chs.2004.08.003
- Tago D., Andersson H., Treich N. 2014. Pesticides and health: a review of evidence on health effects, valuation of risks, and benefit-cost analysis. *Advances in Health Economics and Health Services Research* 24: 203–295. DOI: 10.1108/S0731-219920140000024006
- Wołejko E., Łozowicka B., Kaczyński P., Konecki R., Grobela M. 2017. The influence of chemical protection on the content of heavy metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) growing on the soil enriched with granular sludge. *Environmental Monitoring and Assessment* 189: 424. DOI: 10.1007/s10661-017-6143-8
- Wołejko E., Łozowicka B., Jabłońska-Trypuć A., Pietruszyńska M., Wydro U. 2022. Chlorpyrifos occurrence and toxicological risk assessment: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19 (19): 12209. DOI: 10.3390/ijerph191912209
- Zhang J., Li M.-M., Zhang R., Jin N., Quan R., Chen D.-Y., Francis F., Wang F.-Z., Kong Zhang L., Chengxi Y., Guo Q., Zhang J., Ruiz-Menjivar J. 2018. The impact of agricultural chemical inputs on environment: Global evidence from informatics analysis and visualization. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 13 (4): 338–352. DOI: 10.1093/ijlct/cty039
- Zhou X.W., Liu H.F., Zhao X.H. 2015. The potencies of three microorganisms to dissipate four organophosphorus pesticides in three food materials during traditional fermentation. *Journal of Food Science and Technology* 52: 7353–7360. DOI: 10.1007/s13197-015-1848-6