

Dr inż. Monika STERCZYŃSKA<sup>1</sup>

Mgr inż. Marta STACHNIK<sup>1</sup>

Dr inż. Przemysław KOWALCZEWSKI<sup>2</sup>

Dr inż. Joanna PIEPIÓRKA-STEPUK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego, Politechnika Koszalińska

<sup>2</sup> Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

## PESTYCYDY JAKO PROBLEM TOKSYN WYSTĘPUJĄCYCH W ŻYWNOSCI I ICH ELIMINACJA NA PRZYKŁADZIE PRODUKCJI PIWA®

Pesticides as the problem of toxins being found in the food and residue  
removal with example of beer manufacture®

**Słowa kluczowe:** pestycydy, toksyny, ziarna, owoce, warzywa, piwo.

*Postęp technologiczny przemysłu rolno-spożywczego i stale rosnąca liczba ludności na świecie wymusza stosowanie coraz większej ilości substancji chemicznych w produkcji, w szczególności środków ochrony roślin. W artykule scharakteryzowano problem występowania pestycydów w żywności przetworzonej. Uwagę skupiono na substancjach toksycznych dodawanych podczas uprawy i zbioru zbóż. Przeanalizowano występowanie pozostałości środków ochrony w produktach powstałych w wyniku przetwarzania surowców zbożowych. W dalszej części omówiono szczegółowiej możliwość występowania pestycydów w produkcji piwa oraz opisano przykład stosowania dodatkowych metod eliminacji substancji toksycznych podczas przechowywania ziarna zbóż.*

**Key words:** pesticides, toxins, cereals, fruits, vegetables, beer.

*The technological progress in agriculture and food industry and the constantly increasing population of the world forces greater use of chemical substances in production, in particular plant protection. In the article a problem of a pesticides residues in the processed food was discussed. The attention was focused on the substances added during the cereal cultivation and harvest and the pesticide residue in their products. In more detail a possibility of pesticides residue in beer was discussed. New methods to eliminate toxic substances during cereal storage are described.*

### WSTĘP

Od ponad dziesięciu lat większość produktów rolnych wytwarzana jest metodą konwencjonalnego rolnictwa z udziałem wielu różnych pestycydów. Na całym świecie zarejestrowanych jest ponad 300 różnych związków chemicznych [9, 16, 42]. Termin pestycydy obejmuje substancje chemiczne i biologiczne, które mają na celu niszczenie bądź opóźnianie rozwoju niepożądanych organizmów na produktach rolnych. Stosowanie ich w sadach i uprawach polowych regulowane jest zgodnie z maksymalnym poziomem pozostałości (MRL – maximum residue level). Niestety, stosowanie pestycydów w produkcji rolnej prowadzi do ich pozostałości w zbożowych produktach spożywczych. W Unii Europejskiej ustalono dla każdego związku maksymalny poziom pozostałości, który podawany jest w miligramach pozostałości na kilogram produktu [7]. Jeśli nie określono takiego poziomu, przyjmuje się, że pozostałość pestycydu nie powinna przekraczać 0,01 mg/kg [9]. Związki te znalazły szerokie zastosowanie do ochrony upraw przed chorobami grzybowymi, owadami i gryzoniami,

chwastami oraz do zwalczania gryzoni i owadów. Ich działanie ochronne utrzymuje się nawet podczas przechowywania żywności [4, 50]. Znalazły one zastosowanie w rolnictwie, ogrodnictwie, leśnictwie, a także w celu impregnacji materiałów tekstylnych, tworzyw sztucznych i innych [48].

Spółki chemiczne przygotowują specyfikacje produktu zgodnie z MRL i skutecznością działania pestycydu. Pozostałości pestycydów nadal mogą utrzymać się w surowcach po okresie zbiorów, co skutkuje potencjalnym zanieczyszczeniem wstępnie przetworzonej żywności [2]. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi we Włoszech, około 30% produktów spożywczych wykazało pozostałości poniżej MRLs. Najwięcej pestycydów miały owoce i wina, pozostałości wykryto w odpowiednio 77 i 15% próbek [26, 44]. W badaniu narażenia belgijskiej populacji na pozostałości pestycydów, autorzy [5] wykryli pozostałości pestycydów w 72% próbek spożywczych, takich jak ziemniaki, pulpa pomarańczowa, pulpa bananowa, suszone owoce, olej, wino i inne. Nougadere i in. [38] badali warzywa, owoce i wstępnie przetworzoną

żywność w 36 miastach we Francji. W 37% próbek wykryto jeden lub więcej pestycydów czy też ich metabolitów. Witczak i Pohoryło [57] przeanalizowały doniesienia na temat zanieczyszczenia żywności pestycydami fosfoorganicznymi, które charakteryzują się wysoką toksycznością, a także zdolnością do bioakumulacji w łańcuchu troficznym [41]. Znajdują one szerokie zastosowanie w ochronie roślin [8] i są powszechnie wykrywane w żywności [47].

Występowanie pozostałości pestycydów w żywności jest również związane z zabezpieczaniem jej tymi związkami w trakcie przechowywania i transportu [61]. Pestycydy mogą przenikać do żywności w wyniku bezpośredniego aplikowania środków ochrony roślin. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku owoców i warzyw. Do produktów pochodzenia zwierzęcego przedostają się inną drogą. Substancje toksyczne z paszy mogą kumulować się w mięsie zwierząt, skąd powstaje ryzyko dostarczenia ich do organizmu ludzkiego [22]. Sposobem na obniżenie konsumpcji pestycydów przez ludzi jest mycie, obieranie, podgrzewanie, pasteryzacja, przechowywanie i/lub obniżanie stężenia poprzez fotolizę, hydrolizę, utlenianie, a także przez zmienne pH i metabolizm komórkowy [1, 3, 17].

**Celem artykułu jest przybliżenie problemu pozostałości pestycydów w zbożowych produktach spożywczych. Scharakteryzowano również wybrane metody eliminacji toksycznych substancji podczas produkcji oraz z gotowych produktów na przykładzie piwa.**

## POZIOMY NARAŻENIA NA DAWKĘ PESTYCYDÓW (ADI, ARFD, AOEL) ORAZ WSPÓŁCZYNNIK PRZETWARZANIA (PF)

Bardzo istotne jest rozpoznanie relacji pomiędzy dawką substancji wchłoniętej a wystąpieniem skutków zdrowotnych, oszacowanie częstości występowania tych skutków oraz określenie wartości poziomów narażenia, które są dopuszczalne dla człowieka. Wyodrębniono 3 poziomy narażenia zdrowia człowieka w odniesieniu do stosowania (spożycia) pestycydów pozostałych w środkach spożywczych, a także odnośnie narażenia pracowników wykonywujących prace agrotechniczne [54]:

- ◆ akceptowalne dobowe pobieranie (ADI),
- ◆ ostra dawka referencyjna (ARfD),
- ◆ dopuszczalny poziom narażenia operatora (AOEL).

Jak wykazali badacze różne techniki przetwórstwa spożywczego prowadzą do różnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności [45]. Wspólnota FAO/WHO dla oceny pozostałości pestycydów w przetwórstwie spożywczym stosuje współczynnik przetwarzania (PF – processing factor) czyli stosunek poziomów pozostałości w przetworzonych towarach do surowców rolniczych.  $PF < 1$  (=współczynnik redukcji) wskazuje obniżenie pozostałości pestycydów po procesie przetwórczym, a  $PF > 1$  (= współczynnik koncentracji) świadczy o koncentracji środków chemicznych w czasie przetwarzania [10, 18, 19, 40].

Tabela 1 prezentuje PF dla pięciu insektycydów po różnych operacjach technologicznych. Han i in. [13] do badania

wybrali napoje alkoholowe. Analizy wykazały, że współczynnik przetwarzania był poniżej 1, co oznacza, że poziom środków owadobójczych był niższy w przetworzonym produkcie. Po procesie moczenia, PF (0,19) dichlorofosu był znacznie niższy niż dla innych pestycydów. Wskazuje to, że proces moczenia może zauważalnie zredukować ilość tego pestycydu. Parowanie zredukowało pozostałości dichlorofosu o 42-83 % głównie z powodu odparowania lub degradacji termicznej związku. Fermentacja obniżała pozostałości wszystkich pestycydów o 40-63 % w wyniku rozkładu biologicznego. Ponadto wartości PF dla procesu destylacji były wyraźnie niższe od pozostałych procesów, wskazując, że proces destylacji jest najbardziej skuteczny. Metody oceny zagrożenia dla zdrowia przez pestycydy opisują w swojej pracy Nowak i in. [39]. Jak zaznaczono badania takie nie są prowadzone rutynowo i nie uwzględnia się pozostałości środków chemicznych w produktach spożywczych. Autorzy podkreślają także potrzebę badań produktów sprowadzanych do Polski z innych krajów.

## POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW I ICH PRZECHODZENIE DO PIWA

Browarnictwo jest jednym z najstarszych biotechnologicznych sposobów przetwarzania żywności na świecie. Z uwagi na popularność piwa, jako produktu, branża piwowarska jest jedną z prężniej rozwijających się gałęzi przemysłu spożywczego [25]. Wraz z rozwojem nauki i wzrastającą świadomości konsumentów tematyka innowacyjnych surowców oraz optymalizacji poszczególnych procesów staje się coraz bardziej interesująca. Wydajność procesów realizowanych na warzelnii zależy głównie od zastosowanych do produkcji surowców i doboru odpowiednich parametrów technologicznych [53].

Transfer pestycydów do piwa zależy od samego procesu warzenia i właściwości fizyko-chemicznych pestycydów takich jak stała podziału (Prawo podziału Nernsta), rozpuszczalność i lotność [46]. Szkodniki i choroby ziarna mogą atakować jęczmień uprawny dlatego, ponieważ pestycydy są powszechnie używane w różnych połączeniach na wielu etapach upraw jęczmienia a także podczas przechowywania. Związki przeciwgrzybicze azolowe (triazole i pochodne imidazolu) są kluczowe w ochronie przeciwgrzybiczej w rolnictwie z powodu ich szerokiego zastosowania i spektrum działania oraz względnej niskiej toksyczności. Azole hamują u grzybów biosyntezę sterolu. Pozostałości azoli w jęczmieniu mogą przechodzić do słodu, brzezki i piwa podczas poszczególnych operacji browarniczych (produkcji słodu, zacierania, gotowania i fermentacji). Kontrola zawartości triazoli powinna obejmować nie tylko samo piwo, ale także produkty uboczne, które są używane do skarmiania zwierząt [35].

Ważnym aspektem jest również stosowanie surowców niesłodowanych do produkcji piwa. Pomijając etap słodowania ziarna eliminuje się dodatkową możliwość usunięcia pestycydów z gotowego produktu [53]. Ziarna zbóż, które nie zostały poddane kiełkowaniu oraz suszeniu, zalicza się do zbożowych surowców niesłodowanych. Są traktowane, jako dodatkowe źródło węglowodanów i białek [11, 14, 24]. W wielu krajach są one coraz powszechniej stosowane do produkcji piwa [12, 20, 43, 49]. Jako surowce niesłodowane wyróżnia się produkty przemiału kukurydzy (35%), ryżu (20%), jęczmienia

Tabela 1. Poziomy PF dla pięciu pestycydów po różnych procesach przetwórczych (n=3)

Table 1. PFs for the five pesticides after different processing type (n=3)

Proces Process	Pestycyd Pesticide	Dichlorfos Dichlorvos	Fenitrotion Fenitrothion	Pirymifos metylowy Pirimiphos-methyl	Malation Malathion	Deltametryna Deltamethrin
Moczenie Soaking		0,19	0,91	0,99	0,98	0,97
Parowanie Steaming		–	0,23	0,42	0,15	0,53
Wstępna fermentacja Primary fermentation		–	0,45	0,40	0,33	0,51
Wstępna destylacja Primary distillation		–	0,02	0,03	0,008	–
Wtórna fermentacja Secondary fermentation		–	0,54	0,50	0,36	0,53
Wtórna destylacja Secondary distillation		–	0,03	0,04	0,03	–
Całkowity proces produkcji Overall production process		–	0,005	0,012	0,001	–

Źródło: (Han i in., 2016)

Source: (Han i in., 2016)

(15%) oraz syropy cukrowe (20%) i inne dodatki (10%) [21, 49]. Surowce niesłodowane stosuje się nie tylko ze względu na poszukiwanie nowych, wyszukanych smaków w związku z rozwijającymi się preferencjami konsumentów. Główną przyczyną stosowania dodatków jest ekonomika produkcji, czyli minimalizacja kosztów poprzez zastosowanie tańszego źródła cukrów [21, 53].

Navarro i in. [31] przeprowadzili badania dotyczące pestycydów, które mogą znajdować się w młócie, brzezce przedniej, brzezce chmielonej oraz piwie typu lager. Uygun i in. [55] oceniali poziom pozostałości insektycydów stosowanych na zboża: malationu i fenitrotonu oraz ich metabolitów (malaokson, isomalation i fenitrookson) w czasie przechowywania oraz słodowania.

Triadimefon (TF) to kolejny środek grzybobójczy o szerokim spektrum działania. Jest powszechnie wykorzystywany także w uprawie jęczmienia. Związek ten wykazuje działanie teratogenne i szkodliwe dla ośrodkowego układu nerwowego ssaków [27]. Jego pozostałości mogą być wykrywane w pochodnych produktach, w tym w gotowym piwie. Kong i in. [19] zbadali kinetykę zanikania TF podczas fermentacji prowadzonej przez różne szczepy drożdży. Fermentacja jest sercem browarnictwa, w którym drożdże są najważniejszym składnikiem [3, 31]. Badania udowadniają, że niektóre szczepy usprawniają eliminowanie TF z piwa. Co ciekawe, autorzy stwierdzili, że piwa wytwarzane za pomocą drożdży browarniczych są bezpieczne i dopuszczone do spożycia przez ludzi [19]. Zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie pestycydów podczas fermentacji może być wynikiem prawidłowego metabolizmu drożdży i abiotycznego rozkładu w beztlenowym środowisku podczas fermentacji. Również, zgodnie ze współczynnikami Prawa Henry'ego (opisuje skłonność związku chemicznego do przejścia w stan lotny z roztworu wodnego do powietrza) te pestycydy, które mają wysoką

prężność pary i niską rozpuszczalność w wodzie mogą przenikać do atmosfery. Ten proces jest wspomagany przez intensywną produkcję CO<sub>2</sub> podczas pierwszych dni fermentacji. Warto zaznaczyć, że niektóre zanieczyszczenia, w tym także pestycydy, mogą zaburzać normalny proces fermentacji, co może prowadzić do hamowania lub zatrzymania tego procesu [29, 31, 32].

Obniżenie lub całkowite wyeliminowanie pestycydów z półproduktów i gotowego piwa możliwe jest również przez adsorpcję, utlenianie oraz hydrolizę występujące na poszczególnych etapach produkcji [15]. W pracy Navarro i in. [31] wykazano, że pozostałości herbicydów tym razem były prawie niewykrywalne po gotowaniu brzezki piwnej, podczas gdy zawartość środków owadobójczych, trifluraliny i malationu, wahały się od 3,5 do 4,3%. Możliwe jest także usunięcie toksycznych substancji wraz z osadem gorącym. Żadne pozostałości dinitroaniliny nie zostały wykryte w młodym piwie. Znacznie obniżone wartości pestycydów wykryto po fermentacji a następnie po leżakowaniu. W okresie przechowywania (3 miesiące) zawartość fenitrotonu spadła o 75%, a obecność malationu była poniżej granicy wykrywalności. Kong i in. [19] badali kinetykę rozpadu triadimefonu i malationu podczas przechowywania jęczmienia i wytwarzania piw. Autorzy wykazali, że ich okres połowicznego rozpadu jest dwa razy dłuższy gdy używano 5 razy większej dawki niż zalecana. Słodowanie obniżyło zawartość obu związków, bardziej triadimefonu. Mielenie miało niewielki wpływ na pozostałości, związki te zostały w większości usunięte wraz z młótem oraz osadem gorącym. Współczynniki FT dla każdego procesu były <1, wskazując że zawartości triadimefonu i malationu zostały zredukowane podczas całego procesu. W gotowym piwie zawartość substancji była poniżej poziomu wykrywalności.

Warto zaznaczyć, że pestycydy rozpuszczalne w wodzie są w większości eliminowane w trakcie moczenia. Natomiast hydrofobiczne związki pozostają w namoczonej zbożu [33]. Niektóre TZF (triazole fungicides – fungicydy triazolowe), jak mychlobutanil i propikonazol są zredukowane po moczeniu o 41%, co wynika z ich współczynników rozdziału n-octanol/woda (Ko/w) [33]. Miyake i in. [29] uzyskali wyższe procenty eliminacji azoli, 50, 62 i 76% dla odpowiednio propikonazolu, triflumizolu, i triadimefonu. Podczas zacierania rozpuszczalne substancje (cukry, aminokwasy i peptydy) są ekstrahowane do brzeczki przedniej, która jest następnie oddzielana od stałych cząstek (młóta). Zgodnie z Navarro i in. [34], pod koniec zacierania pozostałości pestycydów (mychlobutanil i propikonazol) mogą być niższe niż w słodzie. Propikonazol wykazał największy spadek (do zawartości 4%). Ilości pestycydów w młócie były natomiast stosunkowo wysokie 38 i 42% dla odpowiednio mychlobutanilu i propikonazolu.

Niektóre TZFs (cyprokonazol, dinikonazol, epoksykonazol, flutriafol, mychlobutanil, propikonazol, tebukonazol i triadimenol) były wykrywane w brzeczce przedniej w proporcjach od 3 do 36% dla dinikonazolu i triadimenolu, podczas gdy około 40-50 % z początkowej ilości zawartej w słodzie wykryto w młócie [29, 35, 36]. W związku z powyższym należy zwrócić uwagę na występowanie pestycydów (w szczególności w dawce toksycznej) w odpadach, które są wykorzystywane do skarmiania zwierząt czy dalszej obróbki.

Pozostałość pestycydów ma również wpływ na wartość pH i barwę piwa [33]. Wartość pH pod koniec fermentacji była wyższa dla próbki referencyjnej, w porównaniu do tych zawierających odpowiednio propikonazol i mychlobutanil. Również w przypadku obecności propikonazolu jakość piwa była znacznie pogorszona. Minimalne różnice zaobserwowano w przypadku epoksykonazolu [37].

Podjęte próby stosowania dodatkowych zabiegów do eliminowania substancji toksycznych jeszcze na samym ziarnie [6]. W tym celu wykorzystuje się ozon. Skuteczność ozonu w usuwaniu pozostałości substancji fosforoorganicznej (fenitrotion) i pyretroid (deltametryna) w zbożach pszenicznych była badana przez Savi i in. [52]. Zawartość fenitrotionu została zmniejszona o 66,7% za pomocą traktowania ozonem o stężeniu 60 mmol/mol przez 180 min. Podobnie zredukowano deltametrynę odpowiednio o 67,5, 88,1 i 89,8 % po 60, 120 i 180 minutach działania ozonem. Autorzy opracowania stwierdzili, że wykorzystanie ozonu może być skuteczną metodą redukcji pozostałości pestycydu w przechowywanych zbożach. Fenitrotion i deltametryna, jako środki owadobójcze są powszechnie używane w czasie przechowywania pszenicy. Są one rozpylane na ziarna pszenicy na przenośniku taśmowym, aby zapobiec zanieczyszczeniu owadami w czasie przechowywania w silosach. Deltametryna jest sklasyfikowana jako syntetyczny pyretroidowy pestycyd [1].

Najlepsze wyniki osiągnięto w przypadku wydłużonego wystawienia na działanie ozonu (120 i 180 min), a deltametryna była dużo bardziej wrażliwa na działanie ozonu niż inne związki. Poprzednie badania pokazały, że stosowanie gazu O<sub>3</sub> w koncentracjach i czasach użytych w tym doświadczeniu (40 i 60 mmol/mol, 30–180 min) nie wpłynęły negatywnie na jakość ziaren pszenicy [51, 52]. Wysoka zawartość wody w ziarnach może dodatkowo zwiększać efekt degradacji

ozonu, zwiększając wydajność i skracając czas procesu. Wyniki można tłumaczyć silnym działaniem utleniającym ozonu. Wiele innych badań potwierdza skuteczność ozonu w rozkładzie pyretroidów [29, 23, 59] i fosforanów organicznych [28, 30, 58, 60].

Skuteczność ozonu w degradacji pestycydów wynika z jego możliwości reagowania z molekularnymi strukturami zawierającymi podwójne wiązania, takie jak związki aromatyczne i aminy [56]. Cząsteczka pirymifosu metylowego zawiera aromatyczne łańcuchy jak również rodniki posiadające podwójne wiązania. Wykorzystanie ozonu nie zmieniło zawartości wody, przewodnictwa elektrycznego, ani zdolności kiełkowania np. ziaren kukurydzy [6].

## PODSUMOWANIE

Obecnie, w większości przypadków, nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie stosowania pestycydów w produkcji żywności wytworzonej na bazie surowców zbożowych. Nadal pełnią one nieocenioną rolę w ochronie upraw rolniczych i sadowniczych. Pestycydy są związkami, które wykorzystuje się do wywołania efektu toksycznego w odniesieniu głównie do szkodników, ale niestety nie są obojętne w swojej aktywności dla człowieka. Należy zaznaczyć, że najbardziej istotne jest zapewnienie ich selektywnego działania. Jest to trudne do osiągnięcia i dlatego stosowanie zawsze związane jest z ryzykiem środowiskowym, a także zdrowotnym.

Alternatywą częściowej eliminacji toksyn z surowców, są również poszczególne procesy zachodzące na etapach produkcji żywności. Ma to miejsce podczas produkcji piwa, w której od słodowania ziarna po gotowy produkt występuje wiele możliwości usuwania pestycydów. W szczególności można procesy podgrzewania, pasteryzacji, hydrolizy, utleniania, fermentacji i poprzez zmiany pH. Pod uwagę należy wziąć również eliminację poprzez usuwanie odpadów (młóto, osad gorący, martwe drożdże), które skutecznie kumulują toksyny. W tym przypadku jednakże niektóre odpady wykorzystywane są do skarmiania zwierząt albo dalszej obróbki.

Wielu autorów podejmuje prace mające na celu opracowanie metod degradacji pestycydów bez niszczenia surowca. Skuteczne oczyszczenie produktu z pozostałości środków ochrony jest bardzo ważnym tematem, nie tylko by zapobiec przedostawaniu się pozostałości do gotowego produktu, ale również ze względu na zanieczyszczenie surowców odpadowych, szczególnie, gdy są one wykorzystywane do skarmiania zwierząt. W wielu pracach wykazano, iż młóto oraz osad gorący przejmują znaczną ilość pestycydów, a te mogą być kumulowane w łańcuchu troficznym.

Nieustannie wzrasta postęp techniczny i technologiczny w produkcji żywności. Pomimo to całkowite wyeliminowanie stosowania pestycydów w produkcji rolnej nie jest możliwe. Dlatego właśnie tak ważna jest świadomość i kontrola ich obecności w żywności przetworzonej.

## LITERATURA

- [1] **AGROLINKFITO, 2012.** Único banco interactivo de agrot\_oxicos e fitossanit\_arios do Brasil. Cultura x Classe: Selecciona herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros para cada cultura. Dostępne: <http://www.agrolink.com.br/agrolinkfito>.

- [2] **AMVRAZI E. 2011.** Fate of pesticide residues on raw agricultural crops after postharvest storage and food processing to edible portions. In: Margarita Stoytcheva (Ed.), Pesticides – Formulations, effects, fate. In Tech.
- [3] **BAJWA U., K. S.SANDHU.2014.** „Effect of handling and processing on pesticide residues in food-a review”. Journal of Food Science and Technology 51: 201–220.
- [4] **CHOPRA A.K., M.K. SHARMA, S. CHAMOLI. 2011.** „Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system-an overview”. Environmental Monitoring and Assessment 173: 905–916.
- [5] **CLAEYS W., J.F. SCHMIT, C. BRAGARD, G. MAGHUIN-ROGISTER, L. PUSSEMIER, B. SCHIFFERS. 2011.** „Exposure of several Belgian consumer groups to pesticide residues through fresh fruit and vegetable consumption”. Food Control 22: 508–5016.
- [6] **DE FREITAS R.S., L.R. D’ANTONINO FARONI, M.E. LOPES RIBEIRO DE QUEIROZ, F.F. FERNANDA FERNANDES HELENO, P.L.H. FIGUEIREDO. 2017.** „Degradation kinetics of pirimiphos-methyl residues in maize grains exposed to ozone gas”. Journal of Stored Products Research74: 1–5.
- [7] **DEFRA EXPERT COMMITTEE. 2009.** Expert Committee on Pesticide Residues in Food (PRiF). Maximum Residue Levels (MRLs). <http://www.pesticides.gov.uk/guidance/industries/pesticides/topics/food-safety/maximum-residue-levels/mrls-basic-guidance/> Maximum-residue-levels-basic-guidance (20.05.2018)
- [8] **DING G., P. WANG, Y. TIAN, J. ZHANG, Y. GAO, X. WANG, R. SHI, G. WANG, X. SHEN. 2012.** „Organophosphate pesticide exposure and neurodevelopment in young shanghai children”. Environmental Science & Technology46: 2911–2917.
- [9] **EU Pesticide Database. 2018.** <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticidesdatabase/public/?event=homepage&language=EN> (20.05.2018)
- [10] **FAO/WHO. 2006.** Updating the principles and methods of risk assessment: MRLs for pesticides and veterinary drugs. Rome: FAO.
- [11] **GOODE D.L., E.K. ARENDT. 2006.** Developments in the supply of adjunct materials for brewing, pod red. Bamforth C.W. Brewing. New technologies, CRC Press LLC, Woodhead Publishing Limited.
- [12] **GÓRAL C. 2007.** Zastosowanie preparatów enzymatycznych w sytuacji produkcji piwa ze słodów o słabej jakości i/lub używania surowców niesłodowanych, XII Szkoła Technologii Fermentacji Piwowarstwo polskie w Unii Europejskiej, 21–24 marca, Kliczków.
- [13] **HAN Y., B. HUANG, S. LIU, N. ZOU, J. YANG, Z. ZHONG, X. ZHANG, L. SONG, Y. QIN, C. PAN. 2016.** „Residue levels of five grain-storage-use insecticides during the production process of sorghum distilled spirits”. Food Chemistry 206: 12–17.
- [14] **HORNSEY I.S. 2003.** A History Of Beer And Brewing, The Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404630-5.
- [15] **INOUE T., Y. NAGATOMI, K. SUGA, A. UYAMA, N. MOCHIZUKI. 2011.** „Fate of pesticides during beer brewing”. Journal of Agricultural and Food Chemistry59: 3857–3868.
- [16] **IYA I.B., T.T. KWAGHE. 2007.** „The economic effect of spray pesticides on cowpea (*Vignaunguculata* L.Walp.) production in Adamawa state of Nigeria”. International Journal of Agricultural Research2: 647–665.
- [17] **KAUSHIK G., S. SATYA, S. NAIK. 2009.** „Food processing a tool to pesticide residue dissipation” – A review. Food Research International 42: 26–40.
- [18] **KONG Z., F. DONG, J. XU, X. LIU, C. ZHANG, J. LI, Y. LI, W. SHAN, Y. ZHENG. 2012.** „Determination of difenoconazole residue in tomato during home canning by UPLC-MS/MS”. Food Control 23(2): 542–546.
- [19] **KONG Z., M. LI, J. CHEN, J. GUI, Y. BAO, B. FAN, Q. JIAN, F. FRANCIS, X. DAI. 2016.** „Behavior of field-applied triadimefon, malathion, dichlorvos, and their main metabolites during barley storage and beer processing”. Food Chemistry 211: 679–686.
- [20] **KUNZE W. 2014.** Technology Brewing and Malting, 5th English Edition. ISBN: 978-3-921690-77–2.
- [21] **KUNZMANN C. 2011.** Brewing with various adjuncts. Brewing Conference Bangkok Time to Go Green – Challenges for the Asia-Pacific Brewing Industry, 14 – 17 June Bangkok, Thailand.
- [22] **LALAH J.O., S.O. WANDIGA. 2002.** „The effect of boiling on the removal of persistent malathion residues from stored grains”. Journal of Stored Products Research38: 1–10.
- [23] **LIN L., M. XIE, Y. LIANG, Y. HE, G.Y.S. CHAN, T. LUAN. 2012.** „Degradation of cypermethrin, malathion and dichlorvos in water and on tea leaves with O3/UV/ TiO2 treatment”. Food Control 28: 374–379.
- [24] **LLOYD W.J.W. 1986.** „Adjuncts”. Journal of the Institute of Brewing92(4): 336–345.
- [25] **LODOLO E.J., J.L.F.KOCK, B.C.AXCELL, M. BROOKS. 2008.** „The yeast *Saccharomyces cerevisiae* – The main character in beer brewing”. FEMS Yeast Research 8:1018–1036.
- [26] **LORENZINI M. 2007.** „Pesticide residues in Italian ready-meals and dietary intake estimation”. Journal of Environmental Science and Health, Part B 42: 823–833.
- [27] **MENEGOLA E., M.L. BROCCIA, F. DI RENZO, M. PRATI, E. GIAVINI. 2000.** „In vitro teratogenic potential of two antifungal triazoles: triadimefon and triadimenol”. In Vitro Cellular & Developmental Biology-Animal 36: 88–95.
- [28] **MENG J., B. YAN, Y. ZHAN, X. DONG, J. SHU. 2010.** „Heterogeneous ozonation of suspended malathion and chloropyrifos particles”. Chemosphere 79: 394–400.
- [29] **MIYAKE Y., K. HASHIMOTO, H. MATSUKI, M. ONO, R. TAJIMA. 2018.** „Fate of insecticide and fungicide residues on barley during storage and malting”. Journal of the American Society of Brewing Chemists69: 110–115.

- [30] MUNOZ A., T. VERA, H. SIDEBOTTOM, A. MELLOUKI, E. BORRAS, M. RODENAS, E. CLEMENTE, M. VAZQUEZ. 2011. „Studies on the atmospheric degradation of chloropyrifos-methyl”. *Environmental Science & Technology*45: 1880–1886.
- [31] NAVARRO S., G. PEREZ, G. NAVARRO, L. MENA, N. VELA. 2006. „Decay of dinitroaniline herbicides and organophosphorus insecticides during brewing of lager beer”. *Journal of Food Protection*69: 1699–1706.
- [32] NAVARRO S., G. PÉREZ, G. NAVARRO, L. MENA, N. VELA. 2007A. „Influence of fungicide residues on the primary fermentation of young lager beer”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*55: 1295–1300.
- [33] NAVARRO S., G. PÉREZ, G. NAVARRO, N. VELA. 2007B. „Decline of pesticide residues from barley to malt”. *Food Additives & Contaminants: Part A* 24: 851–859.
- [34] NAVARRO S., G. PÉREZ, N. VELA, L. MENA, G. NAVARRO. 2005. „Behaviour of mychlobutanil, propikonazol, and nuarimol residues during lager beer brewing”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 8572–8579.
- [35] NAVARRO S., G. PÉREZ-LUCAS, N. VELA, G. NAVARRO. 2015. Behavior of Triazole Fungicide Residues from Barley to Beer, pod red. Preedy V. *Processing and Impact on Active Components in Food*, 525–532.
- [36] NAVARRO S., N. VELA, G. NAVARR. 2011A. „Fate of triazole fungicide residues during malting, mashing and boiling stages of beermaking”. *Food Chemistry* 124: 278–284.
- [37] NAVARRO S., N. VELA, G. PÉREZ, G. NAVARRO. 2011B. „Effect of sterol-inhibiting (SBI) fungicides on the fermentation rate and quality of young ale beer”. *Food Chemistry* 126: 623–629.
- [38] NOUGADERE A., V. SIROT, A. KADAR, A. FASTIER, E. TRUCHOT, C. VERGNET, ... J. C. LEBLANC. 2012. „Total diet on pesticide residues in France: Levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers”. *Environment International*, 45: 135–150.
- [39] NOWAK R., M. WŁODARCZYK-MAKUŁA, E. MAMZER. 2015. Ryzyko środowiskowe i zdrowotne wynikające ze stosowania środków ochrony roślin *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach* 1(11): 51–63.
- [40] OECD. 2008. OECD guideline for the testing of chemicals. Magnitude of the pesticide residues in processed commodities. No. 508.
- [41] PAGLIUCA G., T. GAZZOTTI, E. ZIRONI, P. STICCA. 2005. „Residue analysis of organophosphorus pesticides in animal matrices by dual column capillary gas chromatography with nitrogenphosphorus detection”. *Journal of Chromatography A* 1071: 67–70.
- [42] PAKER R. 2013. „International training in pesticide ecological risk assessment”. *Angewandte Chemie*35: 12–14.
- [43] PALMER G.H. 1998. Dodatki niesłodowane w piwowarstwie i gorzelnictwie. Materiały III Szkoły Technologii Fermentacji, Kraków-Zakopane, 64–78.
- [44] PASARELLA I., I. ELIA, G. GUARINO, G. BOURLOT, M. NÉGRE. 2009. „Evaluation of the field dissipation of fungicides and insecticides used on fruit bearing trees in northern Italy”. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*4: 137–143.
- [45] PENG W., L. ZHAO, F. LIU, J. XUE, H. LI, K. SHI. 2014. „Effect of paste processing on residue levels of imidacloprid, pyraclostrobin, azoxystrobin and fipronil in winter jujube”. *Food Additives and Contaminants Part A – Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment* 31(9): 1562–1567.
- [46] REGUEIRO J., O. LOPEZ-FERNANDEZ, R. RIAL-OTERO, B. CANCHO-GRANDE, J. SIMAL-GANDARA. 2015. „A review on the fermentation of foods and the residues of pesticides-biotransformation of pesticides and effects on fermentation and food quality”. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 55: 839–863.
- [47] REZG R., B. MORNAGUI, S. EL-FAZAA, N. GARBI. 2010. „Organophosphorus pesticides as food chain contaminants and type 2 diabetes: a review”. *Trends in Food Science and Technology*21: 345-357.
- [48] SADECKA Z. 2003. Pestycydy w ściekach i osadach ściekowych, Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Politechnika Częstochowska, 308–316.
- [49] SALAMON A. 2013. „Zalety i wady stosowania surowców niesłodowanych w aspekcie jakości piwa”. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny* 12: 8–10.
- [50] SASSOLAS A., B. PRIETO-SIMÓN, J.L. MARTY. 2012. “Biosensors for pesticide detection: new trends”. *American Journal of Analytical Chemistry* 3: 210–232.
- [51] SAVI G.D., K.C. PIACENTINI, V.M. SCUSSEL. 2015. „Reduction in residues of deltametryna andfenitrotrion on stored wheat grains by ozone gas”. *Journal of Stored Products Research* 61: 65–69.
- [52] SAVI G.D., K. PIACENTINI, K.O. BITTENCOURT, V.M. SCUSSEL. 2014. „Ozone treatment efficiency on *F. graminearum* & deoxynivalenol degradation and its effects on whole wheat grains (*Triticum aestivum* L.) quality and germination”. *Journal of Stored Products Research*59: 245–253.
- [53] STERCZYŃSKA M. 2017. „Technologiczne aspekty klarowania brzezki piwnej z uwzględnieniem zmodyfikowanej metody separacji osadów w kadzi wirowej”. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie.
- [54] STRUCIŃSKI P., K. GÓRALCZYK, K. CZAJA, A. HERNIK, W. KORCZ, J.K. LUDWICKI. 2006. „Ocena ryzyka związana z narażeniem na pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego na etapie rejestracji środka ochrony roślin”. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 57(4): 303–315.
- [55] UYGUN U., R. OZKARA, A. OZBEY, H. KOKSEL. 2007. „Residue levels of malathion andfenitrotrion and their metabolites in postharvest treated barley during storage and malting”. *Food Chemistry* 100: 1165–1169.

- [56] **VON GUNTEN U. 2003.** „Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation”. *Water Research* 37:1443–1467.
- [57] **WITCZAK A., A. POHORYŁO. 2016.** „Ocena zanieczyszczenia żywności pestycydami fosforoorganicznymi a ryzyko zdrowotne konsumentów”. *Kosmos* 65(4): 503–512.
- [58] **WU J., C. LAN, G.Y.S. CHAN. 2009.** „Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates”. *Chemosphere* 76: 1308–1314.
- [59] **WU J., T. LUAN, C. LAN, T.W.H. LO, G.Y.S. CHAN. 2007.** „Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water”. *Food Control* 18: 466–472.
- [60] **YANG B., Y. ZHAN, J. MENG, J. GAN, J. SHU. 2010.** „Heterogeneous reactivity of suspended pirimiphos-methyl particles with ozone”. *Environmental Science & Technology* 44: 3311–3316.
- [61] **ŻELECHOWSKA A., BIZIUK M., WIERGOWSKI M., 2001.** Charakterystyka pestycydów. [W:] *Pestycydy – występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. Biziuk M. (red.). Wydawnictwo Naukowo-Techniczne 2, 15–41.