



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

ROZPRAWA DOKTORSKA

**OCENA NOWEJ TECHNOLOGII PRODUKCJI ZAWIESIN DO
PRODUKCJI ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN Z WYKORZYSTANIEM
MŁYNA PERŁKOWEGO**

THE EVALUATION OF NEW TECHNOLOGY PRODUCTION OF
SUSPENSIONS FOR PRODUCING PLANT PROTECTION PRODUCTS
WITH THE USE OF A PEARL MILL

Mgr inż. Sławomir Tomaszewski

Promotor:

dr hab. inż. Katarzyna Szwedziak, prof. PO
Politechnika Opolska

Szczecin 2019

Streszczenie

Produkcja środków ochrony roślin to jeden z najbardziej innowacyjnych i wymagających wysokich nakładów finansowych działów przemysłu chemicznego dla rolnictwa. Zamiarem rolników jest uzyskiwanie wyższych plonów a zadaniem dla przemysłu jest poszukiwanie środków i substancji które działają w dłuższym czasie niezależnie od warunków pogodowych. Polski rynek środków ochrony roślin jest zdominowany przez zagranicznych producentów inwestujących miliardy dolarów w badania i rozwój. To ogranicza możliwości działania lokalnych wytwórców. W pracy tej zaproponowano innowacyjną technologię produkcji zawiesin wykorzystywanych jako nośnik substancji aktywnej w środkach ochrony roślin z wykorzystaniem młyna perełkowego. Przeanalizowano charakterystyki tych zawiesin pod kątem przydatności do produkcji środków ochrony roślin. Do oceny jakości zawiesin wykorzystano metody statystyczne oparte na korelacji wybranych wyróżników jakości trzech substancji aktywnych zawartych w środkach ochrony roślin. W pracy przedstawiono młyn perełkowy i jego parametry do przygotowania zawiesin, które wykorzystywane są do produkcji. W produkcji środków ochrony roślin ważne jest, aby parametry zawiesin były zgodne z wytycznymi regulowanymi przez prawo.

Summary

The production of plant protection products is one of the most innovative chemical industry departments for agriculture demanding high financial expenditures. The farmers intention is to obtain higher yields and the role of the industry is to search for substances of properties independent of weather conditions and those that operate over a longer period of time. The Polish market for plant protection chemicals is dominated by foreign producers investing billions of dollars in research and development. This limits the possibilities of local producers. This thesis proposes an innovative technology for the production of suspensions used as a carrier of an active substance in plant protection products using a pearl mill. Characteristics of these suspensions were analyzed in terms of their suitability for production of plant protection products. In order to assess the quality of suspensions, statistical methods of producing plant protection products were used, which were based on correlation of particular quality factors of three active substances contained in plant protection products. The following work proposes a pearl mill and presents its parameters for the preparation of suspensions that are used for their production. When producing plant protection products, it is important for the parameters of the substrates to comply with the guidelines regulated by law.

Spis treści

Streszczenie.....	2
Spis skrótów i jednostek.....	4
Wprowadzenie.....	5
1. Aktualny stan wiedzy o produkcji środków ochrony roślin.....	7
1.1. Znaczenie i uwarunkowania stosowania i produkcji środków ochrony roślin.....	7
1.2. Nowe rozwiązania w produkcji środków ochrony roślin.....	10
1.3. Technologia produkcji środków ochrony roślin.....	16
1.3.1 Maszyny i urządzenia wykorzystywane w produkcji środków ochrony roślin..	16
1.3.2 Charakterystyka i rodzaje młynów wykorzystywanych w produkcji.....	18
2. Charakterystyka i podział środków ochrony roślin.....	22
2.1 Kryteria klasyfikacji pod względem zagrożeń.....	22
3. Technologia produkcji zawieszin do produkcji środków ochrony roślin.....	25
3.1 Budowa i parametry młyna perełkowego.....	25
4. Problem badawczy.....	28
4.1 Sformułowanie problemu badawczego.....	28
4.2 Cel i zakres pracy.....	30
5. Metodyka badań.....	31
5.1 Charakterystyka obiektu badawczego.....	31
5.2 Metody, narzędzia, techniki badań.....	40
6. Wyniki badań.....	45
6.1 Analiza i dyskusja wyników.....	45
6.2 Analiza statystyczna.....	64
7. Podsumowanie.....	76
8. Wnioski końcowe.....	82
Literatura.....	84
Spis rysunków.....	98
Spis tabel.....	102

Spis skrótów i jednostek

GMO	- genetycznie modyfikowane organizmy
ŚOR	- środki ochrony roślin
TZO	- trwałe zanieczyszczenia organiczne
s.a.	- substancja aktywna
WE	- Wspólnota Europejska
ATP	- adenylotrójfosforan
GUS	- Główny Urząd Statystyczny
(%)	- sposób wyrażenia liczby jako ułamka o mianowniku 100
kg (kilogram)	- jednostka masy, jednostka podstawowa układu SI
m	- masa
l	- litr
pH	- odczyn kwasowości
CIPAC	- Collaborative International Pesticides Analytical Council
DPL	- Dobra Praktyka Laboratoryjna
HPLC	- High-performance liquid chromatography (Wysokosprawna chromatografia cieczowa)
ACN	- acetonitryl

Wprowadzenie

Z danych statystycznych wynika, że zużycie środków ochrony roślin w Polsce waha się w przedziale 70 – 90 tys. ton rocznie (w masie). W przeliczeniu na substancję aktywną zużycie sięga ok. 20 tys. ton/rok. Na wielkość zużycia ŚOR mają wpływ warunki pogodowe w okresie wegetacji. Liderami rynku sprzedaży ŚOR w Polsce są producenci międzynarodowi, ze względu na swoją bogatą ofertę oraz jakość sprzedawanych produktów. Wartość polskiego rynku środków ochrony roślin w Polsce szacuje się na ok. 680 mln euro. W Europie największe zużycie środków ochrony roślin notuje się we Francji, Niemczech, Włoszech, Hiszpanii oraz Wielkiej Brytanii. W Polsce ze względu na duży udział zbóż w powierzchni gruntów uprawnych oraz spore znaczenie ogrodnictwa najwięcej stosuje się herbicydów i fungicydów. Dużo mniej zużywa się insektycydów. W perspektywie najbliższych lat rodzimy rynek środków ochrony roślin powinien rozwijać się dynamiczniej ze względu na wprowadzanie nowoczesnych rozwiązań w technologii produkcji oraz coraz większe zainteresowanie badaniami naukowymi w tym zakresie. Prowadzenie badań nad rozwojem nowych technologii produkcji pozwoli na produkcję środków ochrony roślin spełniające coraz wyższe wymagania pod względem jakościowym (toksykologicznym i ekotoksycznym). W Polsce zużycie jednostkowe preparatów w przeliczeniu na hektar jest nadal dużo niższe niż w krajach Europy Zachodniej. Toczące się kontrowersje dotyczące upraw roślin genetycznie modyfikowanych (GMO), powinny skutecznie wpływać na wzrost popytu na tradycyjne środki ochrony roślin. Cechą charakterystyczną polskiego rynku jest bardzo wysoki import środków ochrony roślin, który stanowi ok. 80% oferty rynkowej. Reasumując można powiedzieć, że polskie wyroby odpowiadają za zaledwie ok. 1/5 całego rynku środków ochrony roślin. Przyczyną tak dużej dysproporcji jest brak odpowiedniej oferty producentów polskich, którzy dysponują mniejszymi zasobami finansowymi na prowadzenie badań naukowych nad nowymi środkami jak również nad nowymi technologiami, ich rejestracją oraz wprowadzeniem na rynek. Rynek środków ochrony roślin w perspektywie długoterminowej należy do rynków szybko rozwijających się na tle innych segmentów chemicznych. Średnioroczne tempo wzrostu tego rynku w Polsce powinno sięgnąć w najbliższej perspektywie 5-6%.

Przeznaczeniem środków ochrony roślin jest ochrona gatunków uprawianych przez człowieka przed zagrażającymi im czynnikami. Podsumowując problem stosowania środków ochrony roślin należy podkreślić, że nie można drastycznie ograniczyć lub zaprzestać stosowania środków ochrony roślin, ponieważ spowoduje to drastyczny spadek plonowania roślin oraz pogorszy jakość plonów. Stosowanie ŚOR powinno zatem być bardziej racjonalne,

w oparciu o najnowszą wiedzę naukową, co zapewni oczekiwane efekty ekonomiczne producentom oraz pełne bezpieczeństwo konsumentom.

Jedną z podstawowych barier wejścia do sektora produkcji środków ochrony roślin, są wysokie koszty uruchomienia produkcji oraz produkcji ŚOR dobrej jakości. Współczesny rynek co prawda wychodzi naprzeciw producentom, oferując gotowe technologie produkcji, ale nadal te rozwiązania są drogie. Producenci lokalni środków ochrony roślin, którzy dopiero się rozwijają poszukują nowych technologii produkcji w celu zapewnienia odpowiedniej jakości środków ochrony roślin. Prowadzone są badania jakości środków ochrony roślin do których zalicza się: oznaczenia fizykochemiczne (trwałość zawiesiny, trwałość emulsji, czas zwilżania, pozostałość na sicie, masa właściwa, stabilność roztworu i stopień rozpuszczalności), badania toksykologiczne i ekotoksykologiczne oraz skuteczności działania. Kontrola jakości wykonywana jest zgodnie z wymogami UE w celu porównania parametrów jakościowych obecnych na rynku środków ochrony roślin z parametrami deklarowanymi przez producenta w procesie rejestracji.

W związku z tym analiza problemów, z którymi borykają się producenci środków ochrony roślin inspirowane do dalszego poszukiwania ogólnodostępnych, łatwych w wykorzystaniu innowacyjnych technologii produkcji, które pozwolą na produkcję nowych środków ochrony roślin spełniających oczekiwania konsumentów. Zagadnienie to stanowi istotny problem z dyscypliny inżynierii rolniczej, tym samym potwierdza zasadność podjęcia pracy badawczej.

W rozprawie tej zostanie zaproponowana nowa technologia produkcji zawiesin do produkcji środków ochrony roślin z wykorzystaniem młyna perełkowego, w celu zapewnienia odpowiedniej jakości. W proponowanej nowej technologii wykorzystano młyn perełkowy zamiast młyna kulowego do produkcji zawiesin, które są nośnikiem substancji aktywnej w środkach ochrony roślin. Obszary skuteczności nowej technologii produkcji zawiesin objęte pracą badawczą są dotychczas nierozpoznane. Nie prowadzono w tym kierunku badań w warunkach produkcji panujących w Polsce.

1. Aktualny stan wiedzy o produkcji środków ochrony roślin

1.1. Znaczenie i uwarunkowania stosowania i produkcji środków ochrony roślin

Ochrona roślin jest szczególną dziedziną praktyki rolniczej, w której należy podejmować szereg decyzji i wyborów, od których zależy nie tylko zdrowie i efekt ekonomiczny, ale także bezpieczeństwo wykonywanych zabiegów dla człowieka oraz środowiska. Pomimo rozwoju różnych metod ochrony roślin środki chemiczne stanowią nadal najważniejsze narzędzie w ograniczaniu populacji organizmów szkodliwych dla roślin uprawnych. Powszechne stosowanie tych środków w rolnictwie umożliwiło w ostatnich latach nie tylko na lepsze wykorzystanie i stabilizację potencjału plonowania coraz bardziej wydajnych odmian, ale także rozpoznanie zagrożeń i podjęcie działań zmierzających do zminimalizowania ujemnych skutków. Jednym z takich działań jest wdrażanie zasad dobrej praktyki ochrony roślin. Pojęcie to zostało zdefiniowane przez Komisję Europejską w Rozporządzeniu nr 1107/2009. Definicja ta kładzie nacisk na użycie środków ochrony roślin zgodnie z warunkami dozwolonego stosowania, czyli zgodnie z etykietą, a ponadto na stosowanie minimalnej niezbędnej ilości chemicznych środków ochrony roślin oraz łączenie metod chemicznych z innymi metodami np. biologicznymi mechanicznymi tam, gdzie jest to uzasadnione i ekonomiczne. Między innymi ten czynnik ma ogromny wpływ na rozwój sektora produkcji środków ochrony roślin.

Środki ochrony roślin, zwane powszechnie pestycydami, stanowią grupę preparatów stosowanych w rolnictwie, ogrodnictwie, leśnictwie, weterynarii. Toksyczność pestycydów wynika z obecności składników biologicznie czynnych, emulgatorów, substancji pomocniczych i wypełniaczy mogących niekorzystnie wpływać na biocenozę i środowisko. [Nowak i inni 2015]. Obecnie znanych jest ponad 10 tysięcy związków typu pestycydy, różniących się budową, właściwościami i przeznaczeniem. [Sadecka, 2003]. Według danych z Głównego Urzędu Statystycznego w 2014 roku wyprodukowano w Polsce 31,6 tys ton pestycydów i w porównaniu do lat ubiegłych ilość wyprodukowanych pestycydów stale rośnie. [Mały Rocznik Statystyczny Polski 2015]. Ze względów na szkodliwość pestycydów producenci muszą poszukiwać nowych rozwiązań dla tego typu produkcji. Prowadzone są badania decydujące o określeniu warunków stosowania oraz dopuszczenia do obrotu handlowego. Działania te podejmowane są zarówno w obszarze produkcji, dystrybucji, stosowania oraz przechowywania pestycydów. [Pacak i inni 2004]. Przemysł chemiczny oferuje szeroki asortyment produktów wykorzystywanych jako środki produkcji rolnej, których

właściwe wykorzystanie jest istotnym warunkiem poprawy efektywności gospodarowania w rolnictwie. Piwowar [2012] w swoim artykule podkreśla, że do najważniejszych chemicznych środków w produkcji rolniczej oprócz nawozów sztucznych zaliczyć należy środki ochrony roślin. W pracy swojej Banaszkiwicz [2003] wskazuje, że są one najbardziej skutecznymi środkami produkcji rolnej zapobiegającymi zagrożeniom plonowania roślin, powodowanym przez szkodliwe czynniki pochodzenia biotycznego. Chemiczne środki ochrony roślin umożliwiają zwiększenie produkcji płodów rolnych poprzez niszczenie chwastów, szkodników roślin uprawnych, w następstwie czego zwiększa się efektywność innych nakładów. [Makles i inni 2008]. Oprócz korzystnego wpływu na produkcję roślinną chemiczne środki ochrony roślin mogą mieć również niekorzystne działania uboczne, jak podkreśla w swojej pracy Walesiuk i inni [2010]. Podstawową właściwością chemicznych środków ochrony roślin jest ich toksyczność, z czym wiąże się zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz środowiska naturalnego. Nieracjonalne stosowanie wywiera negatywny wpływ na środowisko, człowieka oraz jest przyczyną wielu chorób i zatruc rolników, konsumentów produktów spożywczych. [Makles i inni, 2008]. Piwowar [2012] odnosi się w swojej pracy do postępu technicznego, w ramach którego celem jest zwiększenie ilości i jakości produkcji roślinnej oraz zwierzęcej poprzez stosowanie środków ochrony roślin w produkcji rolniczej. Postęp w dziedzinie chemicznej ochrony roślin jest zjawiskiem złożonym jak podkreśla autor, który należy rozpatrywać w wielu aspektach, głównie w ramach postępu chemicznego, mechanizacyjnego, technologicznego oraz organizacyjnego.

W ostatnich latach dokonał się znaczny postęp w zakresie produkcji środków ochrony roślin. Aktualnie stosowane w uprawach rolniczych pestycydy zawierają mniej groźne dla zdrowia ludzi i zwierząt substancje aktywne. Wśród nowych środków ochrony roślin stosowanych w Polsce wymienić można fungicyd Signum 33 WG, którego substancjami aktywnymi są piraklostrobina oraz boskalid. Cechą charakterystyczną tych substancji chemicznych jest odmienność mechanizmu działania, który zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia odporności organizmów zwalczanych. Dodatkowo Łozowiecka i inni [2008] w swoich badaniach dowiedli, że wymieniony pestycyd ma krótką karencję, jest nieszkodliwy i bezpieczny dla pszczół. Stosowane obecnie pestycydy nie stwarzają istotnych zagrożeń związanych z zagospodarowaniem odpadów. W dalszym ciągu w Polsce problem stanowią odpady pestycydów stosowanych w latach 80-tych ubiegłego wieku, zawierające tzw. trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO). [Walczyk i inni, 2010]. Produkcja środków ochrony roślin jako produktów rynkowych dotyczy nie tylko właściwości chemicznych zawartych w nich substancji aktywnych, ale także poprawy bezpieczeństwa stosowania danego środka.

Na rynku środków ochrony roślin obserwuje się znaczne zmiany w oferowanym asortymencie. Z produkcji i sprzedaży wycofywane są preparaty starszej generacji (bardziej niebezpieczne) i zastępowane są przez nowoczesne środki. Nie bez znaczenia są w tym względzie restrykcyjne przepisy prawne, które nakładają na producentów środków ochrony roślin obowiązek wykonywania i przedstawiania szeregu badań w celu rejestracji danego środka. Ujednolicenie na terenie Unii Europejskiej zasady rejestracji środków ochrony roślin wykorzystują najnowszą wiedzę z zakresu toksykologii i oceny ryzyka. [Noworyta-Głowacka i inni, 2010]. Przystąpienie Polski do Unii Europejskiej znacznie wpłynęło na krajowy rynek środków ochrony roślin i wiązało się z przyjęciem unijnych regulacji prawnych w tym zakresie. Jak podkreśla Matyjaszczyk [2007], wpływ przyjęcia przez Polskę przepisów unijnych należy ocenić korzystnie, ze względu na aspekt ekologiczny oraz stan środowiska naturalnego.

1.2. Nowe rozwiązania w produkcji środków ochrony roślin

Do produkcji nowoczesnych form użytkowych środków ochrony roślin można wykorzystać procesy immobilizacji, oparte na kontrolowanym uwalnianiu substancji aktywnej. W systemie kontrolowanego uwalniania tylko część środka ochrony roślin np. herbicydu przedostaje się do gleby, natomiast unieruchomiona reszta substancji aktywnej pozostaje w matrycy, przez co jest mniej podatna na procesy prowadzące do jej strat. Optymalnie zastosowana technika kontrolowanego uwalniania może zapewnić odpowiednie stężenie herbicydu przez dłuższy czas, przy zmniejszeniu ogólnej ilości zastosowanych środków ochrony roślin. [Włodarczyk, 2009]. Elementem produkcji środków ochrony roślin jest nadawanie im odpowiedniej formy użytkowej. Proces ten, w znacznym uproszczeniu, polega na łączeniu substancji aktywnej (s.a.) z nośnikami i stabilizatorami, które umożliwiają tworzenie względnie jednorodnej cieczy nadającej się do zastosowania w praktyce rolniczej. „Składniki” formulacji decydują o formie użytkowej preparatu (proszek, granule, koncentrat płynny, itp.) i możliwościach łączenia z wodą – tworzenie cieczy użytkowej (dobra rozpuszczalność w wodzie, zawiesina, emulsja). Od formulacji zależy skuteczność, trwałość, bezpieczeństwo stosowania, a także cena preparatu. Największą różnorodnością i zmiennością form użytkowych charakteryzują się herbicydy i fungicydy.

Obecnie bardzo powszechną praktyką ze strony producentów środków ochrony roślin jest tworzenie formulacji zawierających w swym składzie adiuwanty. Rolą adiuwantów dodawanych do środków ochrony roślin jest między innymi zwiększenie rozpuszczalności preparatu, polepszenie przylegania cieczy opryskowej do liści rośliny, łatwiejsze wnikanie

substancji aktywnej do komórek roślinnych, czy zapobieganie pienieniu się cieczy opryskowej. Tworzenie takich połączeń pozwala na łatwiejsze przygotowanie cieczy roboczej oraz wzrost aktywności biologicznej zawartej w preparacie substancji aktywnej, co umożliwia obniżenie dawki stosowanych środków bez straty skuteczności działania. Ważny jest również aspekt ekonomiczny i praktyczny. Istotnym aspektem przemawiającym za włączeniem substancji wspomagających do formulacji już na etapie produkcji pestycydu jest fakt, że nie każdy środek ochrony roślin można łączyć z dodatkami. Jak wykazują badania (prowadzone m.in. przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Państwowy Instytut Badawczy) nieodpowiedni dobór np. herbicydu i adiuwanta powoduje spadek skuteczności działania, wyższe zanieczyszczenie gleby i rośliny pozostałościami s.a oraz wizualne uszkodzenia roślin (fitotoksyczność) mogące mieć wpływ na wielkość i jakość plonu. W wielu badaniach laboratoryjnych i polowych wykazano, że dodatek adiuwantów obciążających, tzw. „dryft retardantów”, ograniczał odparowanie i znoszenie cieczy [Bouse i in. 1988; van Gessel, 2005]. Z doniesień Ruitera i in. [2003] wynika, że dodatek do cieczy użytkowej adiuwanta o tych cechach może ograniczyć odparowanie w granicach 25–100% aplikowanej dawki środka ochrony roślin. W wielu przypadkach pożądanym jest dłuższy czas utrzymywania się kropeł na liściu, aby mogło dojść do absorpcji składnika aktywnego. Jednak uzyskanie dłuższego czasu odparowania wymaga stosowania rozpylaczy wytwarzających krople grube, które są bardziej podatne na odbicie od powierzchni woskowych (trudno zwilżalnych), co w rezultacie przyczynia się do zmniejszenia skuteczności zabiegu [Zhu i in. 2010].

Innym przykładem tworzenia formulacji umożliwiających zmniejszenie dawek stosowanych środków ochrony roślin jest sporządzanie preparatów wieloskładnikowych, łączących w sobie substancje aktywne z różnych grup chemicznych. Preparaty te są wygodne i łatwe w stosowaniu, a odpowiednie zestawienie substancji aktywnych umożliwia podniesienie skuteczności i poszerzenie spektrum działania w ochronie plantacji.

Obecnie na rynku znajduje się ponad 60 typów form użytkowych pestycydów. Lista dostępnych na rynku środków ochrony roślin wraz z pełnymi etykietami znajduje się na stronie internetowej Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi pod zakładką Ochrona roślin. Każda z obecnych na rynku formulacji posiada wady i zalety. Przy wyborze środka ochrony roślin należy rozważyć takie aspekty, jak dostępność różnego typu opryskiwaczy, warunki atmosferyczne, bezpieczeństwo aplikacji, trwałość preparatu, fazę rozwojową zarówno rośliny jak i chwastu oraz koszty i nakład pracy.

Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane formułacje stałe ich charakterystyka:

GR - granule do bezpośredniego użycia. Formułacja ta powstaje poprzez nanoszenie s.a. na granule przygotowane z porowatego materiału takiego jak glina, piasek, materiał pochodzenia roślinnego. Preparaty są wygodne w użyciu, nie pylą, nie wymagany jest specjalistyczny sprzęt, ograniczone jest również znoszenie preparatu w trakcie aplikacji. Niska zawartość substancji aktywnej – mniej niż 10%. powoduje, że są dosyć kosztowne w stosowaniu. Ich postać sprawia, iż mogą stać się łatwym łupem dla ptaków. Wymagana jest duża wilgotność gleby do ich aktywacji, a równomierne rozproszczenie wokół przeszkód przestrzennych może być trudne.

WG - granule do sporządzania zawiesiny wodnej (rys. 1). Granule o średnicy poniżej 2mm. Zawierają od 20 do 90% substancji aktywnej, podobnie jak formułacja WP tworzą w wodzie zawiesinę, jednak nie pylą tak przy użytkowaniu i znacznie łatwiej jest je dozować. Wymagają stałego mieszania cieczy roboczej, szybkie przelewanie z pojemnika do pojemnika może prowadzić do osadzania się pestycydu na dnie zbiornika.



Rys. 1 Formułacja WG [źródło: Olga Kalitowska, 2015]

DS - proszek do zaprawiania nasion na sucho.

WS - proszek do sporządzania gęstej pasty, najczęściej do zaprawiania nasion.

WP - proszki do sporządzania zawiesiny wodnej. Formułacje proszkowe należą do najstarszych, jest to bardzo drobno zmielony wypełniacz (bardzo często minerały ilaste), na którym zaabsorbowana jest substancja aktywna pestycydu. Struktura tych preparatów podobna jest do pyłu. Preparaty te zawierają co najmniej 50% substancji aktywnej i są relatywnie tanie. Ich postać jest wygodna przy transporcie i magazynowaniu, jednak poważną wadą jest pylenie, co za tym idzie narażenie na wdychanie preparatu. Formułacja ta wymaga ciągłego mieszania w zbiorniku opryskiwacza, może zatykać dysze, w porowatych zbiornikach preparat może osadzać się na ściankach. Środki ochrony roślin w tej postaci wypierane są z rynku przez nowsze i bezpieczniejsze formułacje.

SP - proszki do rozpuszczania w wodzie. Obecnie bardzo rzadko spotykane. Pylista struktura, która po zmieszaniu z wodą tworzy roztwór rzeczywisty. Silnie pylące, niebezpieczne dla użytkownika i środowiska.

SG - granule rozpuszczalne w wodzie. W połączeniu z wodą powstaje roztwór rzeczywisty. Zazwyczaj zawartość s.a. przekracza 50%. Bezpieczniejsze w stosowaniu niż formułacja SP.

SX - granule całkowicie rozpuszczalne w wodzie. Produkt stosunkowo nowy na polskim rynku, opatentowany przez firmę Du Pont. Substancja aktywna zamknięta jest w granulach całkowicie rozpuszczalnych w wodzie – powstaje ciecz jednorodna (nie mętna). Pozwala to na lepsze mieszanie się z innymi pestycydami oraz eliminuje zatykanie dysz opryskiwacza.

Najczęściej stosowane formułacje płynne i ich charakterystyka:

SL - koncentrat rozpuszczalny. Ciecz przeznaczona do mieszania z wodą, tworzy roztwór rzeczywisty, zawiera do 50% s.a., jest łatwa i wydajna w stosowaniu.

SC - koncentrat w postaci stężonej zawiesiny. Formułacje bardzo złożone wymagające wysokiej technologii produkcji. Preparaty te mimo stanu płynnego zawierają nierozpuszczalną substancję aktywną w postaci bardzo rozdrobnionych cząstek stałych, których wielkość zawiera się w przedziale od 1 do 10 mikrometrów, przy czym 50 % cząstek powinna zawierać

poniżej 2,5 mikrometrów. Zawartość s.a. między 20, a 50%. Płyn wzbogacony jest w dyspersanty zapobiegające osiadaniu cząstek na dnie (preparaty nie wymagają stałego mieszania), adiuwanty aktywujące i modyfikujące. Środki łatwe w użyciu.

EC - koncentraty do sporządzania emulsji. Substancja aktywna lipofilowa, rozpuszczona w różnego rodzaju olejach lub woskach. Preparat z wodą tworzy jednorodną mlecznobiałą emulsję. Zawartość s.a. 5–50%. Środki w formulacji EC są zazwyczaj skuteczniejsze niż SC, jednak są również znacznie bardziej toksyczne dla organizmów wodnych. W kontakcie ze skórą mogą powodować podrażnienia.

OD - zawiesiny olejowe. Trwała zawiesina składnika aktywnego w cieczy niemieszającej się z wodą, która może zawierać inne rozpuszczone składniki, do stosowania po rozcieńczeniu wodą. W tej formulacji produkuje się głównie herbicydy sulfonylomocznikowe. Często dodatkiem są adiuwanty. Zawartość s.a. jest mała, do 20%.

ODEsi - unowocześniona formulacja OD, zapewniająca lepsze przyleganie cieczy roboczej do liścia oraz łatwiejsze wnikanie do komórek. Polecana do stosowania przy niekorzystnych warunkach atmosferycznych.

CS - zawiesina mikrokapsuł. Mikrokapsuły zawierające s.a. rozpuszczoną w oleju, zawieszona są w cieczy do rozcieńczania wodą. Po oprysku, na powierzchni rośliny, mikrokapsuły ulegają rozkładowi i s.a. zostaje uwolniona bezpośrednio na roślinie. Zawartość s.a. do 50%.

EW - emulsje wodno – olejowe. Silnie skoncentrowana emulsja do rozcieńczania wodą. W tym wypadku s.a. jest rozpuszczona w oleju, a dodatek lipofilowego surfaktantu zapewnia tworzenie emulsji wodnej. Środki ochrony roślin tego typu mogą sprawiać problemy przy magazynowaniu, ciecz może ulegać rozwarstwieniu. Przed zastosowaniem konieczne jest dokładne wymieszanie preparatu w butelce. Zawartość s.a. 20–50%.

DC - koncentrat dyspersyjny. S.a. rozpuszczona jest w cieczy organicznej. Po dodaniu wody s.a. wytrąca się i tworzy zawiesinę. Formulacja po rozcieńczeniu wodą wymagająca ciągłego mieszania. Zawartość substancji aktywnej do 50%.

SE - wieloskładnikowa mieszanina w postaci zawiesinoemulsji. Stosuje się ją w przypadku łączenia 2 herbicydów, przy czym jeden z nich łączy się z rozpuszczalnikami olejowymi, a drugi nie jest rozpuszczalny. Dodatek surfaktantów, dyspergentów i zagęszczaczy powoduje

powstanie formułacji niejednorodnej, ale stabilnej. W połączeniu z wodą powstaje zarówno zawiesina, jak i emulsja. Preparaty często ulegają rozwarstwieniu, więc konieczne jest dokładne wymieszanie przed dozowaniem. Wysoka koncentracja s.a. do 70%.

EO/WO - emulsje olejowo - wodne. W tej formułacji to woda rozproszona jest w oleju i tak powstaje emulsja. Zawiera również surfaktanty pomagające utrzymać odpowiednią strukturę. Ich główną zaletą jest możliwość stosowania z bardzo małymi dawkami wody. Zawartość s.a. między 20, a 50%. Wymaga dokładnego wymieszania przed użyciem.

OF - koncentrat zawiesinowy rozcieńczony olejem.

GL - żel tworzący emulsję po rozcieńczeniu wodą.

GF - żel do bezpośredniego stosowania na nasiona.

AE - środki do aerozolowania. Preparaty gotowe do użytku przez amatorów, zamknięte w puszcze pod ciśnieniem. Mała zawartość s.a. (do 5%).

Jak przedstawiono powyżej każda z formułacji posiada szereg właściwości wpływających na skuteczność, bezpieczeństwo, łatwość użytkowania, czy przechowywania preparatu. Dlatego też tak ważne jest, aby rolnik zapoznał się dokładnie z etykietą środka ochrony roślin i znając właściwości odpowiednich formułacji a także własne potrzeby, dokonał dobrego wyboru. Tworzenie nowych form użytkowych środków ochrony roślin wpływa korzystnie na bezpieczeństwo stosowania, zdrowie ludzi i stan środowiska. [Kalitowska, 2015]

1.3. Technologia produkcji środków ochrony roślin

1.3.1 Maszyny i urządzenia wykorzystywane w produkcji środków ochrony roślin

Do produkcji środków ochrony roślin wykorzystuje się maszyny i urządzenia dyspergujące oraz homogenizujące, które pozwalają na uzyskanie zawiesin o określonych parametrach oraz formułacji środków ochrony roślin. Przykładem mogą być mieszalniki, młyny, maszyny dyspergujące oraz urządzenia do konfekcjonowania wytworzonych środków. Zazwyczaj firmy dysponują kompletnymi liniami technologicznymi do produkcji pestycydów. Na rysunku 2 przedstawiono trzystopniową maszynę dyspergującą.



Rys. 2. Trzystopniowa maszyna dyspergująca. [źródło: Ikapol]

Trzystopniowa, potokowa maszyna dyspergująca i homogenizująca, o wysokiej wydajności do produkcji mikro emulsji i drobnych zawiesin. Trzy generatory zainstalowane kolejno (wirnik + stojan) przyczyniają się do otrzymania mieszaniny o wąskim zakresie rozdziału cząsteczek według rozmiaru i zmniejszeniu rozmiaru samych cząsteczek do mikroskopijnych rozmiarów, co jest gwarancją długiej stabilności mieszaniny.

Do produkcji środków ochrony roślin wykorzystuje się również różnego rodzaju mieszalniki. Przykładem może być mieszalnik porcjowy jednowałowy. (rys.3). Działanie poziomego mieszalnika jednowałowego do pracy porcjowej opiera się na zasadzie mechanicznej fluidyzacji produktu mieszanego. Specjalny kształt, położenie i szybkość obrotu narzędzi mieszających generuje odśrodkowy ruch wirowy, co umożliwia trójwymiarowe przemieszczanie materiału i łączenie z pozostałymi. Gwarantuje to, że składniki o różnej wielkości cząstek i gęstości nasypowej będą doskonale zhomogenizowane i wymieszane z wysoką precyzją w możliwie najkrótszym czasie. Mieszalniki typu porcjowego używane są do mieszania suchych proszków, granulatów lub krótkich włókien, do zwilżania, zbrylania i granulacji tych samych materiałów lub do mieszania cieczy i past o niskiej lepkości.



Rys. 3. Mieszalnik porcjowy jednowałowy [źródło: wamgroup]

1.3.2 Charakterystyka i rodzaje młynów wykorzystywanych w produkcji

Rozdrabnianie surowca jest operacją powszechnie stosowaną w bardzo wielu branżach przemysłu, od przetwórstwa surowców mineralnych po przemysł chemiczny, budowlany, spożywczy, kosmetyczny i farmaceutyczny. Dlatego też mamy do czynienia ze zróżnicowanymi oczekiwaniami odnośnie stopnia rozdrobnienia i właściwości produktu po rozdrobnieniu. Opis procesu jest bardzo złożony i zależy od wielu czynników np: od rozmiaru i formy rozdrabnianianych ziarn, wzajemnego ułożenia w komorze mielącej maszyny, parametrów technologicznych młyna, właściwości fizykochemicznych materiału, trajektorii i prędkości przemieszczania się ziarn. [Gawenda, 2010]. Można go przedstawić jako oddziaływanie na materiał lub ziarna za pomocą nacisku wywieranego przez element mielący, co ma doprowadzić do pęknięcia i rozpadu na mniejsze elementy [Sławiński, 2010]. Proces rozdrabniania jest bardzo energochłonny. Zagadnienie to jest przedmiotem wielu badań naukowych i przemysłowych prowadzonych na całym świecie [Gawenda, 2009]. Dobór młyna i jego parametrów technicznych decyduje o stopniu rozdrobnienia jaki zostanie uzyskany. Proces rozdrabniania wykorzystuje się również w celu uszlachetniania kruszyw mineralnych, a wydajność jest ściśle uzależniona od rodzaju nadawy [Gawenda, 2009]. W przypadku rozpatrywania konkretnego materiału, na końcową efektywność mielenia ma również wpływ wilgotność nadawy i jej wejściowe uziarnienie. Z tego względu bezpośrednio porównywanie różnych typów młynów jest utrudnione a ich wydajność trudna do przeskalowania. Warto zwrócić uwagę na takie parametry jak wydajność i energochłonność różnego typu instalacji

mielących, gdyż ich znajomość jest niezbędna do wstępnej oceny przydatności młyna do konkretnych zastosowań [Napier-Munn, 1997].

Urządzenia mielące dzieli się wstępnie na młyny do grubego rozdrabniania i do otrzymania drobnych proszków. Do uzyskiwania drobnych proszków służą m.in. młyny [Pampuch, 1992]: grawitacyjne, planetarne (odśrodkowe), strumieniowe, wibracyjne, obrotowo-wibracyjne, pierścieniowe, typu „attritor”.

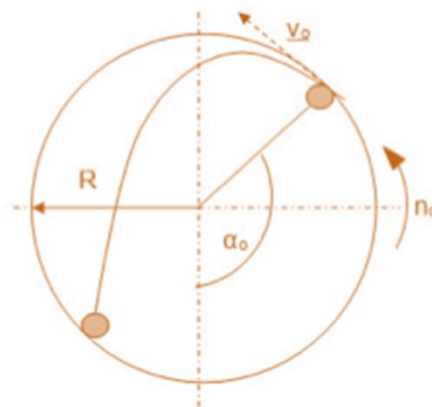
Mielenie jest procesem, który zależy od wielu czynników związanych zarówno z budową instalacji mielenia, jak i charakterem materiału poddawanego rozdrabnianiu. Odpowiednio dobrane parametry urządzenia wpływają na efektywność jego pracy zarówno pod względem technologicznym jak i ekonomicznym [Tumidajski i inni, 2010]. Najczęściej stosowanymi w przemyśle urządzeniami działającymi poprzez udar i ścieranie są młyny bębnowe, stosowane do mielenia drobnego. Podział na młyny kulowe lub prętowe jest oparty na rodzaju zastosowanych elementów rozdrabniających (mielników) [Tumidajski i inni, 2010]. Prędkość mielnika to wypadkowa początkowej prędkości kuli w momencie jej oderwania się od powierzchni roboczej bębna i prędkości uzyskanej pod wpływem sił grawitacji i zderzeń na drodze opadania [Tumidajski i inni, 2010]. Prędkość początkowa kuli w przybliżeniu równa prędkości obwodowej i jest ograniczona warunkiem przewyciężenia siły odśrodkowej przez siłę ciężenia, aby nastąpiło oderwanie się kuli od powierzchni bębna [Tumidajski i inni, 2010], [Napier-Munn, 1997]. Zazwyczaj prędkość obwodową dobiera się w granicach 70-80% prędkości krytycznej tj. takiej minimalnej prędkości, przy której następuje stałe krążenie kuli wraz z bębniem (kula nie odrywa się od bębna) [Tumidajski, 2014]

W klasycznych młynach bębnowych - kulowych lub prętowych - ruch mielników wywołany jest obracaniem się walczaka młyna (cylindrycznej komory roboczej wypełnionej mielnikami) [Sidor, 2013]. Natomiast w młynach z mielnikami swobodnymi: grawitacyjnym, wibracyjnym, elektromagnetycznym, planetarnym, czy obrotowo-wibracyjnym na proces mielenia mają wpływ parametry kinematyczne ruchu mielników w komorze czyli ich: przemieszczanie, prędkość, energie, liczba wzajemnych zderzeń, liczba zderzeń pomiędzy mielnikami a wykładziną komory. [Sidor, 2013]

Młyny grawitacyjne produkowane są w kilku rodzajach, m.in. jako młyny kulowe: cylindryczno-stożkowe, wielokomorowe i z występami na pobocznicach segregującymi mielniki [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015].

Młyny bębnowe to nazwa młynów, które są wykonane w postaci obrotowego walczaka i posiadają zróżnicowany stosunek długości (l) do D (średnicy). Mogą być wypełnione różnymi mielnikami m.in. prętami, kulami i cylpebsami [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015], [Foszcz i inni,

2006]. Jeżeli stosowane są wyłącznie bryły rudy taki rodzaj technologii nazywany jest samomieleniem lub mieleniem autogenicznym. Jeżeli do mielenia stosowane są bryły rudy z dodatkiem niewielkiej ilości kul (mniejszej niż to jest potrzebne do normalnego mielenia) wtedy mamy do czynienia z półsamomieleniem lub tzw. mieleniem półautogenicznym [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015], [Foszcz i inni, 2006]. Pod wpływem ruchu obrotowego, mielniki wynoszone są na określoną wysokość, uzależnioną przede wszystkim od wielkości mielników, rodzaju wykładzin i szybkości obrotowej, po czym w pewnym momencie siła odśrodkowa wytwarzana przez obrót walczaka jest mniejsza od siły ciężkości i kule staczą się na dół po wierzchniej warstwie kul [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015], [Mateuszuk, 2012]. Mielenie jest przede wszystkim powodowane przez ścierający charakter ruchu mielników. Jeżeli prędkość obrotowa młyna zostanie zwiększona, mielniki zaczynają być wynoszone powyżej punktu, w którym poprzednio rozpoczynało się ich staczanie [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015]. Na skutek dalszego ruchu młyna, mielnik w pewnym momencie odrywa się od walczaka i spada po paraboli na dół, uderzając w końcu o warstwę mielników leżących na dole i stacza się po ich górnej warstwie na samo dno [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015]. W tym przypadku mielenie odbywa się przede wszystkim na skutek ścierania przez kaskadujące kule i uderzania przez spadające kule [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015]. Ruch cząstki w młynie w bębnie młyna kulowego przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Ruch cząstki w bębnie młyna kulowego [źródło: Gawenda, 2009]

Młyny kulowe wykorzystywane są głównie do rozdrabniania proszków materiałów twardych i kruchych. Mielenie wykonuje się na mokro i sucho. Częściej stosowane jest mielenie na sucho, jednak, gdy podczas mielenia dochodzi do segragacji ziaren rozdrabnianego proszku pod względem rozmiarów, gęstości i kształtu, stosuje się mielenie na mokro z użyciem takiej cieczy jak: woda, spirytus lub benzyna [Pampuch i inni, 1992].

Proces mielenia w młynach kulowych można intensyfikować przez dobór najkorzystniejszych parametrów technologicznych, to jest stopnia napełnienia komory, zestawu mielników, konstrukcji wykładziny, odpowiedniej aeracji komory oraz zastosowania substancji osłabiającej negatywne skutki coatingu i aglomeracji, czyli aktywatora mielenia, przy czym niektóre substancje mogą szkodliwie oddziaływać na mielony materiał, a ponadto mogą zwiększać koszty wytworzenia proszku [Skoczkowska i inni, 2014]. Młyny te użytkowane są w układach mielących pracujących w cyklu otwartym lub zamkniętym [Skoczkowska i inni, 2014]. Najczęściej przyjmuje się podział na młyny kulowe ($l/d < 1,5$) oraz młyny rurowe w których stosunek ten przekracza wartość 1,5 i osiąga wartość zwykle około 5. Wielkość kul bywa bardzo zróżnicowana od 35 do 150 mm [Skoczkowska i inni, 2014].

Młyny kulowe/cylpebsowe stosowane są zarówno do mielenia na mokro jak i na sucho ale zwykle nie nadają się do mielenia materiału o wilgotności przekraczającej 1% [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015]. Ponieważ cylpebsy przeznaczone są do bardzo drobnego mielenia, ich średnica z reguły nie przekracza 35 mm. W tego rodzaju młynach można stosować różne kształty mielnika, takie jak wielokąty, stożki, sześciiany, cylindry, tarcze, elipsoidy, itp. ale z dotychczasowych doświadczeń wynika, że nie ma lepszego kształtu jak kula [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015]. Do rozdrabniania proszków najczęściej stosowanym urządzeniem jest młyn kulowy. Zbudowany on jest z obrotowego cylindrycznego pojemnika wypełnionego mielnikami w postaci kul, wałeczków lub beczulek [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015]. Są to młyny o działaniu okresowym. Rodzaj i wielkość używanych w nich mielników to kompromis pomiędzy uzyskaniem ziarn o możliwie jak najbardziej rozwiniętej powierzchni a nadanie mielnikom dostatecznie dużej energii kinetycznej dla rozdrobnienia ziarn największych [Wołosiewicz-Głąb i inni, 2015].

2. Charakterystyka i podział środków ochrony roślin

2.1 Kryteria klasyfikacji pod względem zagrożeń

Globalnie Zharmonizowany System Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów jest systemem klasyfikacji oraz oznakowania substancji chemicznych i ich mieszanin opracowanym przez ONZ w celu ujednoczenia oznaczeń i klasyfikacji wszelkich środków chemicznych. System obowiązuje już w 60 krajach świata, w tym w całej Unii Europejskiej. 1 czerwca 2015 roku upłynął termin dostosowania klasyfikacji i oznakowania mieszanin chemicznych, w tym środków ochrony roślin, wynikający z przepisów rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin. Rozporządzenie to ma również zastosowanie do środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu w Polsce. [Kidawska, 2016]. Środki ochrony roślin wykorzystywane w rolnictwie wpływają na patogeny, hamując ich rozwój lub powodując ich zamieranie [Agrios 2005]. Wachowska [2017] w swojej pracy zajęła się scharakteryzowaniem najważniejszych grup środków ochrony roślin stosowanych głównie do ochrony zbóż przed patogenami oraz wskazała zagrożenia jakie mogą stanowić dla środowiska. Według Mortona i Stauba [2008] triazole są największą klasą fungicydów stosowaną powszechnie w medycynie i rolnictwie. Zostały one po raz pierwszy wprowadzone do ochrony roślin w 1973 roku. Parker i inni [2014] w swojej pracy podkreślił, że na przełomie lat 1986-2002 skomercjalizowano następujące substancje z tej grupy, do której należy tebukonazol, epoksykonazol oraz protiokonazol. Substancje te według Autorów są najczęściej stosowane. Triazole zaliczane są do inhibitorów syntezy steroli. [Wachowska, 2017]. W klasie heterocyklicznych pochodnych azotu znajdują się także fungicydy pirymidynowe i imidazole należące wraz z triazolami do azoli. Wszystkie wymienione preparaty grzybobójcze hamują syntezę ergosterolu poprzez interakcję z enzymem 14 α -demetylacji w szlaku biosyntezy lanosterolu. Sterole takie jak ergosterol są niezbędne do funkcjonowania i budowy ścian komórkowych grzybów. Istnieje wiele udokumentowanych doniesień o fitotoksycznym działaniu triazoli, szczególnie przy stosowaniu ich podczas małej wilgotności i wysokiej temperatury powietrza [Parker i in. 2014]. Należy jednak zwrócić uwagę na możliwe działanie uboczne tych związków. Pewien niepokój budzi zagadnienie odporności patogenów na triazole. Powinowactwo fungicydu do docelowego enzymu może zmniejszyć się na skutek punktowych mutacji, który koduje enzym 14 α -demetylazę. Ilość enzymu, celu działania fungicydu, może się zwiększyć na skutek nadekspresji tego genu. Dodatkowo wpływ triazoli na komórki

grzybów może być aktywnie zwiększany w wyniku nadekspresji genów odpowiedzialnych za transportery białkowe. Ponadto możliwe jest wystąpienie innych mutacji, które warunkują oporność patogenów. [Parker i in. 2014].

Niestety w literaturze opisywane są również hepatotoksyczne właściwości niektórych triazoli. Podawanie gryzoniom dużych dawek tych związków może prowadzić do wzrostu masy wątroby, a w długoterminowych badaniach toksyczności niektóre triazole (cyprokonazol i epoksykonazol) powodowały powstawanie guzów raka wątrobowo- komórkowego [Heise i in. 2014].

Badania Taxvig i innych (2007) dowiodły także, że tebukonazol i epoksykonazol mogą działać na układ endokryny szczurów, na co wskazywała między innymi feminizacja samców lub zwiększenie masy urodzeniowej tych zwierząt.

Azole rzadko są uznawane za trwałe ksenobiotyki, ale mają tendencję do zalegania w glebie, ponieważ nie są podatne na wymywanie i przemieszczanie się wraz z wodą.

W badaniach Kim i innych [2002] wykazano, że pozostałości propikonazolu po jego aplikacji utrzymywały się w górnych warstwach gleby i jego duża część wiązała się z agregatami gleby, dlatego też związek ten należy uznać za długo zalegający w środowisku (okres połowicznego rozkładu jest szacowany na 214 dni).

W latach 80. XX wieku fenpropimorf stał się bardzo popularnym fungicydem, podobnie jak inne pochodne morfoliny, dimetomorf i tridemorf, stosowane do ochrony zbóż [Morton i Staub 2008]. Toksyczność fungicydów morfolinowych względem grzybów jest efektem nadmiernego gromadzenia prekursorów steroli oraz jednoczesnym zmniejszaniem zawartości jednego z głównych steroli ergosterolu w tkankach grzybów.

W 1977 roku odkryto pierwszą naturalnie występującą strobilurynę A wytwarzaną przez grzyb *Strobilurus tenacellus* [Sauter i in. 1999]. Syntetyczne strobiluryny weszły do powszechnego stosowania w latach 90. i od tego czasu cieszą się dużą popularnością. Strobiluryny nie tylko zwalczają liczne patogeny, ale wpływają również na wzrost plonowania roślin poprzez między innymi hamowanie syntezy etylenu oraz uznawane są za relatywnie przyjazne dla środowiska [Morton i Staub 2008]. W 1996 roku zarejestrowano pierwszy fungicyd zawierający azoksystrobinę, od tego czasu zsyntetyzowano i skomercjalizowano co najmniej 19 takich substancji [Wu i in. 2014] Preparaty strobilurynowe hamują oddychanie mitochondrialne komórek grzybów poprzez wiązanie się do koenzymu ubichinonu w cytochromie b i c. Blokuje to transport elektronów między cytochromem b i cytochromem c1, prowadząc do niedoboru energii w komórkach poprzez zmniejszenie produkcji ATP [Wachowska 2010].

Fungicydy benzimidazolowe i tiofanaty zostały wprowadzone na rynek w 1960 roku, a na początku 1970 roku zakres ich stosowania obejmował zabiegi nalistne, zaprawianie nasion, stosowano je także po zbiorach [Morton i Staub 2008]. Jednymi z pierwszych stosowanych substancji był benomyl oraz tiofanat metylu, ten ostatni stosowany obecnie także w uprawie zbóż [Wachowska i in. 2012].

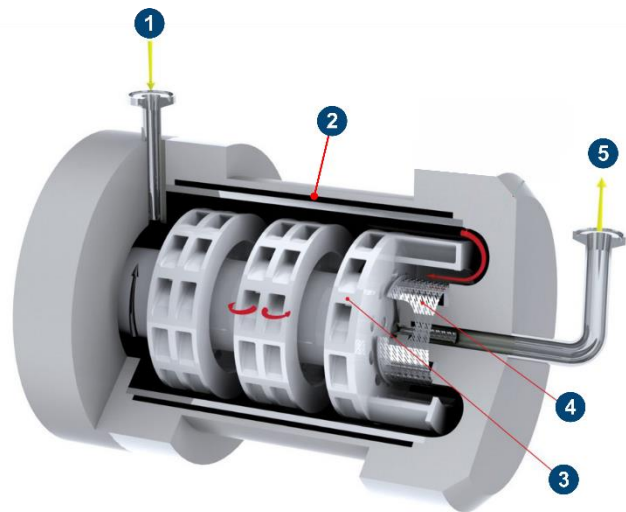
Alternatywą dla fungicydów mogą być preparaty indukujące naturalny mechanizm obronny roślin, czyli ich odporność systemiczną. W ostatnich latach preparaty biotechniczne cieszą się coraz większą popularnością ze względu na coraz większą troskę człowieka i środowisko. Mogą być stosowane we wszystkich fazach rozwoju roślin, chroniąc je przed patogenami z królestw Fungi i Bacteria [Sapieha-Waszkiewicz i in. 2010]. Podstawą indukowania odporności systemicznej są związki-induktory, które noszą nazwę elicytorów. Związki te nie mają negatywnego wpływu na środowisko i nie prowadzą do powstania uodpornionych form patogenów [Khan i in. 2015].

3. Technologia produkcji zawiesin do produkcji środków ochrony roślin

3.1 Budowa, parametry i zasada działania młyna perełkowego

Młyn perełkowy jest specjalistycznym urządzeniem, wykorzystywanym do mokrego mikrorozdrabniania ziaren barwników, proszków ściernych oraz dyspergowania pigmentów w spoiwach. Służy więc do bardzo konkretnych i trudnych zadań. Zbudowany jest ze zbiornika, rdzenia oraz króćca i mieszadła. Na rysunku 5, 6 i 7 przedstawiono budowę i wygląd młyna perełkowego.

- 1 - wlot zawiesiny
- 2- chłodzona komora do mielenia
- 3 – akceleratory (mieszadła)
- 4 - separator
- 5 - wylot produktu



Rys. 5. Budowa młyna perełkowego [źródło: własne]



Rys. 6. Otwarta komora młyna perłkowego w hali produkcyjnej [źródło: własne]



Rys. 7. Młyn perłkowy w hali produkcyjnej [źródło: własne]

Obecnie stosowane nowoczesne młyny perełkowe składają się z poziomej komory mielenia, która jest wypełniona mielnikami. Mielniki mogą być wykonane z różnych materiałów oraz mieć różną wielkość (średnicę). Wewnątrz komory zamontowany jest wał wyposażony w elementy intensyfikujące ruch mielników. Najczęściej są to kołki lub dyski o różnych kształtach. Z kolei na końcu wału znajduje się system oddzielający mielniki od produktu opuszczającego urządzenie.

Na proces mielenia w poziomych młynach perełkowych wpływa szereg parametrów. Są to m.in.: właściwości rozdrabnianego produktu, sposób przygotowania zawiesiny przed mieleniem oraz cechy samego młyna. Świadomość tego, jak poszczególne parametry wpływają na jakość i efektywność mielenia, pozwala szybko i sprawnie zoptymalizować proces. Poziome młyny perełkowe służą do rozdrabniania cząstek stałych, które wcześniej zostały zdyspergowane w cieczy – jest to tzw. mielenie na mokro. Proces mielenia w młynie perełkowym ma na celu rozdrobnienie pojedynczych cząstek produktu i ich deaglomerację. W przypadku rozdrabniania produktu na jego cząstki lepiej wpływa siła uderzeniowa, z kolei w przypadku deaglomeracji – siła ścinająca. Do uderzeń dochodzi poprzez kontakt mielników z produktem. Aby więc proces przebiegał właściwie, należy dostarczyć odpowiednią ilość energii, jaka jest niezbędna do zmielenia danej porcji produktu. Energia ta jest przekazywana poprzez wał oraz elementy mieszające do mielników oraz cząstkom produktu. Należy przy tym założyć, iż część dostarczonej energii zostanie przekształcona w ciepło oraz, że wraz ze spadkiem wielkości cząstek poniżej 1 μm na znaczeniu będą zyskiwać siły międzycząsteczkowe – małe cząsteczki będą łączyć się w aglomeraty, a lepkość produktu będzie rosła. W pewnym momencie dojdziemy do granicy, przy której wzrost ilości energii wprowadzanej do układu nie będzie wpływać na poprawę jakości produktu finalnego. Rozdrobnione cząsteczki będą na tyle małe, a siły oddziaływań między nimi na tyle duże, że tworzyć się będą aglomeraty, co wpłynie na wzrost lepkości płynu. Mamy do czynienia więc z błędnym kołem: wzrost energii doprowadzanej do układu powoduje rozbitcie cząstek na mniejsze – drobne cząstki ($<1 \mu\text{m}$) ulegają działaniu sił międzycząsteczkowych, przez co tworzą się aglomeraty i rośnie lepkość produktu.

Bardzo ważną rolę w procesie mielenia odgrywa dobór mielników pod kątem średnicy oraz wykonania materiałowego (tym samym różnej gęstości nasypowej, gęstości właściwej, jak i twardości). Wybór odpowiednich mielników pozwala na polepszenie efektywności energetycznej oraz zwiększenie wydajności procesu. Rozważmy więc wpływ średnicy oraz masy mielników na proces mielenia. Zasadniczo siła uderzenia (dla tego samego materiału mielnika) będzie rosła wraz ze wzrostem masy mielnika. Wynika to z zależności mówiącej,

iż energia kinetyczna jest wprost proporcjonalna do masy i kwadratu prędkości ciała. Najprostszym, a zarazem często najtańszym sposobem zwiększenia masy mielnika jest zwiększenie jego średnicy. Ponieważ jednak średnica mielników musi być proporcjonalna do wielkości mielonych ziaren, nie jest możliwy jej „nieograniczony” wzrost bez wpływu na spadek efektywności mielenia. Ponadto mniejsza średnica mielników przekłada się na ich większą ilość w komorze mielenia. To z kolei ma niebagatelne znaczenie dla częstotliwości zderzeń typu produkt – mielnik, a tym samym dla wzrostu efektywności mielenia. Istotną rolę, w kontekście efektywności mielenia, odgrywa również prędkość obracającego się mieszadła (przeliczana często na prędkość liniową końcówki mieszadła). Wraz z jej wzrostem rośnie energia kinetyczna przekazywana mielnikom, co ma wpływ na siłę uderzeń typu mielnik – produkt, produkt – produkt oraz mielnik – mielnik (w czego wyniku dochodzi do wycierania mielników, co w konsekwencji może prowadzić do utraty efektywności procesu i wzrostu zapotrzebowania na energię). Znajomość parametrów wpływających na proces mielenia na etapie doboru odpowiedniego urządzenia pozwala na optymalizację procesu pod względem kosztów produkcji oraz zużycia części zamiennych w urządzeniu. Często też zmiana pewnych parametrów w ciągu produkcyjnym pozwala na polepszenie jakości produktu i mniejsze zużycie energii. Dobór parametrów powinien uwzględniać charakterystykę i właściwości produktu takie jak: lepkość, zawartość części stałych, początkowe rozdrobnienie, rodzaj cieczy, ograniczenia co do maksymalnej temperatury procesu. [Heim, 1992, 2011]

4. Problem badawczy

4.1 Sformułowanie problemu badawczego

Produkcja środków ochrony roślin w Polsce rozwija się coraz dynamiczniej. Rozwój tej branży związany jest z dużymi tradycjami w produkcji roślinnej i doświadczeniem zdobytym przez producentów, nabywców i konsumentów w ostatnim półwieczu. Upowszechnienie postępu technologicznego – technicznego w produkcji pestycydów przyczyniło się do wzrostu konkurencyjności polskich produktów na tle sprowadzanych z pozostałych krajów Unii Europejskiej. Na rozwój produkcji środków ochrony roślin w Polsce wpłynęła również wysoka koniunktura objawiająca się wzrostem popytu na rynku krajowym jak i zagranicznym. Budowa krajowego przemysłu nowoczesnych ŚOR na podstawie własnych badań i technologii szybko nadążała za postępowaniem światowym, stąd dynamiczny rozwój przedsiębiorstw produkujących pestycydy.

Aktualnie stosowane w uprawach rolniczych pestycydy zawierają mniej groźne dla zdrowia ludzi i zwierząt substancje aktywne. Postęp w zakresie produkcji chemicznych środków ochrony roślin sprawił, że stosowane obecnie pestycydy nie stwarzają istotnych zagrożeń związanych z zagospodarowaniem odpadów. Postęp w zakresie chemicznych środków ochrony roślin jako produktów rynkowych dotyczy nie tylko właściwości chemicznych zawartych w nich substancji aktywnych, ale także poprawy bezpieczeństwa stosowania danego środka. Na rynek środków produkcji rolnej wprowadzane są chemiczne środki ochrony roślin, które charakteryzują się podwyższonym bezpieczeństwem i wygodą użytkowania. Na rynku obserwuje się znaczne zmiany w oferowanym asortymencie. Wycofywane z produkcji i sprzedaży są preparaty starszej generacji (bardziej niebezpieczne) i zastępowane przez środki bardziej nowoczesne. Nie bez znaczenia w tym względzie są bardziej restrykcyjne przepisy prawne, które nakładają na producentów pestycydów obowiązek wykonywania i przedstawiania szeregu badań w celu rejestracji danego środka. Ujednolicone na obszarze Unii Europejskiej zasady rejestracji środków ochrony roślin wykorzystują najnowszą wiedzę z zakresu toksykologii i oceny ryzyka. Te aspekty powodują, że producenci muszą ciągle doskonalić swój warsztat produkcyjny oparty na nauce. To przekłada się na poszukiwanie nowych rozwiązań w produkcji formułacji pestycydów.

W związku z tym, istnieje szereg problemów o charakterze naukowym do rozwiązania w tej branży. Ponieważ, świadomość rolników i konsumentów żywności jest dziś bardzo duża, ważna jest jakość rozumiana jako bezpieczeństwo z jednoczesnym zachowaniem wymogów

i norm stawianych przez Dyrektywy Unijne. Dla producenta pestycydów ważna jest również technologia wytwarzania formulacji oraz zastosowanie nowoczesnych urządzeń, które pozwalają na obniżenie kosztów produkcji, czasochłonności produkcji, a jednocześnie zapewniają jakość wytwarzanym produktom. Należy, zatem podkreślić, że zastosowanie do produkcji formulacji młyna perełkowego, poprawia jakość produktów, ze względu na budowę samego młyna jako również sposób rozdrabniania i mieszania komponentów. Młyn perełkowy jest urządzeniem zamkniętym, co ma ogromny wpływ na zanieczyszczenia z powietrza, które mogą dostać się w trakcie pracy, w przypadku młynów otwartych.

Na podstawie konkluzji wynikających z analizy stanu zagadnienia, informacji zawartych w literaturze polskiej i światowej, która jest jeszcze bardzo uboga w kontekście tego typu rozwiązań, oraz na podstawie własnych badań rozwiązaniem może być wykorzystanie młyna perełkowego do produkcji formulacji pestycydów z zachowaniem jakości oraz norm dyktowanych przez ustawodawstwo. Zastosowanie młyna perełkowego do produkcji formulacji pestycydów, pozwoliło na sformułowanie następujących problemów badawczych:

1. Czy zastosowanie młyna perełkowego pozwoli na uzyskanie zawiesiny o takich parametrach, które podniosą jakość produkowanych środków ochrony roślin?
2. Czy uzyskana zawiesina będzie posiadać odpowiednie parametry do produkcji środków ochrony roślin?
3. Czy zawartość substancji aktywnej formulacji uzyskanej za pomocą młyna perełkowego będzie się zmieniała w czasie magazynowania?
4. Czy uzyskana wielkość cząstek za pomocą młyna perełkowego będzie spełniała parametry formulacji SC?

4.2 Cel i zakres pracy

Celem utylitarnym pracy jest opracowanie nowej technologii produkcji zawiesin do produkcji środków ochrony roślin z wykorzystaniem młyna perełkowego. Uzyskanie surowców o jak najlepszej jakości do produkcji środków ochrony roślin oraz zbadanie zawartości substancji aktywnej w uzyskanej formulacji oraz jej zmian w czasie. Modelowanie statystyczne uzyskanych wyników dotyczących parametrów jakości zawiesiny wykorzystywanej do produkcji środków ochrony roślin.

Celem szczegółowym jest sprecyzowanie parametrów pracy młyna perełkowego do produkcji środków ochrony roślin, dzięki czemu uzyskamy produkt wysokiej jakości spełniający wymagania ustawowe.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej problemy badawcze oraz cel użyteczny zrealizowano w następujących etapach:

- Zrozumienie zjawiska i istoty problemu oraz ustalenie zakresu potrzebnych danych.
- Opracowanie nowej technologii formulacji z wykorzystaniem młyna perełkowego o odpowiednio dobranych parametrach.
- Wdrożenie nowej technologii produkcji z wykorzystaniem młyna perełkowego do zakładu produkcyjnego na terenie województwa łódzkiego.
- Ustalenie metodyk badawczych dla poszczególnych wyróżników jakości formulacji metazachloru, nikosulfuronu oraz azoksystrobiny jako substancji aktywnych
- Ustalenie wzorcowania dla badania chromatograficznego.
- Określenie wielkości cząstek substancji aktywnej nikosulfuron.
- Przeprowadzenie cykli badań dla każdego wariantu z zastosowaniem nowej technologii produkcji fungicydu i herbicydów z wykorzystaniem młyna perełkowego.
- Gromadzenie danych.
- Porównanie uzyskanych wyników wybranych parametrów jakościowych uzyskanych formulacji między sobą i określenie stabilności formulacji.
- Porównanie uzyskanych wyników wybranych parametrów jakościowych uzyskanych formulacji do wartości zawartych w przepisach dotyczących produkcji środków ochrony roślin.
- Porównanie i określenie zawartości substancji aktywnej w preparatach zawierających nikosulfuron oraz metazachlor metodą chromatografii cieczowej.
- Opracowanie statystyczne polegające na korelacji zawartości substancji aktywnej oraz pozostałych wyróżników jakości opisanych w metodyce do danych ustawowych.

5. Metodyka badań

5.1 Charakterystyka obiektu badawczego

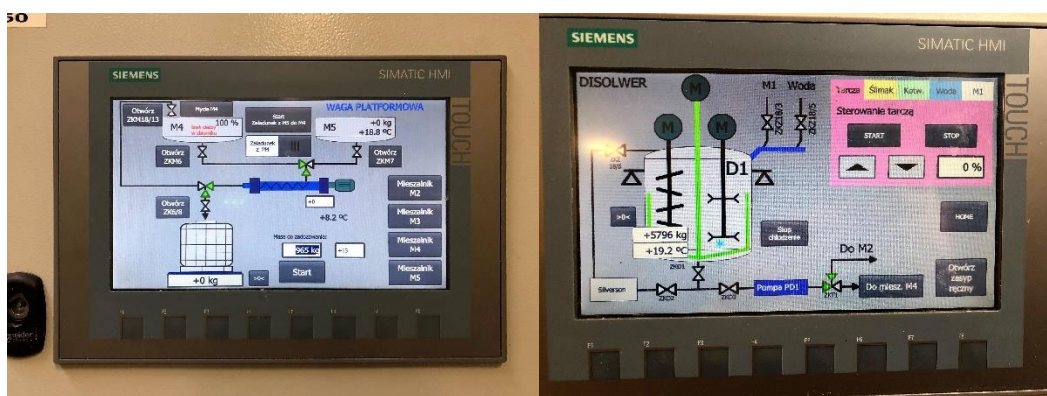
Badania prowadzone były w warunkach produkcyjnych w firmie Pestila w Studziankach w latach 2016-2018. Firma Pestila jest rodzinnym przedsiębiorstwem specjalizującym się w produkcji pestycydów, która na rynku polskim działa od 2001 roku. Głównym asortymentem są bezpieczne fungicydy, herbicydy oraz insektycydy. W ofercie firmy są następujące preparaty zawierające substancje aktywne takie jak: **acetamipryd** (Piorun 200 SL, Zeus 200 SL, Grom 200 SL), **azoksystrobin**a (Afrodyta 250 sc), **kaptan** (Biszop 80 WG, Kapelan 80 WG, Kapłan 80 WG, Pastor 80 WG, Captan 80 WG), **chlomazon** (Comodo 480 EC, Chlomazon 480 EC), **chlorsulfuron** (Chlorsulfuron 75 WG, Sulfen 75 WG), **fenoksaprop-p-etylu** (Feniks 069 EW, Fenoksaprop 069 EW), **MCPA** (MCPA 300 SL), **dikamba** (MCPA Plus 340SL), **nikosulfuron** (Nicorn 040 SC, Nikosulfuron 040 S.C.), **metazachlor** (Znachor 500 SC) oraz **chlopyralid+pikloram** (Gala 334 SL). Z tej bogatej oferty w badaniach wykorzystano trzy preparaty zawierające: azoksystrobinę, metazachlor, nikosulfuron.



Rys. 8. Hala produkcyjna w firmie Pestila [źródło: własne]

Firma dysponuje dwoma nowoczesnymi liniami produkcyjnymi do form rozpuszczalnikowych, zawieszinowych oraz linią do konfekcji. Linia do form zawieszinowych została zaprojektowana indywidualnie z uwzględnieniem młyna perełkowego i została po raz pierwszy uruchomiona w 2016 roku.

Z tą datą wiąże się również rozpoczęcie badań naukowych. Linia ta jest w pełni zautomatyzowana i sterowana z poziomu oprogramowania komputerowego oraz dotykowych paneli LCD. (rys. 9)



Rys. 9. Dotykowe panele sterowania LCD [źródło: własne]

Załadunki surowca realizowane są za pomocą wag automatycznych, a przebieg procesu kontrolowany jest komputerowo. Pozwala to utrzymać produkty o powtarzalnych parametrach jakościowych, które ściśle spełniają określone wymogi. Aby zapewnić jak najlepsze standardy produkcji, system produkcyjny został wyposażony w nowoczesny dissolver współpracujący z przepływowym młynem. Dzięki temu rozwiązaniu następuje szybkie zwilżanie ciała stałego używanego w procesie formułacji produktu gotowego oraz jego efektywny premilling. Młyny perełkowe zainstalowane w linii produkcyjnej pozwalają na otrzymanie zawieszin o żądanym rozdrobieniu oraz pozwalają na pracę z dużą wydajnością, która dorównuje światowym standardom produkcji. Cała linia jest zhermetyzowana, dzięki czemu szkodliwe pyły i opary nie są uwalniane do otoczenia, co podnosi komfort pracy operatorów. Dla linii został specjalnie opracowany system mycia i czyszczenia poszczególnych elementów, co daje pewność, że kolejny produkt formułowany przy użyciu tych samych maszyn będzie wolny od zanieczyszczeń krzyżowych. Dodatkowo w firmie zlokalizowane jest laboratorium chemiczne posiadające system jakości DPL (Dobra Praktyka Laboratoryjna), w którym zostały przeprowadzone wszystkie badania. (rys. 10)



Rys. 10. Widok laboratorium analiz chemicznych [źródło: własne]

W procesie badawczym używane były młyny perełkowe pracujący w systemie ciągłym na hali produkcyjnej oraz laboratoryjny młyn perełkowy zlokalizowany w laboratorium analiz chemicznych. (rys.11)



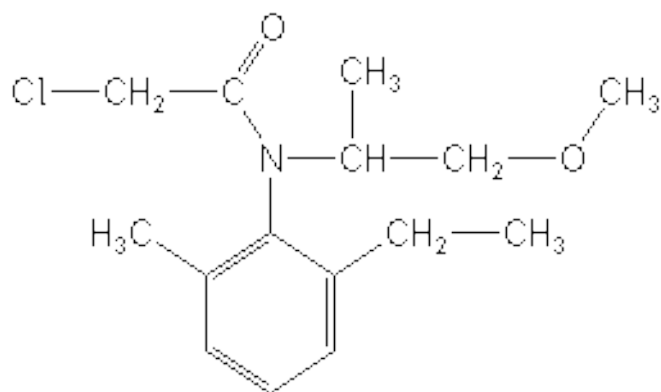
Rys. 11. Młyn perełkowy laboratoryjny [źródło: własne]

Do badań wykorzystano młyn perłkowy z komorą o pojemności 0,6 l wypełniony mielnikami o parametrach:

- Kulki z cyrkonu 0,8-1,0 mm,
- Skład chemiczny: ZrO_2 - 83%; CeO_2 - 17%
- Gęstość: 6,2 kg / l
- Gęstość nasypowa: 3,9 kg / l
- Twardość na skali Mohsa: 9

Do badań wykorzystano następujące substancje aktywne z grupy pestycydów: metazachlor, nikosulfuron (herbicydy) oraz azoksystostrobinę (fungicyd). Preparaty na bazie tych substancji dostępne są na rynku w obrocie handlowym.

Metazachlor - substancja z grupy chloroacetoanilidów, wykorzystywana do produkcji herbicydów stosowanych głównie do zwalczania niepożądanego chwastostwo w uprawie rzepaku. Substancja ta znana jest od lat 80 XX wieku. Metazachlor działa jako inhibitor niektórych enzymów roślinnych, niezbędnych do rozwoju siewek. Uszkodzenia obejmują układ korzeniowy i części nadziemne roślin.

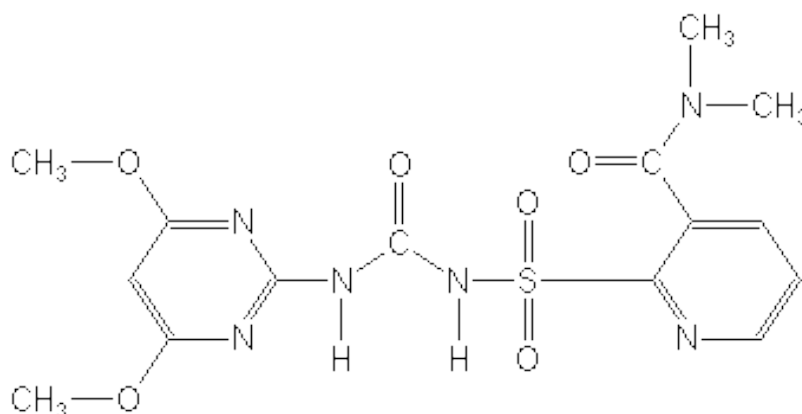


Rys. 12. Wzór metazachloru - $C_{15}H_{22}ClNO_2$ [źródło: własne]

Do badań wykorzystano produkt handlowy o nazwie Znachor 500 SC. Jest on herbicydem używanym jesienią przy uprawie rzepaku ozimego. Środek pobierany jest poprzez korzenie kiełkujących chwastów i niszczy je przed wschodami. Działa również na chwasty po wschodach do fazy pierwszej pary liści. Substancja blokuje produkcję białek zapobiegając wzejściu roślin. Jest koncentratem w postaci stężonej zawiesiny do rozcieńczania wodą.

Zwalcza takie gatunki jednorocznych chwastów jednoliściennych i dwuliściennych, jak: fiołek polny, gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, komosa biała, maruna bezwonna, miotła zbożowa, niezapominajka polna, przytulia czepna, rumian polny, samosiewy zbóż, tasznik pospolity.

Nikosulfuron - związek chemiczny wykorzystywany do produkcji herbicydów, zarejestrowany po raz pierwszy w roku 1990 w USA. Na obszarze Polski dopuszczony do stosowania w 1999. Substancja z grupy sulfonilomoczników. Nikosulfuron jest herbicydem o działaniu systemicznym. Pobierany jest głównie przez liście i szybko przemieszczany w roślinie, hamując jej wzrost i rozwój. Zaburza powstanie białek, poprzez zablokowanie syntezy aminokwasów leucyny, izoleucyny i waliny. Wzrost chwastów zostaje zahamowany wkrótce po zastosowaniu środka, po czym następuje stopniowe przebarwianie się roślin. Chwasty zamierają po 20-25 dniach od zabiegu.



Rys. 13. Wzór nikosulfuronu - C₁₅H₁₈N₆O₆S [źródło: własne]

Do badań wykorzystano produkty handlowe o nazwach Nicorn 040 SC, Nicosulfuron 040 SC, Maksymus 040 SC. Są to preparaty w postaci koncentratów stężonej zawiesiny do rozcieńczania wodą o działaniu chwastobójczym, stosowanym nalistnie, przeznaczonym do powszechnego zwalczania chwastnicy jednostronnej oraz niektórych chwastów dwuliściennych w uprawie kukurydzy. Środki przeznaczone są do stosowania przy użyciu samobieżnych lub ciągnikowych opryskiwaczy polowych. Środki działają najskuteczniej na młode, intensywnie rosnące chwasty znajdujące się w fazie 2-4 liści.

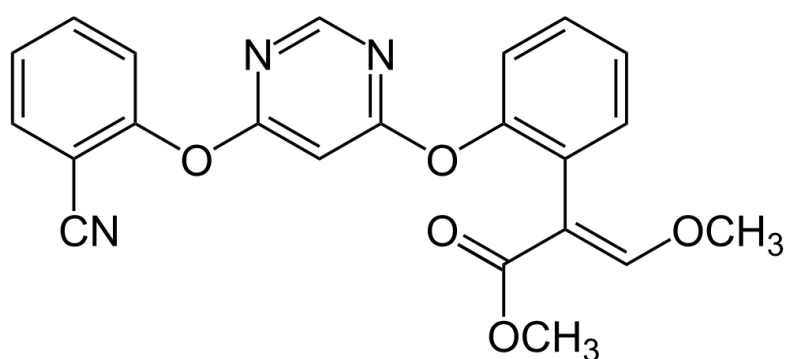
Ciepła i wilgotna pogoda przyspiesza działanie środków.

Azoksystrobina - związek z grupy strobiluryn. Jest substancją o działaniu grzybobójczym. Fungicydy strobilurynowe znane są i stosowane już od kilkunastu lat. Strobiluryny zakłócają procesy energetyczne w wyniku wywołania zaburzeń

w mitochondrialnym transporcie elektronów. Substancje aktywne z tej grupy działają zapobiegawczo i interwencyjnie. Azoksystrobina stosowana w uprawach: pszenica ozima, jęczmień ozimy, jęczmień jary, rzepak ozimy, kukurydza, pomidor pod osłoną ziemniak, szparagi, fasola, kalafior, brokuł i wielu innych. Używany najczęściej do walki z chorobami grzybowymi zbóż, mączniak prawdziwy, szara pleśń, zgnilizna twardzikowa, alternarioza, rizoktonioza, i inne.

Do badań wykorzystano produkt handlowy o nazwie Afrodyta 250 SC. Jest to fungicyd w postaci koncentratu stężonej zawiesiny, stosowanym do zwalczania grzybów w uprawach pszenicy ozimej. Służy on do zwalczania takich chorób grzybowych jak: mączniak prawdziwy zbóż i traw, septorioza paskowana liści pszenicy, brunatna plamistość liści.

Charakteryzuje się działaniem wgłębnym i układowym, do stosowania zapobiegawczego i interwencyjnego.



Rys. 14. Wzór azoksystrobiny - C₂₂H₁₇N₃O₅ [źródło: własne]

5.1 Metody, narzędzia, techniki badań

Badania prowadzone były w firmie Pestila w Studziankach w latach 2016-2018. Do badań użyto formułacji zawierających następujące substancje aktywne: metazachlor, nikosulfuron oraz azoksystrobinę.

Dla formułacji zawierających substancję aktywną metazachlor przeprowadzono 25 serii badań w trzech powtórzeniach. Wykonano następujące oznaczenia jakościowe: wygląd zewnętrzny, zawartość metazachloru [g/l], gęstość w 20°C [g/ml], pH.

Dla formułacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron przeprowadzono 24 serii badań w 3 powtórzeniach. Wykonano następujące oznaczenia jakościowe: wygląd zewnętrzny, zawartość nikosulfuronu [g/l], gęstość w 20°C [g/ml], pH. Dla preparatów: Nicorn 040 SC, Nikosulfuron 040 SC, Maksymius 040 SC przeprowadzono badania porównawcze. Dodatkowo dla preparatu Nikosulfuron 040 SC wykonano granulację w 24 próbach.

Dla formułacji zawierającej substancję azoksystrobinę przeprowadzono 25 serii badań w trzech powtórzeniach. Wykonano następujące oznaczenia jakościowe: wygląd zewnętrzny, zawartość azoksystrobiny [g/l], gęstość w 20°C [g/ml], pH. Zbadano, czy wytworzona za pomocą młyna perełkowego formułacja zawierająca azoksystrobinę (Afrodyta 250 SC) będzie ulegała zmianom w czasie magazynowania pod względem zawartości substancji aktywnej. W tym celu przeprowadzono badania po roku i dwóch latach przechowywania. Przeprowadzono następujące analizy: ocena organoleptyczna, zawartość substancji aktywnej, pH bezpośrednio, pH 1 % zawiesiny, gęstości względnej, trwałości piany, pozostałość na sicie, zawieszalność, spontaniczność dyspersji, wylewność, ocena opakowania.

Wszystkie badania zostały przeprowadzone zgodnie z Dobrą Praktyką Laboratoryjną (DPL) w oparciu o międzynarodowe metody CIPAC.

Do oznaczania zawartości substancji aktywnych wykorzystano chromatografię cieczową (HPLC).



Rys. 15. Stanowisko badawcze – chromatografia cieczowa [źródło: własne]

W celu oznaczenia substancji aktywnej przygotowano roztwory wzorców tych substancji oraz roztwory badanych próbek. Jako rozpuszczalnik wykorzystano eluent który stanowił 1 % roztwór wodny H_3PO_4 : acetonitryl (ACN) 50:50. Badania przeprowadzono wykorzystując chromatograf cieczowy Agilent Technologies 1260 Infinity. (rys. 15). Zawartość substancji aktywnej w preparatach obliczono za pomocą następującego wzoru:

$$c [\%] = \frac{AT}{AS} \times \frac{MS}{MT} \times P \quad (1)$$

Gdzie:

c - zawartość substancji aktywnej w badanych preparatach [%]

AT - pole powierzchni substancji aktywnej na chromatogramie roztworu badanego

AS - pole powierzchni substancji aktywnej na chromatogramie roztworu wzorca

MS - naważka wzorca, mg

MT - naważka próby, mg

P - czystość wzorca [%]

Oznaczenie pH wykonano potencjometrycznie przy użyciu pehametru wyposażonego w elektrodę zespoloną. Pomiar pH prowadzono dla 1 % zawiesiny preparatów oraz bezpośrednio w preparatach w temperaturze 20°C.



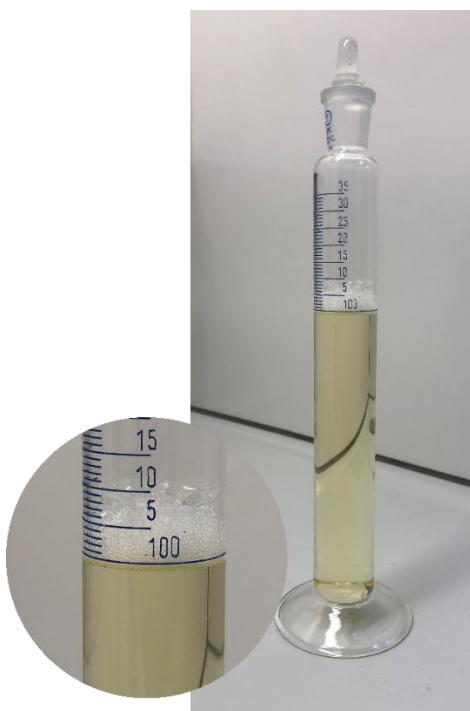
Rys. 16. Stanowisko badawcze – pH-metr [źródło: własne]

Gęstość względną oznaczono za pomocą gęstościomierza DMN 4100 M w temperaturze 20°C.



Rys. 17. Stanowisko badawcze – gęstościomierz DMN 4100 M [źródło: własne]

Do określenia trwałości piany wykorzystano podstawowe szkło laboratoryjne. Do cylindra o pojemności 250 ml stojącym na wadze technicznej dodano 180 ml Wody Standardowej CIPAC D oraz 2,5 g preparatu badanego, cylinder uzupełniono Wodą Standardową do kreski oraz zatknięto korkiem. Cylinder obracano o 180° 30 razy w ciągu 2 minut. Natychmiast po zakończeniu cylinder ustawiono na płaskiej, stabilnej powierzchni i mierzono objętość piany po 1 min.



Rys. 18. Cylinder użyty do metody pienienia [źródło: własne]

W celu oznaczenia pozostałości na sicie metodą na mokro odważono 10 g badanej próbki z dokładnością do 0,01 g i umieszczono w zlewce o pojemności 250 ml i dodano 100 ml wody. Po wymieszaniu próbki z wodą, otrzymaną zawiesinę przeniesiono ilościowo na wysuszone do stałej masy sito o rozmiarze oczka kwadratowego 75 μm . Zawartość sita przemywano strumieniem wody z szybkością 4-5 l/min. Woda była kierowana od strony zewnętrznej sita do środka. Przemycanie prowadzono do uzyskania klarownego przesączu. Następnie sito suszono w temperaturze 70°C. Po suszeniu sito przeniesiono do eksykatora i wazono z dokładnością do 0,01g. Pozostałość na sicie obliczono według wzoru:

$$x = \frac{m_1}{m} \times 100 \% \quad (2)$$

Gdzie:

x – pozostałość frakcji na sicie [%].

m – masa próbki badanej [g].

m₁ – masa pozostała po przesiewie [g]



Rys. 19. Sito używane w badaniach [źródło: własne]

W celu określenia zawieszalności oraz spontaniczności dyspersji w cylindrze o pojemności 250 ml stojącym na wadze technicznej dodano 180 ml Wody Standardowej CIPAC D oraz 1,25 g substancji badanej. Uzupełniono cylinder do kreski Wodą Standardową. Cylinder zatkano korkiem i obracano o 180° 30 razy w ciągu 2 minut. Następnie cylinder umieszczono w termostacie o temperaturze $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Po określonym czasie odessano z góry 225 ml zawiesiny. Pozostałe 25 ml przeniesiono ilościowo do kolbki i oznaczono zawartość substancji aktywnej. Zawieszalność obliczono zgodnie ze wzorem:

$$X = \frac{10}{9} \times \frac{100 \times (c-Q)}{c} = \frac{111x(c-Q)}{c} \quad (3)$$

Gdzie:

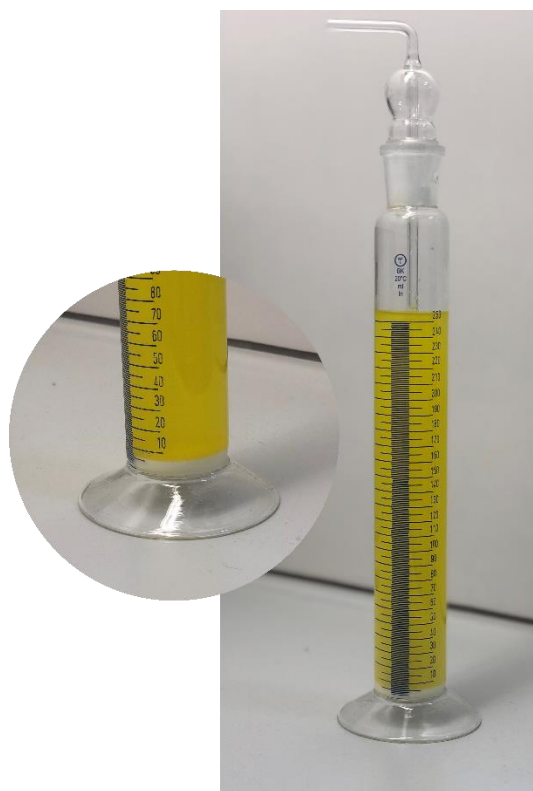
X – zawieszalność, [%],

a – procent masowy (% w/w) substancji aktywnej w próbce

b – masa próbki dodanej do cylindra [g]

c – masa składnika aktywnego w całym cylindrze = $\frac{a \times b}{100}$ [g]

Q – masa składnika aktywnego w pozostałych 25 ml [g]



Rys. 20. Cylinder używany do oznaczenia spontaniczności i zawieszalności [źródło: własne]

Spontaniczność dyspersji określono za pomocą wzoru:

$$Y = \frac{111(c-Q)}{c} \quad (4)$$

Gdzie:

Y - spontaniczność dyspersji [%]

a - procent masowy (%w/w) substancji aktywnej w próbce

w - masa próbki dodanej do cylindra [g]

c – masa składnika aktywnego w całym cylindrze = $\frac{w \times a}{100}$ [g]

Q – masa składnika aktywnego w pozostałych 25 ml [g]

Wylewności określono metodą wagową. W tym celu zważono pusty cylinder, a następnie dodano tyle zawiesiny, aby zostało co najmniej 20% wolnej przestrzeni w naczyniu. Zatkano cylinder i ponownie zważono. Następnie cylinder pozostawiono na 24 godziny. Po upływie czasu wylewano zawartość cylindra przez 60 sekund pod kątem 45° i pozostawiono cylinder na płaskiej powierzchni na kolejne 60 sekund. Cylinder ponownie zważono. Taką samą procedurę zastosowano dla określenia wypłukanych pozostałości stosując wodę destylowaną o temperaturze 20°C użytą do wypłukania pozostałego w cylindrze preparatu.

Pozostałość (R) oraz pozostałość po płukaniu (R') obliczono zgodnie ze wzorem:

$$R = \frac{(w_2 - w_0)}{(w_1 - w_0)} \times 100 \quad (5)$$

$$R' = \frac{(w_3 - w_0)}{(w_1 - w_0)} \times 100 \quad (6)$$

Gdzie:

R – pozostałość [%]

R' – pozostałość po płukaniu [%]

w 0 – waga pustego cylindra z korkiem [g]

w 1 - waga cylindra z korkiem i zawiesiną [g]

w 2 – waga cylindra z korkiem po wylaniu zawiesiny [g]

w 3 – waga cylindra z korkiem po płukaniu [g]



Rys. 21. Cylinder służący do badania wylewności [źródło: własne]

Pomiar wielkości cząstki wykonano przy użyciu analizatora laserowego firmy Mastersizer 3000. Metoda dyfrakcji laserowej (analizator laserowy) stanowi doskonałą alternatywę dla żmudnych i uciążliwych pomiarów wielkości cząstek metodą sedymentacyjną i metodą sitową. Badanie ma celu ustalenie średniej wielkości cząstek uzyskanych po mieleniu młynem perłkowym. Dla bardzo dobrej jakości preparatu minimum 50 % cząstek musi mieć wielkość poniżej $2,5 \mu\text{m}$.



Rys. 22. Analizator wielkości cząstek [źródło: własne]

6. Wyniki badań

6.1 Analiza i dyskusja wyników

W celu oceny wytworzonych formułacji za pomocą młyna perłkowego przeprowadzono:

- 24 serie badań analizujących zawartość substancji aktywnej dla pestycydów zawierających nikosulfuron.
- 22 serie badań analizujących wielkość cząstek dla preparatu Nikosulfuron 040 SC.
- 25 serii badań analizujących zawartość substancji aktywnej dla pestycydu zawierającego metazachlor
- wykonano badanie trwałości substancji aktywnej dla preparatu Afrodyta 250 SC po jednym i dwóch latach magazynowania.

Ocena jakości formułacji wytworzonej w młynie perłkowym zawierającej substancję aktywną nikosulfuron

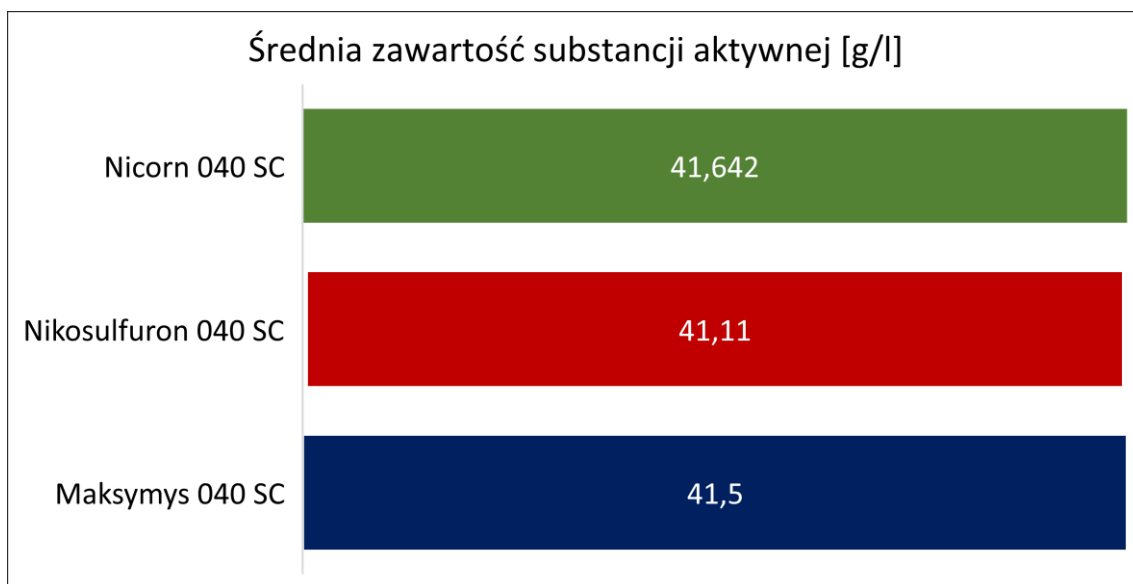
Badanie te przeprowadzono w firmie Pestila w latach 2016-2018. Dla formułacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron przeprowadzono 24 serii badań w 3 powtórzeniach. Wykonano następujące oznaczenia jakości: stężenie (zawartość substancji aktywnej), gęstość, pH. Dla formułacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron zbadano i porównano ze sobą następujące preparaty: Nicorn 040 SC, Nikosulfuron 040 SC, Maksymus 040 SC. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy dotyczące zawartości substancji aktywnej, gęstości oraz odczynu uzyskanej formułacji. (rys. 23-28). Wszystkie uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli. (tab. 1). Wyniki są średnią z trzech powtórzeń.

Tab.1. Zestawienie wyników badań preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron.

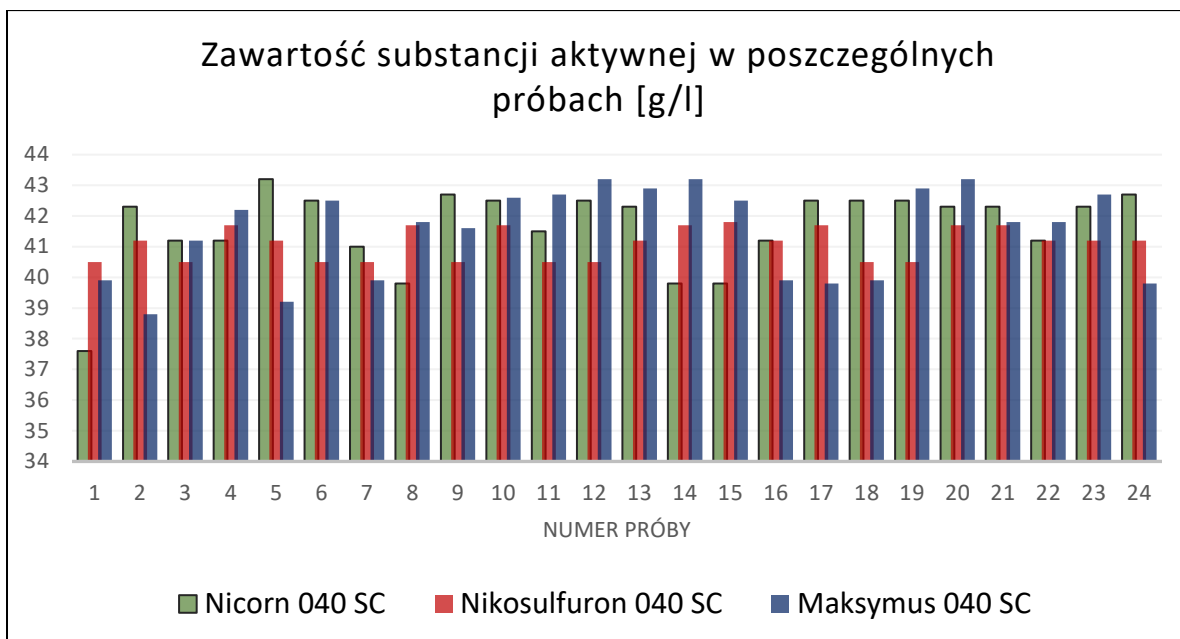
numer próby	zawartość substancji aktywnej [g/l]			pH			gęstość [g/ml]		
	Nicorn 040 SC	Nikosulfuron 040 SC	Maksymus 040 SC	Nicorn 040 SC	Nikosulfuron 040 SC	Maksymus 040 SC	Nicorn 040 SC	Nikosulfuron 040 SC	Maksymus 040 SC
1	37,6	40,5	39,9	4,9	5	4,9	0,98	0,98	0,98
2	42,3	41,2	38,8	4,8	4,9	4,8	0,98	0,98	0,98
3	41,2	40,5	41,2	4,9	5	4,9	0,98	0,98	0,98
4	41,2	41,7	42,2	4,9	4,9	4,6	0,98	0,98	0,98

5	43,2	41,2	39,2	4,9	4,8	4,6	0,98	0,98	0,98
6	42,5	40,5	42,5	4,9	5	4,9	0,98	0,98	0,98
7	41	40,5	39,9	4,9	5	4,9	0,98	0,98	0,98
8	39,8	41,7	41,8	4,9	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
9	42,7	40,5	41,6	5	5	4,8	0,98	0,98	0,98
10	42,5	41,7	42,6	4,9	4,9	4,6	0,98	0,98	0,98
11	41,5	40,5	42,7	4,9	5	5	0,98	0,98	0,98
12	42,5	40,5	43,2	4,9	5	4,9	0,98	0,98	0,98
13	42,3	41,2	42,9	4,8	4,9	4,8	0,98	0,98	0,98
14	39,8	41,7	43,2	4,8	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
15	39,8	41,8	42,5	4,9	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
16	41,2	41,2	39,9	4,9	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
17	42,5	41,7	39,8	4,9	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
18	42,5	40,5	39,9	4,9	5	4,9	0,98	0,98	0,98
19	42,5	40,5	42,9	4,9	5	4,8	0,98	0,98	0,98
20	42,3	41,7	43,2	4,8	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
21	42,3	41,7	41,8	4,8	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
22	41,2	41,2	41,8	4,9	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98
23	42,3	41,2	42,7	4,8	4,9	5	0,98	0,98	0,98
24	42,7	41,2	39,8	5	4,9	4,9	0,98	0,98	0,98

[źródło:własne]

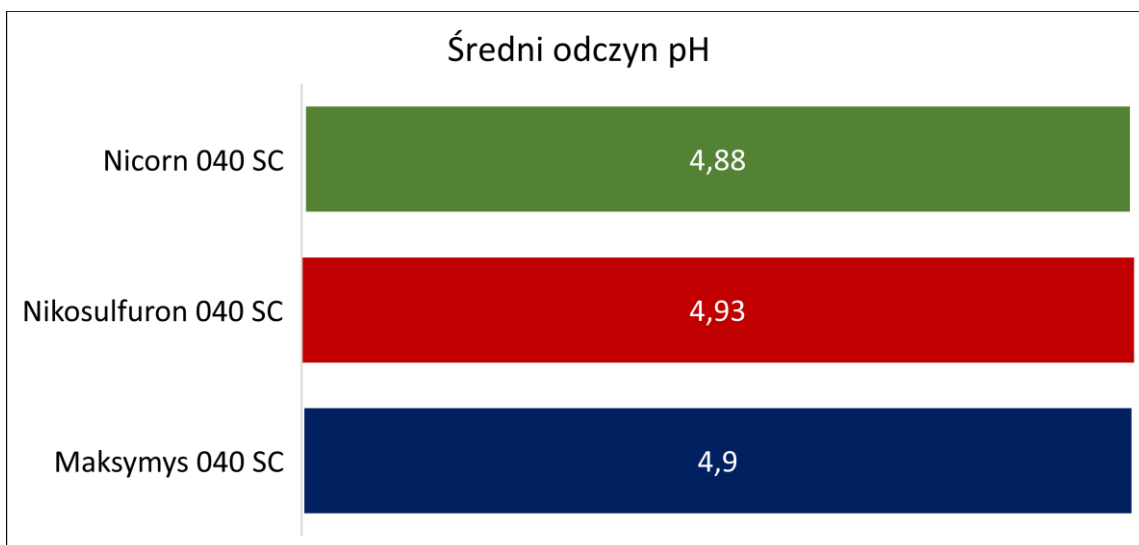


Rys. 23. Średnia zawartość substancji aktywnej w badanych preparatach Nicorn 040 SC, Nikosulfuron 040 SC, Maksymys 040 SC [g/l] [źródło: własne]

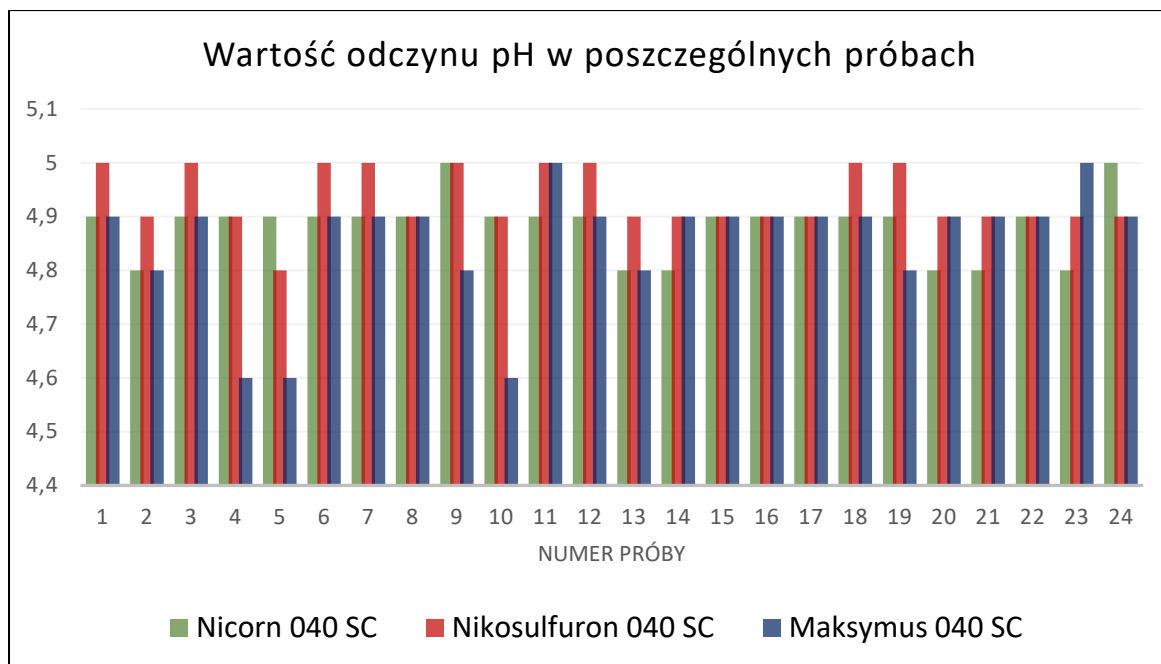


Rys. 24. Zawartość substancji aktywnej w badanych preparatach Nicorn 040 SC, Nikosulfuron 040 SC, Maksymus 040 SC [g/l] w poszczególnych próbach. [źródło: własne]

Na podstawie uzyskanych wyników empirycznych można stwierdzić, że największe stężenie substancji aktywnej pestycydie Nicorn 040 SC, której substancją aktywną jest nikosulfuron. Średnia zawartość substancji aktywnej wynosi 41,64 g/l. Dla pozostałych pestycydów zawartość substancji aktywnej jest w przedziale 41,11 – 45,1 g/l. Można zatem powiedzieć, że wszystkie badane preparaty charakteryzowały się zawartością substancji aktywnej na tym samym poziomie.

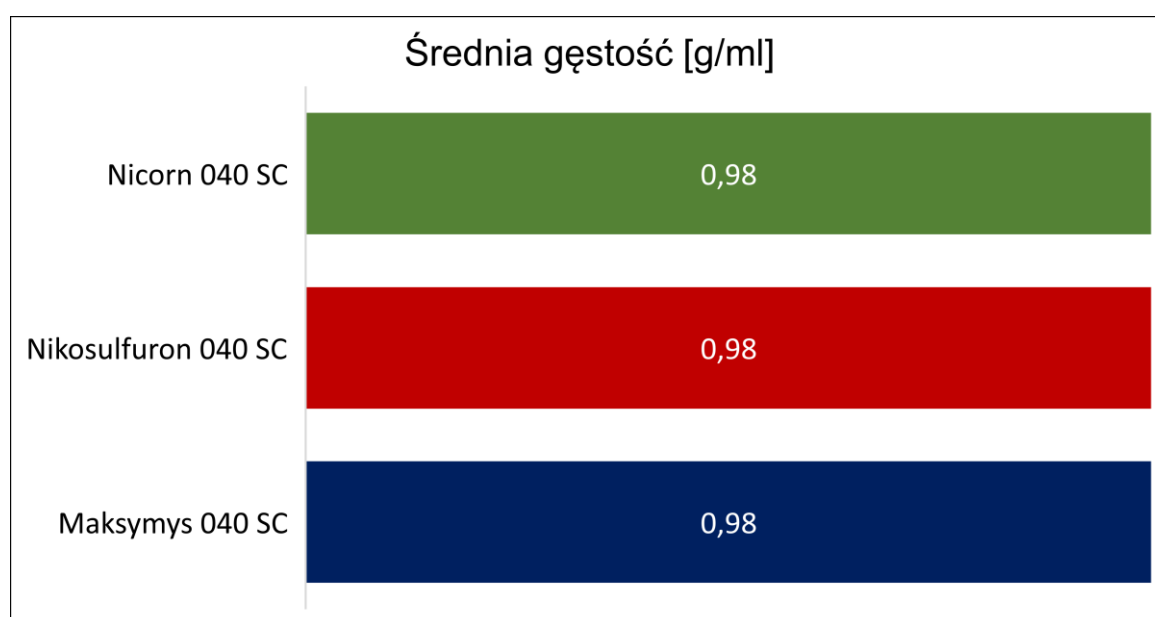


Rys. 25. Średni odczyn badanych pestycydów zawierających nikosulfuron jako substancję aktywną [źródło: własne]

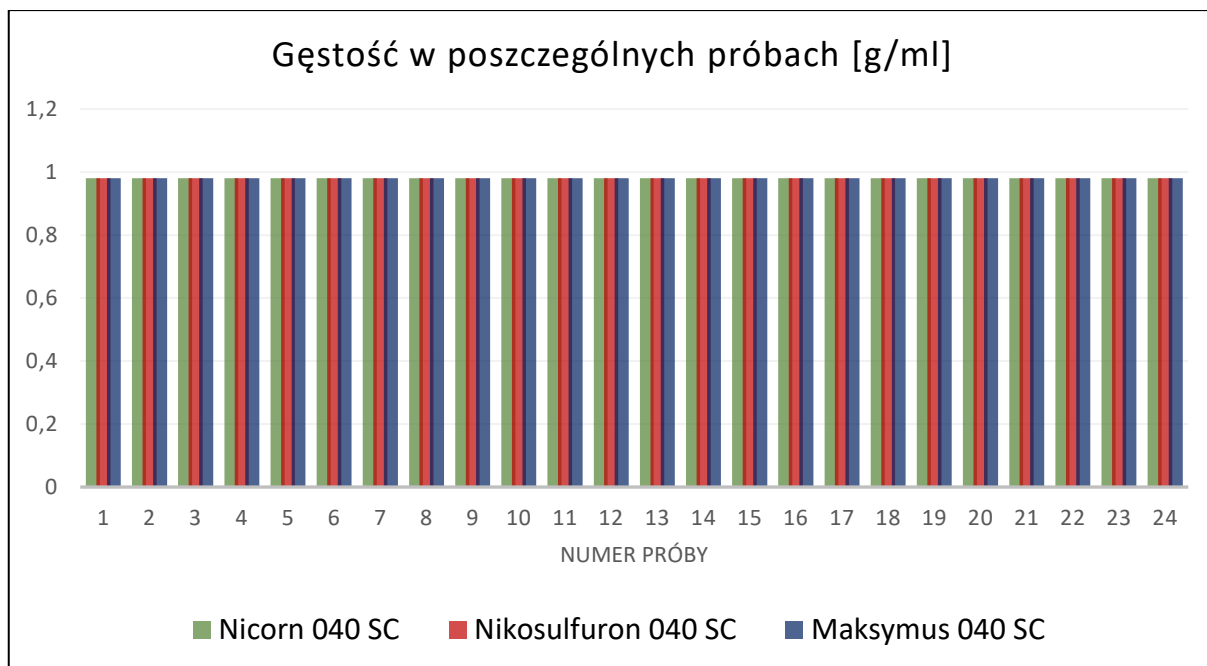


Rys. 26. Odczyn badanych pestycydów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w poszczególnych próbach. [źródło: własne]

Analizując uzyskane wyniki empiryczne można powiedzieć, że odczyn dla poszczególnych wariantów mieści się w granicach 4,88 – 4,93. Najwyższy odczyn uzyskał preparat o nazwie handlowej Nikosulfuron. Można powiedzieć, że wszystkie badane preparaty charakteryzowały się pH na tym samym poziomie.



Rys. 27. Średnia gęstość [g/ml] badanych pestycydów zawierających substancję aktywną nikosulfuron. [źródło: własne]



Rys. 28. Gęstość [g/ml] badanych pestycydów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w poszczególnych próbach. [źródło: własne]

Na podstawie uzyskanych danych empirycznych można stwierdzić, że wszystkie badane preparaty zawierające substancję aktywną nikosulfuron charakteryzowały się tą samą gęstością, która wynosiła 0,98 g/ml.

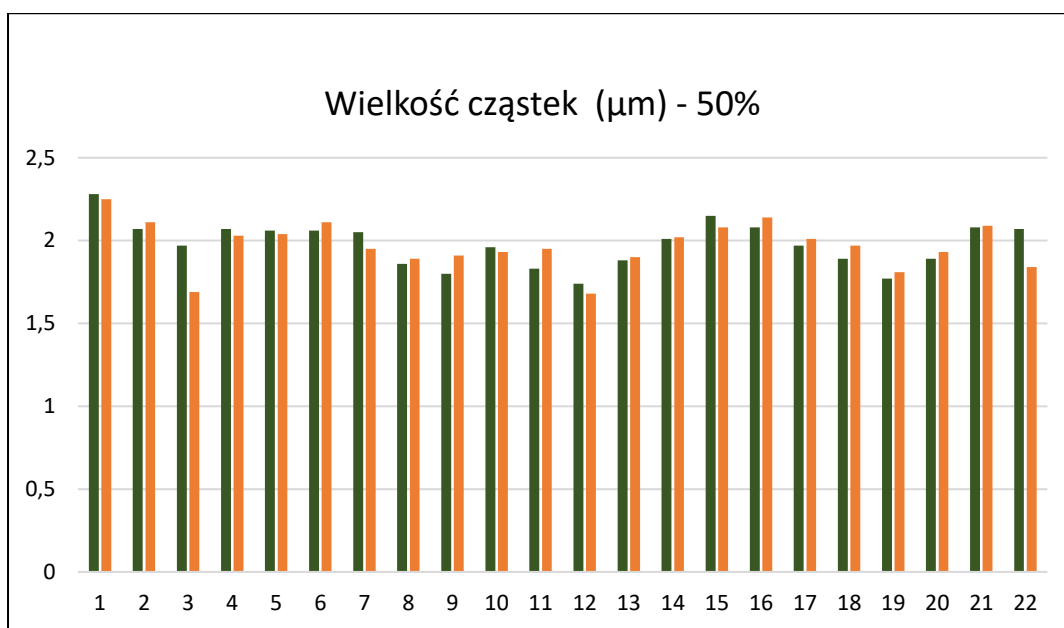
Ocena wielkości cząstek wytworzonych w młynie perelkowym zawierającej substancję aktywną nikosulfuron dla preparatu Nikosulfuron 040 SC.

Badanie to przeprowadzono w 22 próbach w 2 powtórzeniach. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykres dotyczący wielkości cząstek zawiesiny substancji aktywnej. Wszystkie uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli. (Tab. 2).

Tab.2. Zestawienie wielkości cząstek dla preparatu Nikosulfuron 040 SC.

Nikosulfuron 040 SC		
	wielkość cząstek (μm)	
Numer próby	1 pomiar	2 pomiar
1	2,25	2,28
2	2,11	2,07
3	1,69	1,97
4	2,03	2,07

5	2,04	2,06
6	2,11	2,06
7	1,95	2,05
8	1,89	1,86
9	1,91	1,8
10	1,93	1,96
11	1,95	1,83
12	1,68	1,74
13	1,9	1,88
14	2,02	2,01
15	2,08	2,15
16	2,14	2,08
17	2,01	1,97
18	1,97	1,89
19	1,81	1,77
20	1,93	1,89
21	2,09	2,08
22	1,84	2,07



Rys. 29. Wielkość cząstek .[źródło: własne]

Ocena jakości formułacji wytworzonej w młynie perłkowym zawierającej substancję aktywną metazachlor.

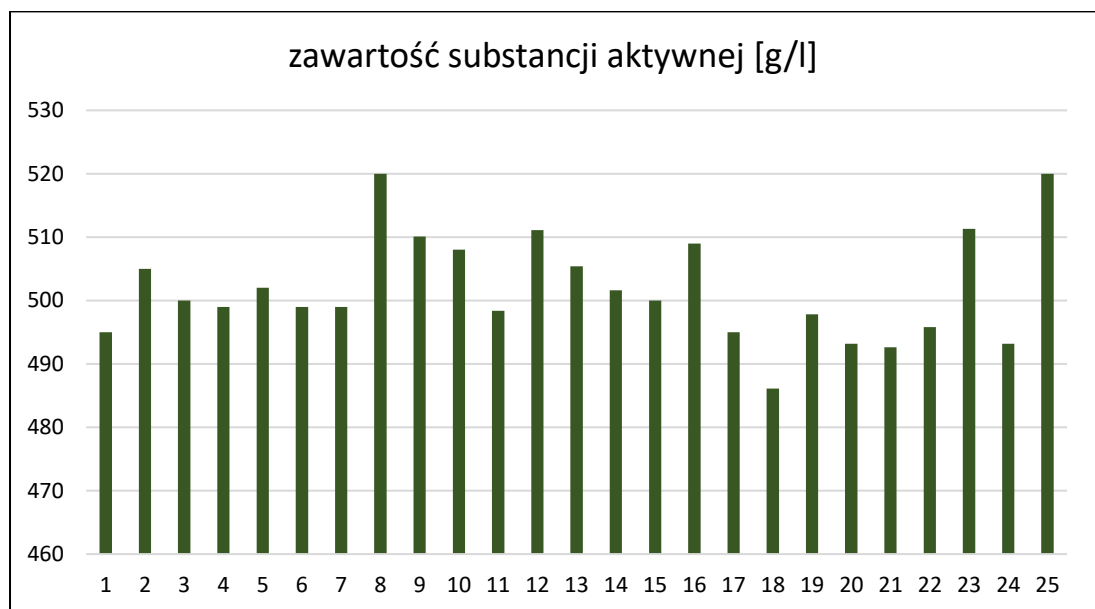
Badanie te przeprowadzono w firmie Pestila w latach 2016-2018. Dla formułacji zawierającej substancję aktywną metazachlor przeprowadzono 25 serii badań w 3 powtórzeniach. Wykonano następujące oznaczenia jakości: stężenie (zawartość substancji aktywnej), gęstość, pH. Dla formułacji zawierającej substancję aktywną zbadano preparat handlowy: Znachor 500 SC. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy dotyczące zawartości substancji aktywnej, gęstości oraz odczynu uzyskanej formułacji. (rys. 30-32). Wszystkie uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli. (Tab. 3). Wyniki są średnią z trzech powtórzeń.

Tab.3. Zestawienie wyników badań preparatu zawierającego substancję aktywną metazachlor.

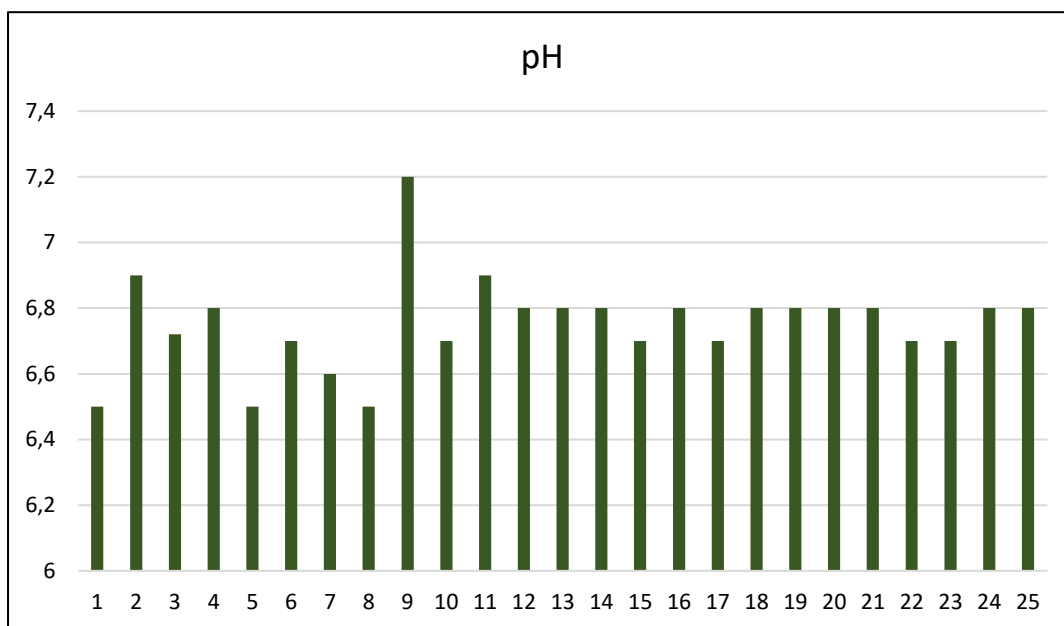
numer próby	zawartość substancji aktywnej [g/l]	pH	gęstość [g/ml]
1	495	6,5	1,13
2	505	6,9	1,13
3	500	6,72	1,13
4	499	6,8	1,13
5	502	6,5	1,13
6	499	6,7	1,14
7	499	6,6	1,14
8	520	6,5	1,14
9	510,1	7,2	1,13
10	508	6,7	1,13
11	498,4	6,9	1,13
12	511,1	6,8	1,13
13	505,4	6,8	1,13
14	501,6	6,8	1,13
15	500	6,7	1,13
16	509	6,8	1,13

17	495	6,7	1,13
18	486,1	6,8	1,13
19	497,8	6,8	1,13
20	493,2	6,8	1,13
21	492,6	6,8	1,13
22	495,8	6,7	1,13
23	511,3	6,7	1,13
24	493,2	6,8	1,13
25	520	6,8	1,13

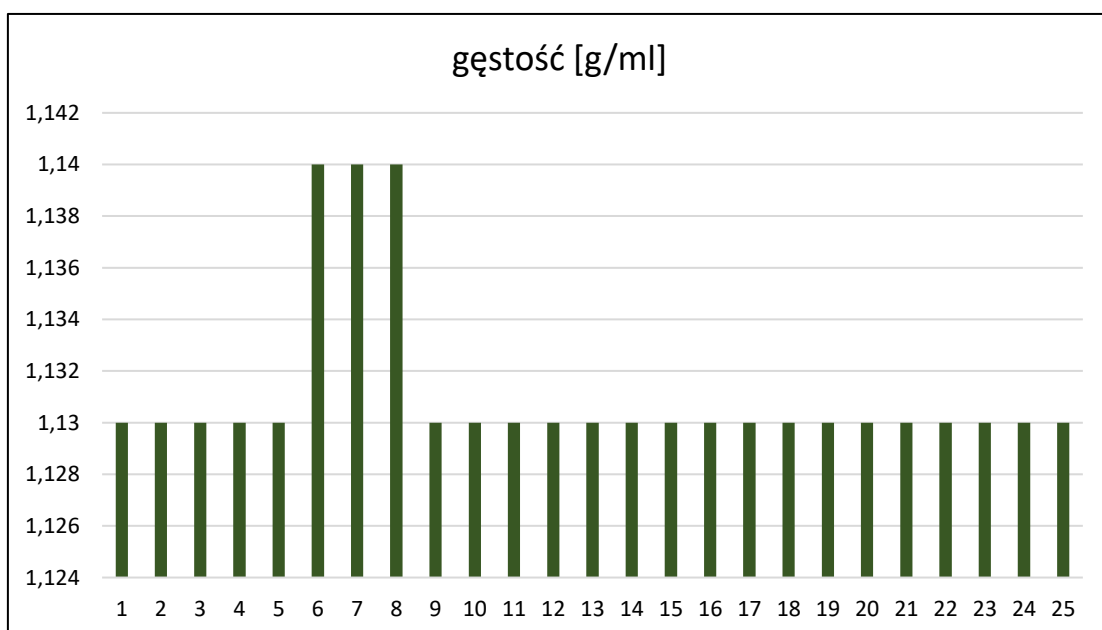
[źródło: własne]



Rys. 30. Zawartość substancji aktywnej w badanym preparacie Znachor 500 SC [g/l] w poszczególnych próbach. [źródło: własne]



Rys. 31. Odczyn badanego pestycydu zawierającego substancję aktywną metazachlor w poszczególnych próbach. [źródło: własne]

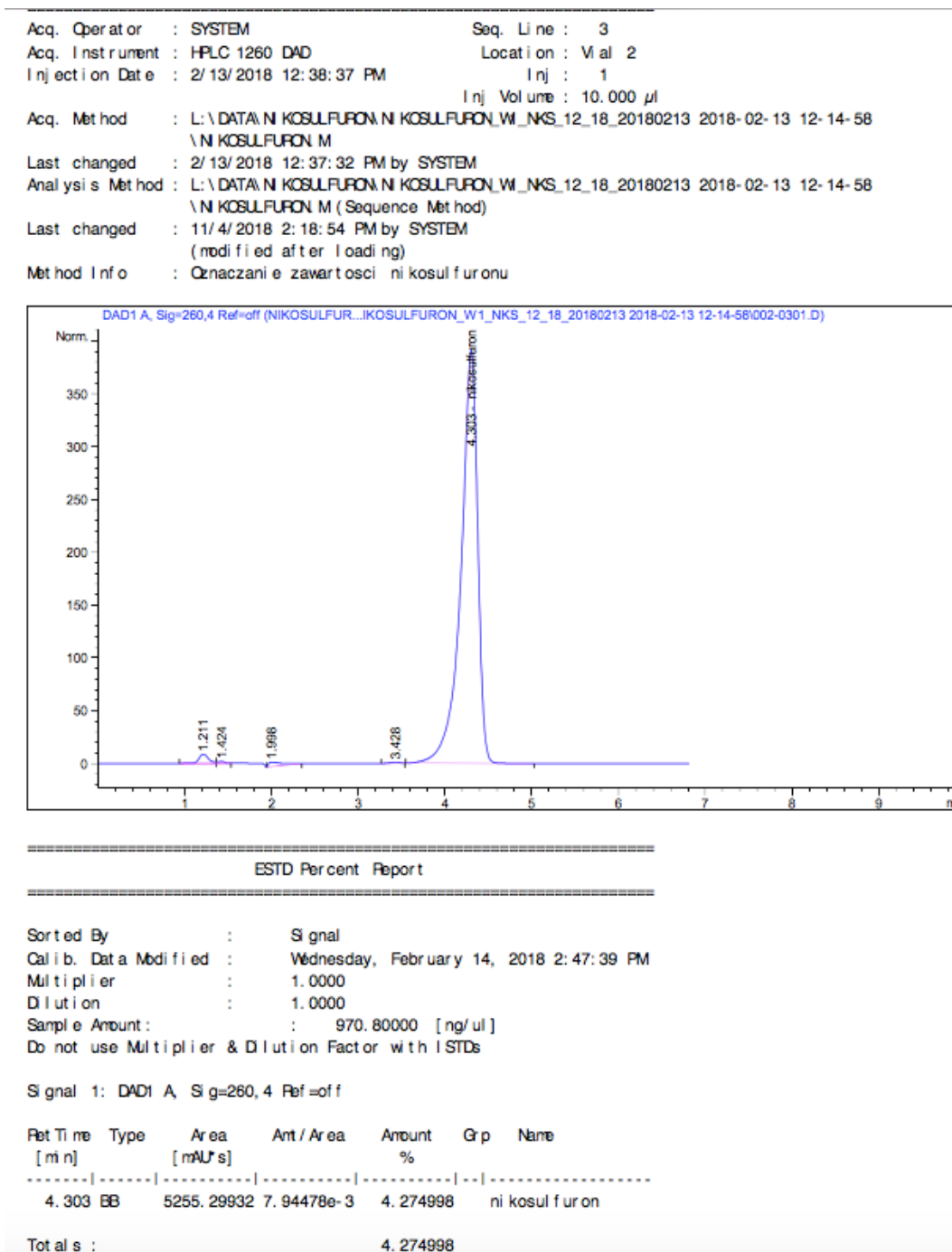


Rys. 32. Gęstość [g/ml] badanego pestycydu zawierających substancję aktywną metazachlor w poszczególnych próbach. [źródło: własne]

Analizując powyższe wyniki można stwierdzić, że preparat pod nazwa handlową Znachor 500 SC, którego substancją aktywną jest metazachlor wykazuje stabilne parametry pod względem zawartości substancji aktywnej, odczynu oraz gęstości. Wytworzona formuacja

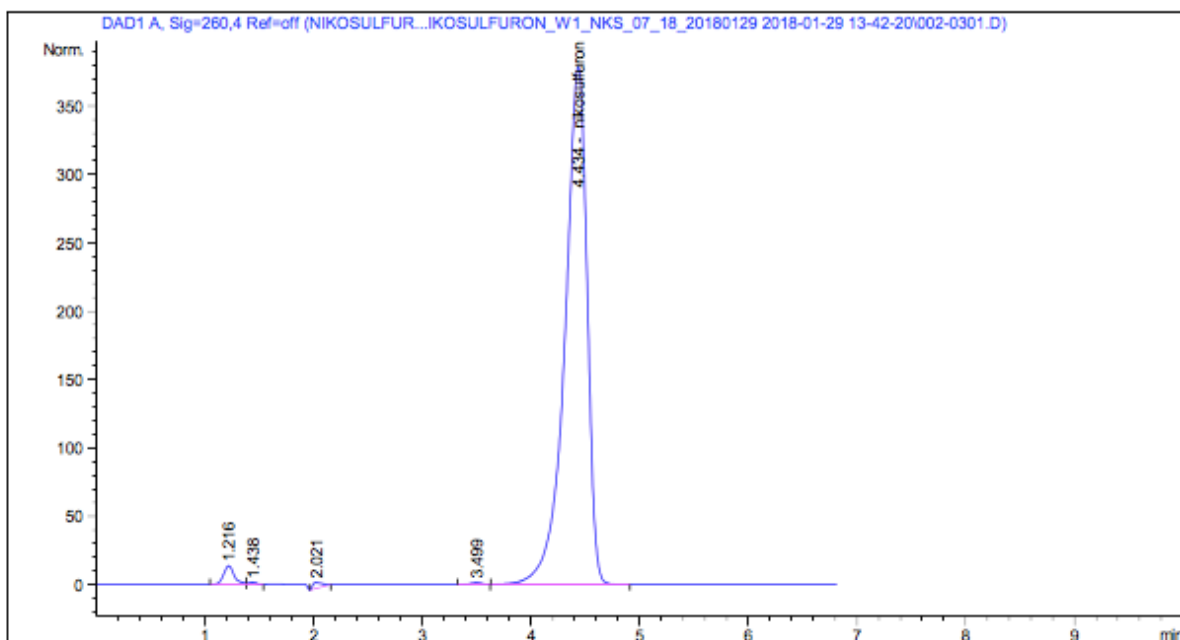
w młynie perłkowym zawiera średnio 509,1 g/l substancji aktywnej. Charakteryzuje się odczynem na poziomie pH 6,7 oraz gęstością 1,13 g/ml.

Zawartość substancji aktywnej dla wszystkich wariantów oznaczona została za pomocą chromatografii cieczowej. Poniżej na rysunkach 33-37 przedstawiono przykładowe chromatogramy z badanych preparatów.



Rys. 33. Chromatogram zawartości nikosulfuronu w preparacie Nicorn 040 SC w próbce nr 25 o zawartości substancji aktywnej 42,7 [g/l]. [źródło: własne]

Acq. Operator : SYSTEM
 Acq. Instrument : HPLC 1260 DAD
 Injection Date : 1/29/2018 2:05:59 PM
 Seq. Line : 3
 Location : Vial 2
 Inj : 1
 Inj Volume : 10.000 μ l
 Acq. Method : L:\DATA\NIKOSULFURON\NIKOSULFURON_W1_NKS_07_18_20180129 2018-01-29 13-42-20
 \NIKOSULFURON.M
 Last changed : 1/29/2018 2:04:55 PM by SYSTEM
 Analysis Method : L:\DATA\NIKOSULFURON\NIKOSULFURON_W1_NKS_07_18_20180129 2018-01-29 13-42-20
 \NIKOSULFURON.M (Sequence Method)
 Last changed : 11/4/2018 2:19:28 PM by SYSTEM
 (modified after loading)
 Method Info : Oznaczenie zawartosci nicosulfuronu



ESTD Percent Report

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Tuesday, January 30, 2018 7:49:02 AM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Sample Amount : 991.70000 [ng/ul]
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

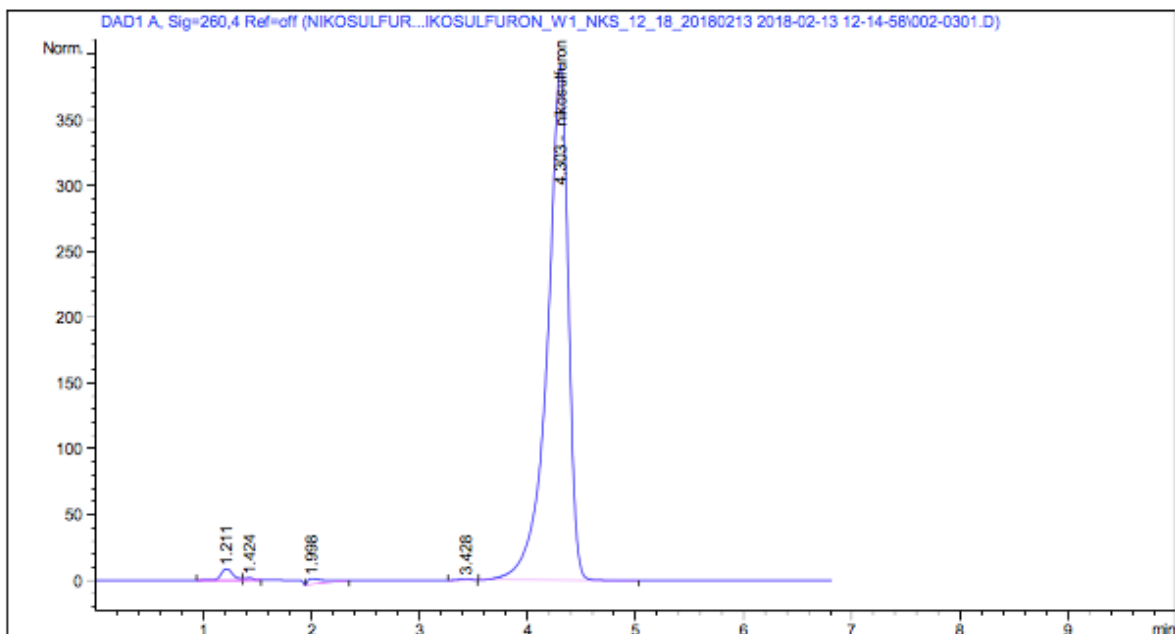
Signal 1: DAD1 A, Sig=260,4 Ref=off

Ret Time [min]	Type	Area [mAU*s]	Ant/Area	Amount %	Grp	Name
4.434	BB	5368.98340	7.77295e-3	4.182963		nicosulfuron

Totals : 4.182963

Rys. 34. Chromatogram zawartości nicosulfuronu w preparacie Nicosulfuron 040 SC w próbce nr 15 o zawartości substancji aktywnej 44,8 [g/l]. [źródło: własne]

Acq. Operator : SYSTEM Seq. Line : 3
 Acq. Instrument : HPLC 1260 DAD Location : Val 2
 Injection Date : 2/13/2018 12:38:37 PM Inj : 1
 Inj Volume : 10.000 µl
 Acq. Method : L:\DATA\NI KOSULFURON\NI KOSULFURON_W1_NKS_12_18_20180213 2018-02-13 12-14-58
 \NI KOSULFURON.M
 Last changed : 2/13/2018 12:37:32 PM by SYSTEM
 Analysis Method : L:\DATA\NI KOSULFURON\NI KOSULFURON_W1_NKS_12_18_20180213 2018-02-13 12-14-58
 \NI KOSULFURON.M (Sequence Method)
 Last changed : 11/4/2018 2:18:54 PM by SYSTEM
 (modified after loading)
 Method Info : Oznaczanie zawartosci nikosulfuronu



=====
 ESTD Percent Report
 =====

Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : Wednesday, February 14, 2018 2:47:39 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Sample Amount : 970.80000 [ng/ul]
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=260,4 Ref=off

Ret Time [min]	Type	Area [mAU*s]	Ant/Area %	Amount %	Grp	Name
4.303	BB	5255.29932	7.94478e-3	4.274998		ni kosul fur on

Totals : 4.274998

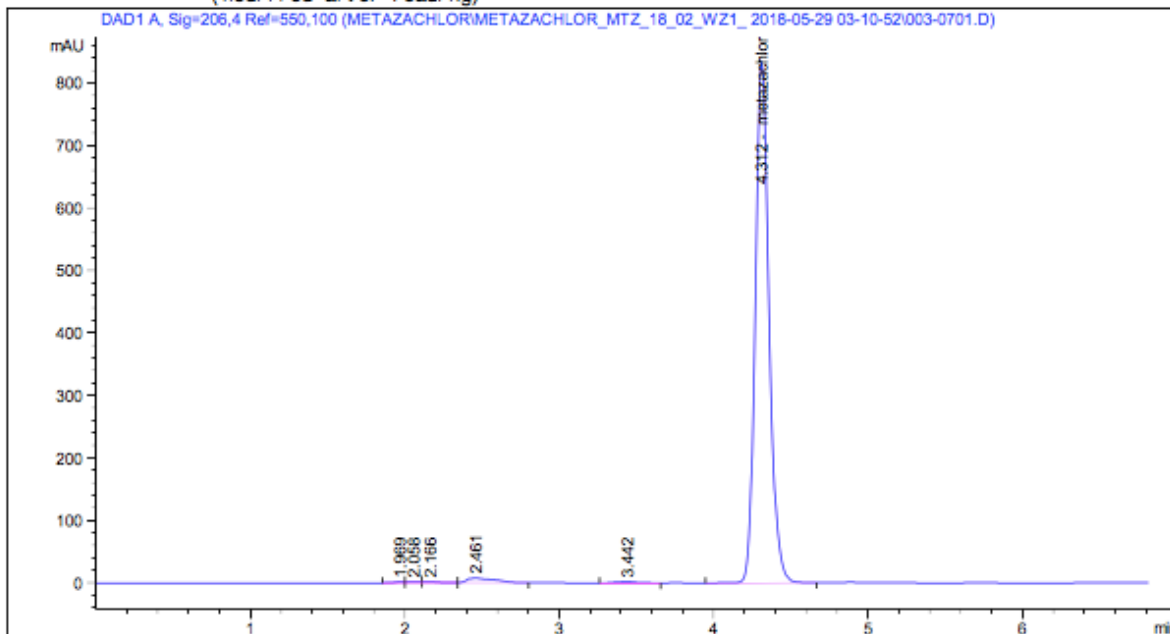
Rys. 35. Chromatogram zawartości nikosulfuronu w preparacie Maksymus 040 SC w próbce nr 11 o zawartości substancji aktywnej 42,7 [g/l]. [źródło: własne]

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :    7
Acq. Instrument : HPLC 1260 DAD                       Location  : Vial 3
Injection Date  : 5/29/2018 4:01:19 AM                 Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 5.000 µl

Acq. Method     : L:\DATA\METAZACHLOR\METAZACHLOR_MTZ_18_02_WZ1_2018-05-29 03-10-52
                  \METAZACHLOR.M
Last changed    : 5/29/2018 3:52:08 AM by SYSTEM
Analysis Method : L:\DATA\METAZACHLOR\METAZACHLOR_MTZ_18_02_WZ1_2018-05-29 03-10-52
                  \METAZACHLOR.M (Sequence Method)
Last changed    : 11/4/2018 2:42:56 PM by SYSTEM
                  (modified after loading)
=====

```



ESTD Percent Report

```

=====
Sorted By      : Signal
Calib. Data Modified : Saturday, June 02, 2018 8:19:52 PM
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Sample Amount  : 45.20000 [ng/ul]
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====

```

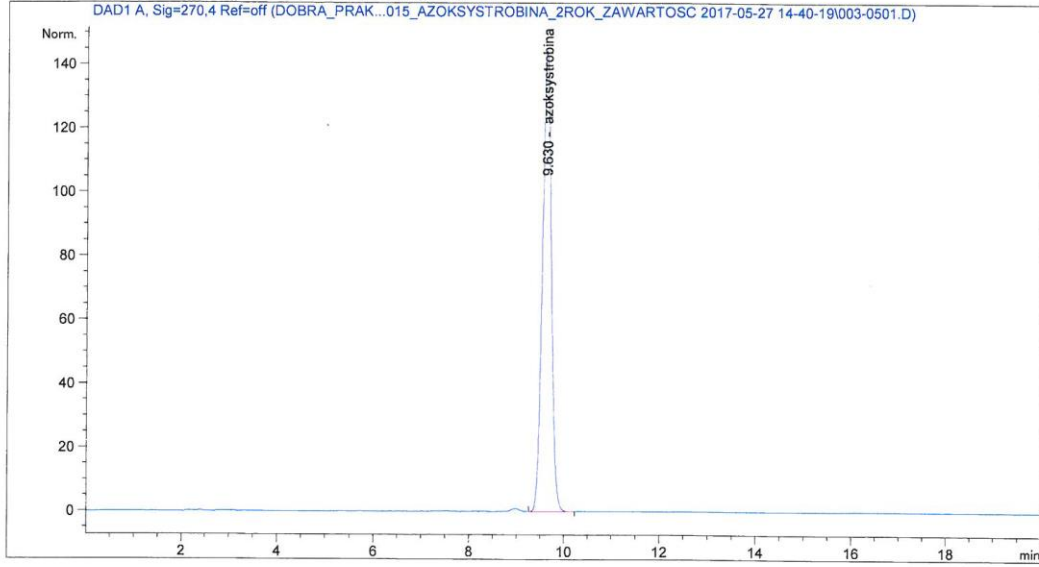
Signal 1: DAD1 A, Sig=206,4 Ref=550,100

Ret Time [min]	Type	Area [mAU*s]	Ant/Area	Amount %	Grp	Name
4.312	BB	5155.46777	4.21337e-3	47.768945		met azachlor

Rys. 36. Chromatogram zawartości metazachloru w preparacie Znachor 500 SC w próbce nr 18 o zawartości substancji aktywnej 486,1 [g/l]. [źródło: własne]

Data File L:\DATA\DO...L_2015_AZOKSYSTROBINA_2ROK_ZAWARTOSC 2017-05-27 14-40-19\003-0501.D
Sample Name: BAD02

```
=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :    5
Acq. Instrument : HPLC 1260 DAD                       Location  : Vial 3
Injection Date  : 5/27/2017 4:53:01 PM                Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method     : L:\DATA\DOBRA_PRAKTYKA_LABORATORYJNA\2_DPL_2015_AZOKSYSTROBINA_2ROK_
ZAWARTOSC 2017-05-27 14-40-19\AZOKSYSTROBINA.M
Last changed    : 5/27/2017 4:51:22 PM by SYSTEM
Analysis Method : L:\DATA\DOBRA_PRAKTYKA_LABORATORYJNA\2_DPL_2015_AZOKSYSTROBINA_2ROK_
ZAWARTOSC 2017-05-27 14-40-19\AZOKSYSTROBINA.M (Sequence Method)
Last changed    : 5/27/2017 11:29:35 PM by SYSTEM
=====
```



=====

ESTD Percent Report with Performance

=====

Calib. Data Modified : Saturday, May 27, 2017 11:29:35 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Sample Amount : 80.70000 [ng/ul]
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Signal 1: DAD1 A, Sig=270,4 Ref=off

RetTime [min]	k'	Sig	Amount %	Symm.	Width [min]	Plates	Resol ution	Name
9.630	-	1	24.159732	0.91	0.2040	12350	-	azoksystrobina

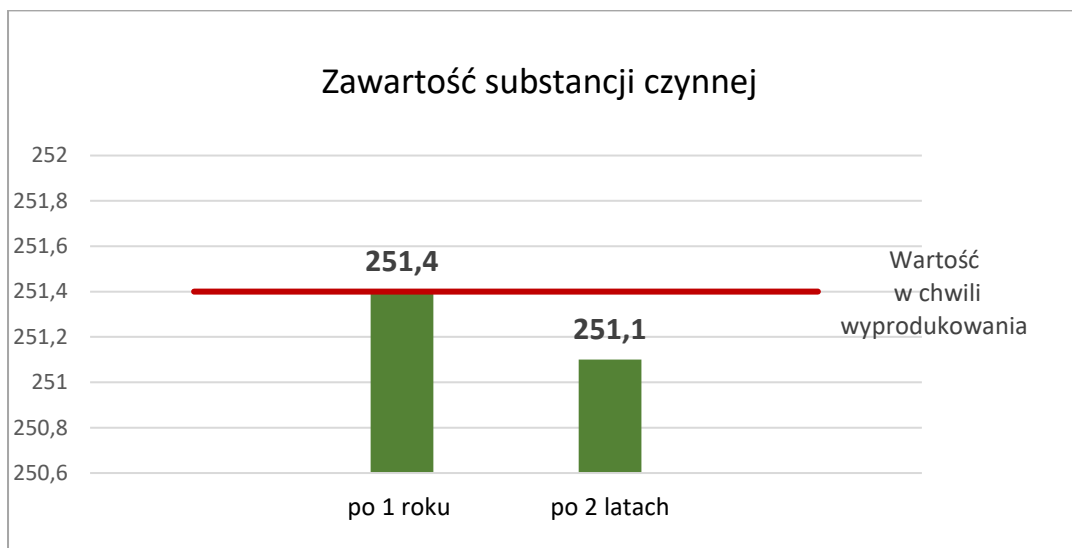
=====

*** End of Report ***

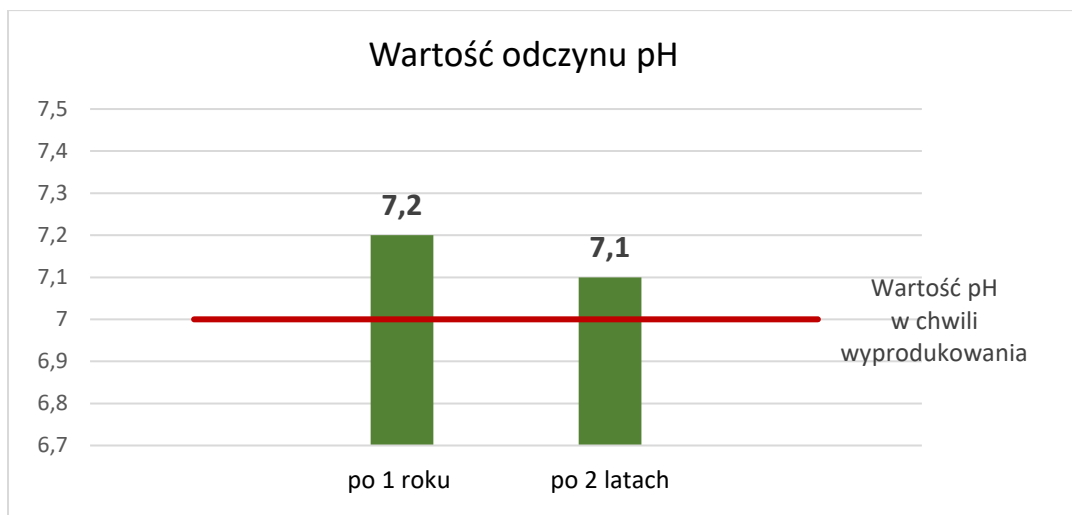
Rys. 37. Chromatogram zawartości azostrobiny w preparacie Afrodyta 250 SC w próbce 10
[źródło: własne]

Ocena jakości formulacji wytworzonej w młynie perłkowym zawierającej substancję aktywną azoksystrobina w czasie magazynowania

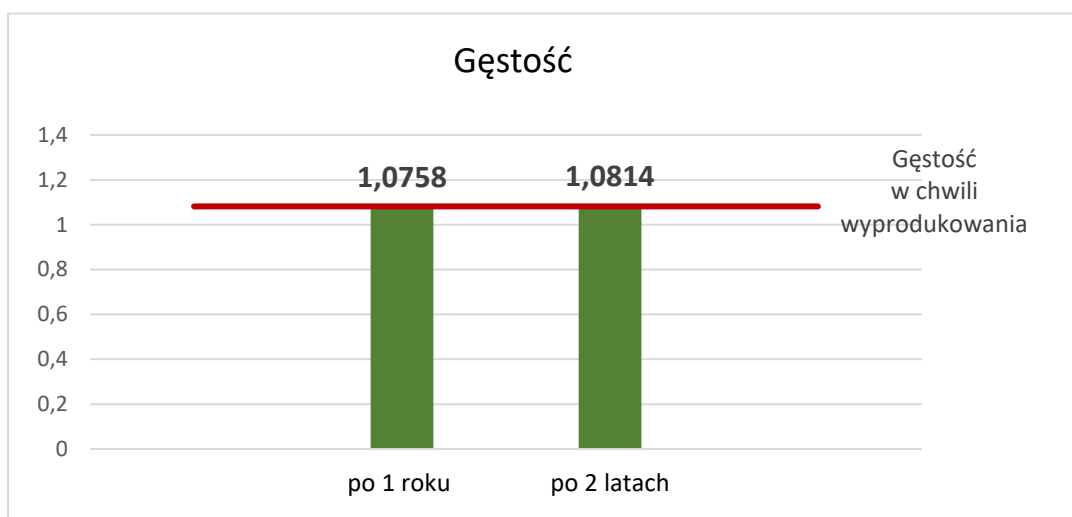
Zbadano, czy wytworzona formulacja za pomocą młyna perłkowego zawierająca azoksystrobinę będzie ulegała zmianom w czasie magazynowania pod względem zawartości substancji aktywnej. W tym celu przeprowadzono badania po roku i dwóch latach przechowywania. Przeprowadzono następujące oznaczenia: ocena organoleptyczna, zawartość substancji aktywnej, pH bezpośrednio, pH 1% zawiesiny, gęstość, trwałości piany, pozostałość na sicie metodą na mokro, zawieszalność, spontaniczność dyspersji, wylewność, ocena opakowania. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykresy 38-44.



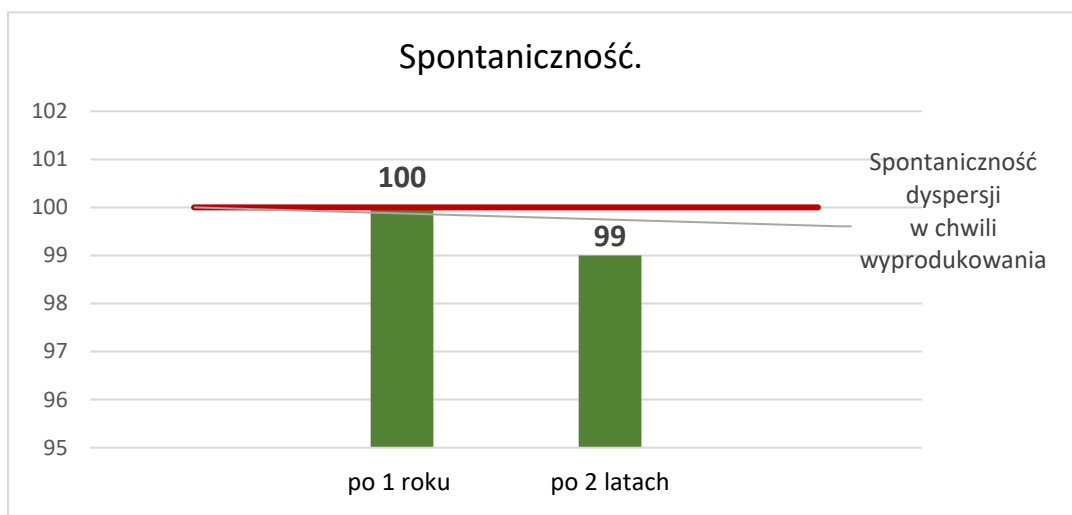
Rys. 38. Porównanie zawartości azoksystrobiny po roku i dwóch latach magazynowania [źródło: własne]



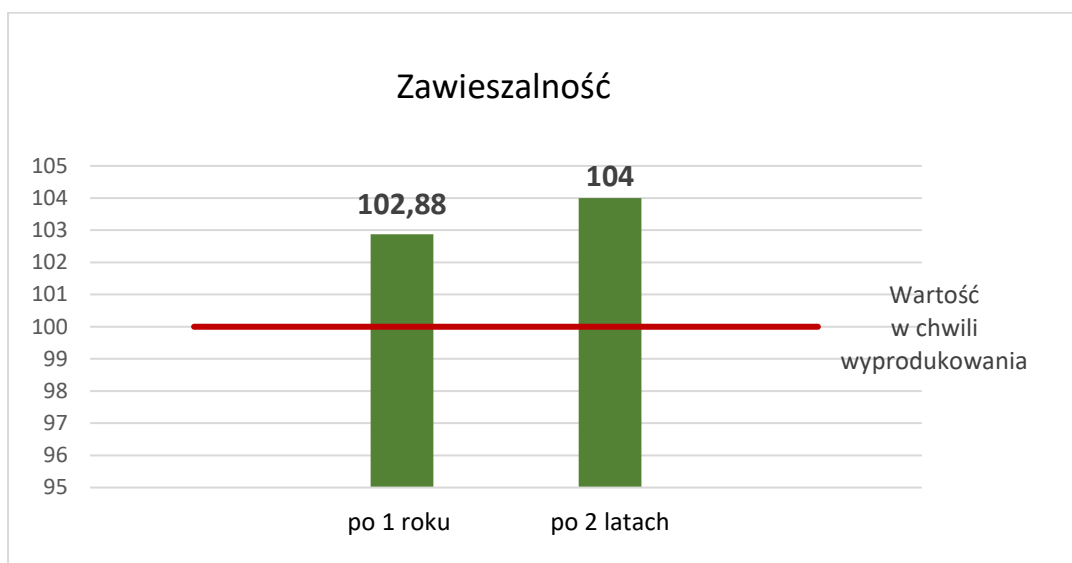
Rys. 39. Odczyn zawiesiny po roku oraz dwóch latach przechowywania w porównaniu z kontrolą [źródło własne]



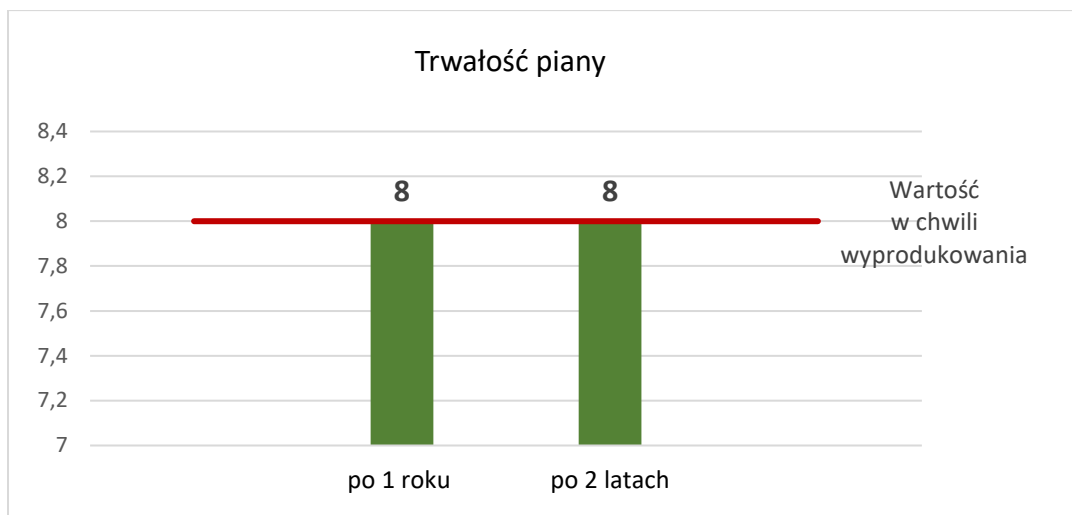
Rys. 40. Gęstość substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne]



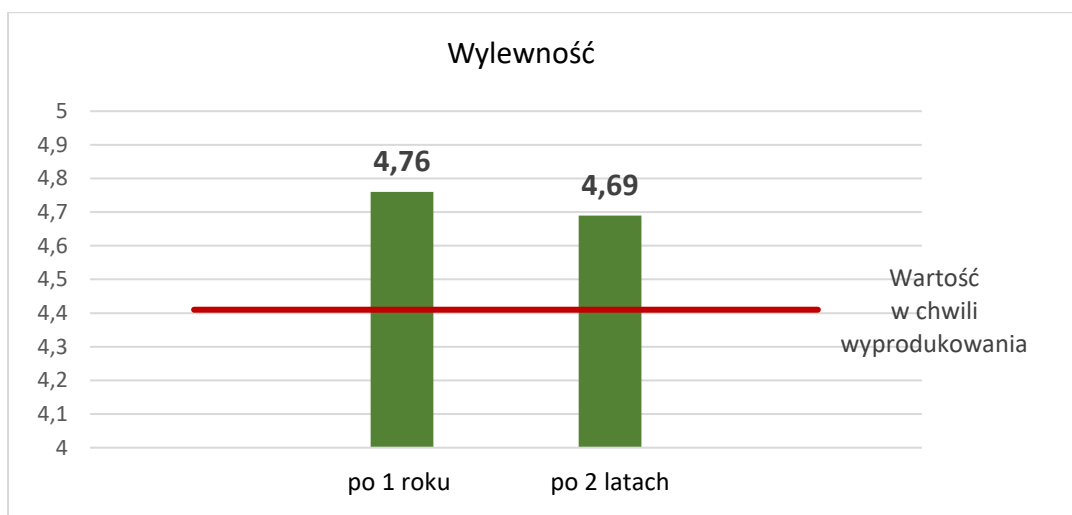
Rys. 41. Spontaniczność dyspersji substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne]



Rys. 42. Zawieszalność substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne]



Rys. 43. Trwałość piany substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne]



Rys. 44. Wylewność substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne]

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że uzyskane wyniki po roku i dwóch latach przechowywania mieszczą się w dopuszczalnych granicach. Na podstawie przedstawionych chromatogramów można stwierdzić, że nie ma interferencji pomiędzy substancją czynną a innymi składnikami próbki. Uzyskany wynik zawartości substancji czynnej w preparacie po dwóch latach przechowywania wynosi 251,1 g/l i mieści się w dopuszczalnych granicach, które wynoszą 235 – 265 g/l. Uzyskany odczyn zawiesiny po roku i dwóch latach przechowywania wynosi w zakresie pH = 6-8, co jest dopuszczalne. Po dwóch latach przechowywania gęstość preparatu wzrosła o 0,0058 g/ml, co również nie ma istotnego

wpływu na jakość substancji aktywnej zawartej w preparacie. Trwałość piany nie uległa zmianie podczas przechowywania w ciągu dwóch lat. Badanie pozostałości na sicie na mokro również nie wykazało różnic w trakcie przechowywania, ponieważ uzyskane wyniki mieściły się w granicach dopuszczalnych, które wynoszą max. 0,1%. Zawieszalność uzyskana po dwóch latach przechowywania wynosiła 99% a wartość dopuszczalna to minimum 90%. Spontaniczność jak również wylewność zawiesiny potwierdziły również brak wpływu na jakość przechowywanej substancji chemicznej w ciągu dwóch lat. Ocena opakowania w czasie magazynowania również była pozytywna, ponieważ zastosowane opakowania z tworzywa sztucznego po dwóch latach magazynowania były w bardzo dobrym stanie, nie wykazały żadnych wizualnych zmian, zachowały kształt i barwę. Różnica w wadze po dwóch latach przechowywania w 20°C wynosiła max. 0,012% masy próbki.

6.2 Analiza statystyczna

Celem potwierdzenia zasadności używania młyna perełkowego w tworzeniu formulacji, analizie poddano 3 preparaty zawierające substancję czynną nikosulfuron oraz 1 preparat zawierający metazachlor. Wykonano analizę statystyczną w oparciu o test Kruskala-Wallsa. Uzyskane statystyki opisowe przedstawiono w tabelach.

Normy badanych wskaźników dla preparatów ochrony roślin z zawartością nikosulfuronu to:

zawartość substancji czynnej	36 – 44 [g/l]
pH roztworu	4,0 – 8,0
gęstość preparatu	0,96 – 1,00 [g/ml]

Dla każdego z preparatów obliczono zestaw standardowych statystyk opisowych, które obejmowały takie cechy populacji jak średnią, wartości skrajne (minimum, maksimum), kwadryl dolny, medianę oraz kwadryl górny. Ponadto, obliczone zostały momenty rozkładu pierwszego i drugiego rzędu, tj. odchylenie standardowe i wariancja. Ze względu na brak potrzeby badania skośności rozkładu nie obliczono momentu trzeciego rzędu.

Uzyskane wyniki przedstawione zostały na wykresach 45-49 pod postacią box plot (wykres pudełkowy). Kolejnym krokiem było odniesienie uzyskanego rozkładu do odpowiednich norm dla nikosulfuronu, tj.:

zawartość substancji czynnej	36 – 44 [g/l]
pH roztworu	4,0 – 8,0
gęstość preparatu	0,96 – 1,00 [g/ml]

Tab. 4. Statystyki opisowe dla preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron.

Wielkość statystyczna	Nicorn 040 SC			Nikosulfuron 040 SC			Maksymus 040 SC		
Liczba prób	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Średnia	41,64	4,88	0,98	41,11	4,93	0,98	41,5	4,85	0,98
Mediana	42,3	4,9	0,98	41,2	4,9	0,98	41,8	4,9	0,98
Minimum	37,6	4,8	0,98	40,5	4,8	0,98	38,8	4,6	0,98
Maksimum	43,2	5	0,98	41,8	5	0,98	43,2	5	0,98
Dolny kwartyl	41,2	4,85	0,98	40,5	4,9	0,98	39,9	4,8	0,98
Górny kwartyl	42,5	4,9	0,98	41,7	5	0,98	42,7	4,9	0,98
Wariancja	1,695	0,003	0	0,275	0,003	0	2,093	0,012	0
Odchyl. Stand.	1,3	0,06	0	0,52	0,06	0	1,45	0,11	0

[źródło: własne]

Na podstawie zagregowanych wyników możemy stwierdzić, że wszystkie preparaty spełniają założone wcześniej normy. Na podstawie wielkości wariancji widać, że próby te nie wykazują się dużym zróżnicowaniem pod względem wielkości ujętych w normie. Statystyki prowadzono na poziomie ufności 95% oraz 99% przedziału dla zawartości substancji aktywnej oraz pH dla wszystkich preparatów. Przedział ten nie został obliczony dla gęstości ze względu na jednoznaczny wynik wariancji mówiący, że we wszystkich próbach nie zaobserwowano różnic w tej wielkości.

Tab. 5. Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników na podstawie wyliczonych statystyk dla pestycydów badanych zawierających substancję aktywną nikosulfuron dla poszczególnych przedziałów ufności.

Preparat	pH	pH	Zawartość substancji	Zawartość substancji
	95% próg ufności	99% próg ufności	aktywnej [g/l] 95% próg ufności	aktywnej [g/l] 99% próg ufności
Nicorn 040 SC	4,86 – 4,91	4,85 – 4,92	41,09 – 42,19	40,90 – 42,39
Nikosulfuron 040 SC	4,91 – 4,96	4,90 – 4,97	40,89 – 41,33	40,81 – 41,41
Maksymus 040 SC	4,81 – 4,90	4,79 – 4,92	40,89 – 42,11	40,67 – 42,33

[źródło: własne]

Uzyskane wyniki dla przedziałów ufności 95% i 99% pozwalają potwierdzić założenie, że użycie młyna perełkowego celem przygotowania formulacji jest zasadne i nawet przy progu ufności 99% wyniki uzyskane mieszczą się w normach.

Wyniki nie pozwalają na potwierdzenie normalności rozkładu, a zatem do analizy podobieństwa rozkładu grup należało zastosować test nieparametryczny. Ze względu na fakt, iż liczba grup jest większa od 2, a analizowane grupy są niezależne od siebie, do analizy został wybrany test Kruskala-Wallisa. Na podstawie jego wyników oszacowano podobieństwo grup preparatów w zależności od wybranej cechy.

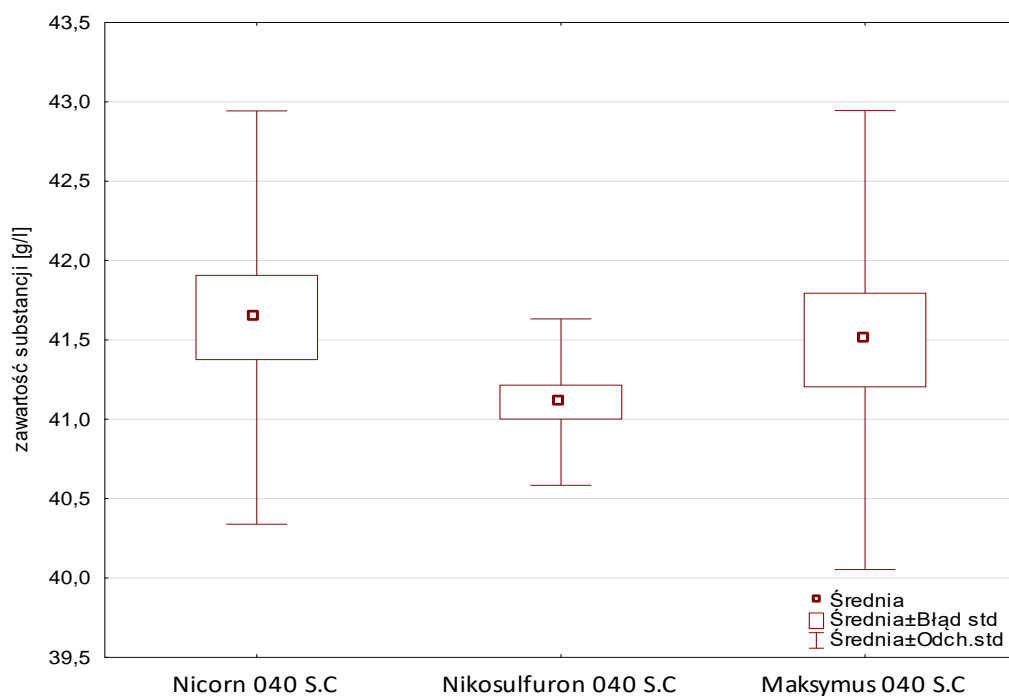
Przeprowadzona analiza w dalszym kroku pozwoliła na oszacowanie podobieństwa preparatów danej grupy względem siebie. Wszystkie z nich zawierają taką samą substancję czynną oraz taką samą deklarowaną zawartość w przeliczeniu na litr substancji. Na podstawie wcześniejszych wyników można zauważyć, że preparat o nazwie handlowej Nikosulfuron 040 SC wyróżnia się spośród innych niewielką wielkością wariancji, co przekłada się również na niewielkie zmiany wartości szacowanych przy kolejnych progach ufności. Dla każdej badanej cechy opracowano wykresy porównawcze preparatów w dwu wersjach – biorąc pod uwagę średnią, odchylenie standardowe oraz błąd standardowy, a także dla mediany, kwartyli oraz wartości minimum i maksimum.

Podobieństwo grup sprawdzono za pomocą testu statystycznego. W pierwszym etapie zbadano normalność rozkładu za pomocą testu Shapiro-Wilka dla zawartości substancji aktywnej w preparatach:

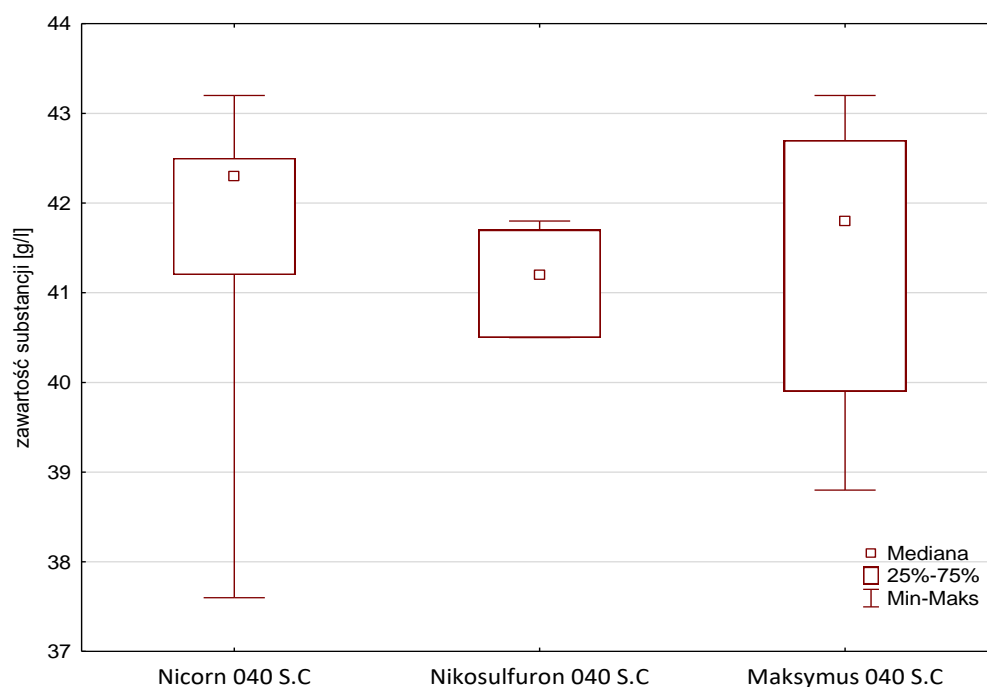
- Nicorn 040 SC (test Shapiro-Wilka $W=0,814$; $n= 24$; $p<0,05$),
- Nikosulfuron 040 SC (test Shapiro-Wilka $W=0,795$; $n= 24$; $p<0,05$),
- Maksymus 040 SC (test Shapiro-Wilka $W=0,877$; $n= 24$; $p=0,007$)

oraz dla pH:

- Nicorn 040 SC (test Shapiro-Wilka $W=0,735$; $n= 24$; $p<0,05$),
- Nikosulfuron 040 SC (test Shapiro-Wilka $W=0,727$; $n= 24$; $p<0,05$),
- Maksymus 040 SC (test Shapiro-Wilka $W=0,717$; $n= 24$; $p<0,05$)



Rys. 45. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od zawartości tej substancji i odchylenia standardowego. [źródło: własne]



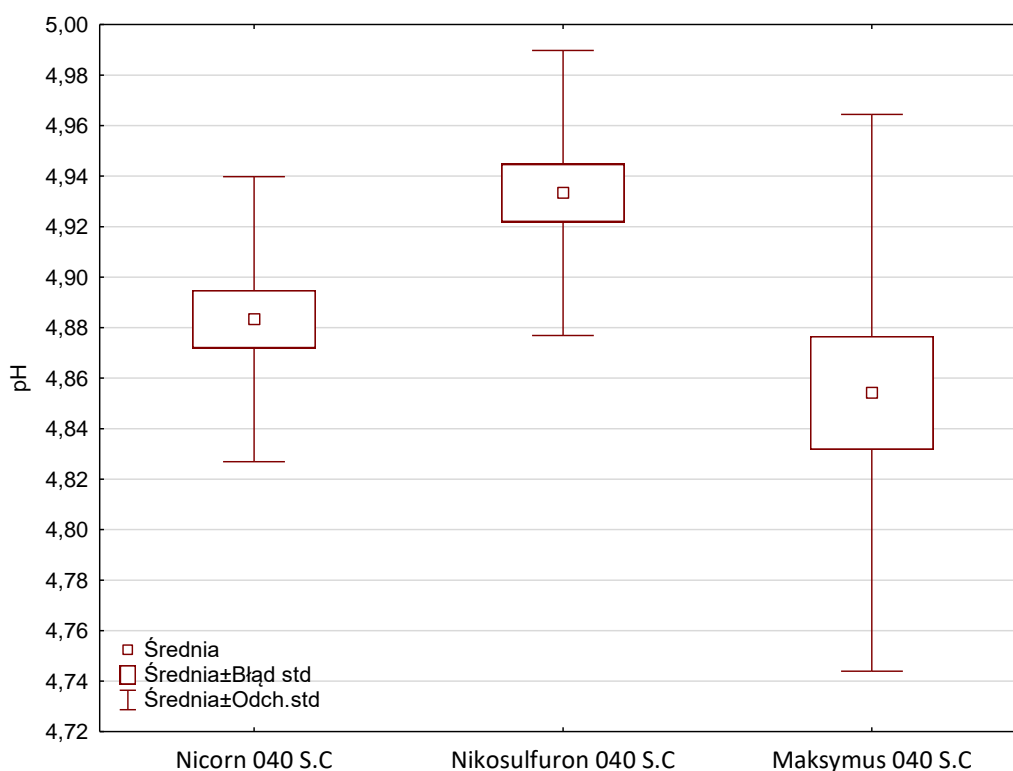
Rys. 46. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od zawartości tej substancji i mediany. [źródło: własne]

Tab. 6. Porównanie wyników dla dwóch preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron uzyskanych za pomocą testu Kruskala-Wallisa.

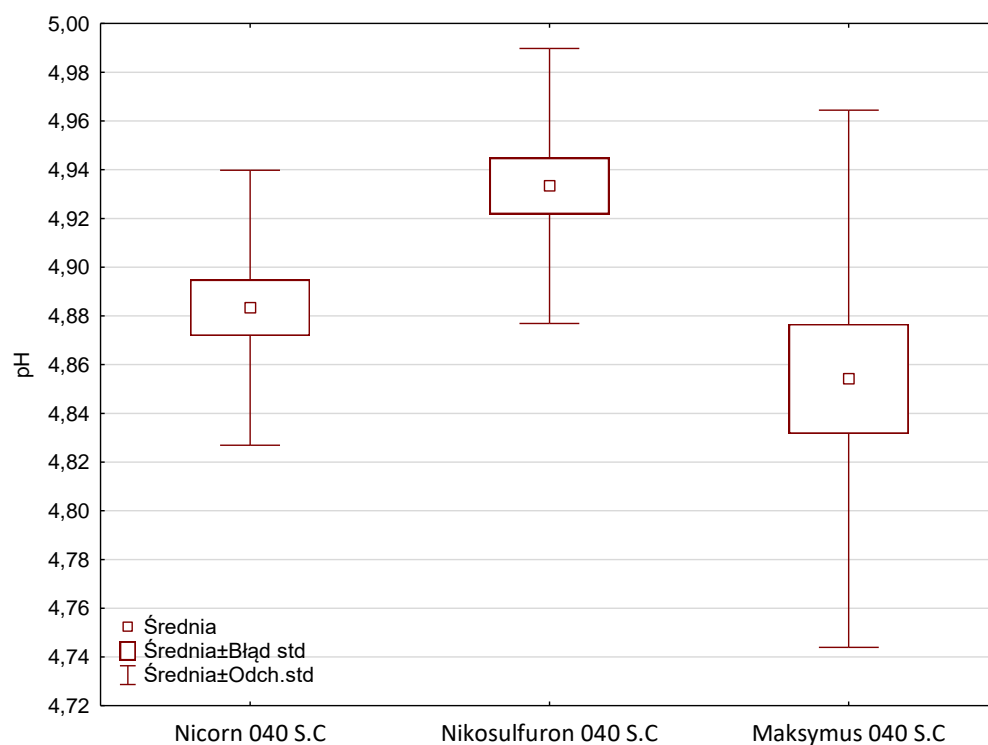
	Maksymus 040 SC	Nikosulfuron 040 SC
Nicorn 040 SC	1,000	0,095
Maksymus 040 SC	-	0,154

[źródło: własne]

Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić (test Kruskala-Wallisa $H = 5,69$; $df = 2$; $p = 0,058$), że każda grupa pod względem zawartości ilości substancji aktywnej jest do siebie podobna. Największe podobieństwo wykazują preparaty Nicorn 040 SC oraz Maksymus 040 SC.



Rys. 47. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od odczynu i odchylenia standardowego. [źródło: własne]



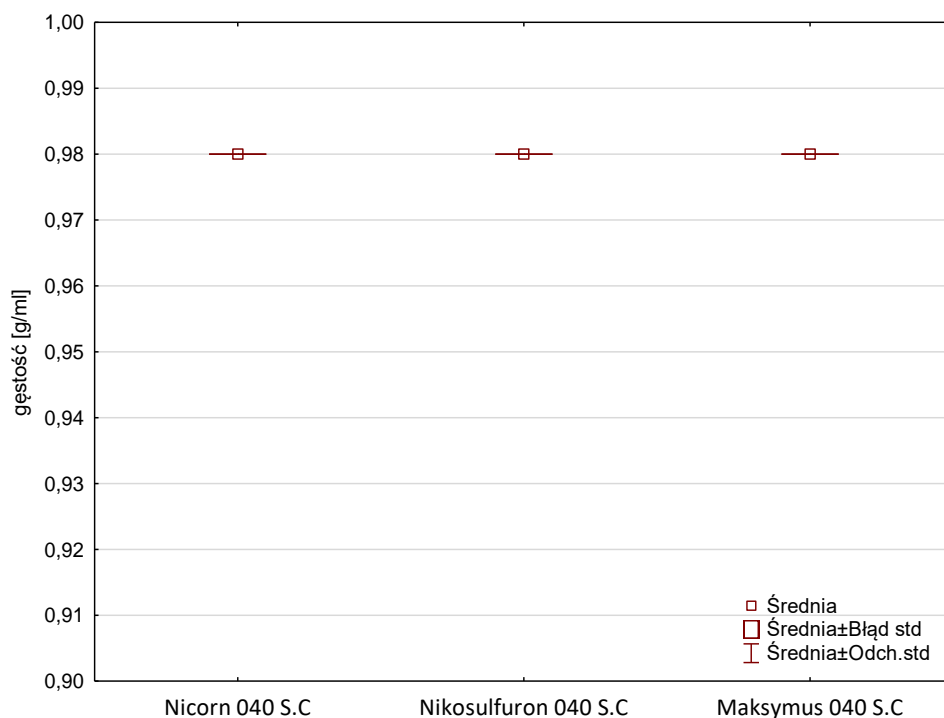
Rys. 48. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od odczynu i mediany. [źródło: własne]

Tab. 7. Porównanie wyników dla dwóch preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron uzyskanych za pomocą testu Kruskala-Wallisa.

	Maksymus 040 SC	Nikosulfuron 040 SC
Nicorn 040 SC	1,000	0,054
Maksymus 040 SC	-	0,021

[źródło: własne]

Analizując uzyskane wyniki można powiedzieć, (test Kruskala-Wallisa $H = 11,63$; $df = 2$; $p = 0,003$), że preparaty Nikosulfuron 040 SC oraz Maksymus 040 SC znaczne różnice statystyczne i nie są do siebie podobne.



Rys. 49. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję czynną nikosulfuron w zależności od gęstości i odchylenia standardowego. [źródło: własne]

Jak wcześniej wspomniano w pracy gęstość preparatów była stała w każdej grupie, dlatego też nie przeprowadzono analizy statystycznej dla tej cechy preparatów.

Wnioskując na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że preparaty zawierające nikosulfuron posiadają cechy, dzięki którym wykazują statystycznie istotne różnice oraz, że wykorzystanie młyna perełkowego zapewnia z 99% progmem ufności osiągnięcie norm zakładanych dla preparatów.

Tak jak w przypadku preparatów zawierających substancję czynną nikosulfuron zastosowano analizę prób preparatu zawierającego substancję czynną metazachlor (Znachor 500 SC). W wyniku standardowej analizy statystycznej zbadano takie cechy wyników jak: średnia, mediana, wartości minimalne oraz maksymalne, kwartyłe górny oraz dolny, a także odchylenie standardowe oraz wariancję. W ten sposób określono powtarzalność uzyskiwania preparatów, a także porównano wartości uzyskane z normami.

Normy badanych wskaźników dla preparatów ochrony roślin z zawartością substancji aktywnej metazachlor to:

zawartość substancji czynnej	475 – 525 [g/l]
pH roztworu	5,0 – 8,0
gęstość preparatu	1,10 – 1,20 [g/ml]

Tab.8. Statystyki opisowe dla preparatu badanego zawierających substancję aktywną metazachlor.

Wielkość statystyczna	Znachor 500 SC		
	Zawartość substancji	pH	gęstość
Liczba prób	25	25	25
Średnia	501,90	6,75	1,130
Mediana	500,0	6,8	1,129
Minimum	486,1	6,5	1,13
Maksimum	520,0	7,2	1,14
Dolny kwartył	495,8	6,7	1,13
Górny kwartył	508,0	6,8	1,13
Wariancja	70,270	0,021	0,000
Odchyl. Stand.	8,38	0,14	0,00

[źródło: własne]

Wszystkie uzyskane wyniki z 25 prób mieszczą się w normie. Jedyną wielkością charakteryzującą się dużym rozrzutem wyników przekładającym się na wielkość wariancji jest zawartość substancji czynnej. Zastosowano więc badanie poziomu ufności, aby zbadać możliwość wyników w większej grupie. Tak jak w przypadku poprzednich preparatów wyznaczono 95% oraz 99% poziom ufności.

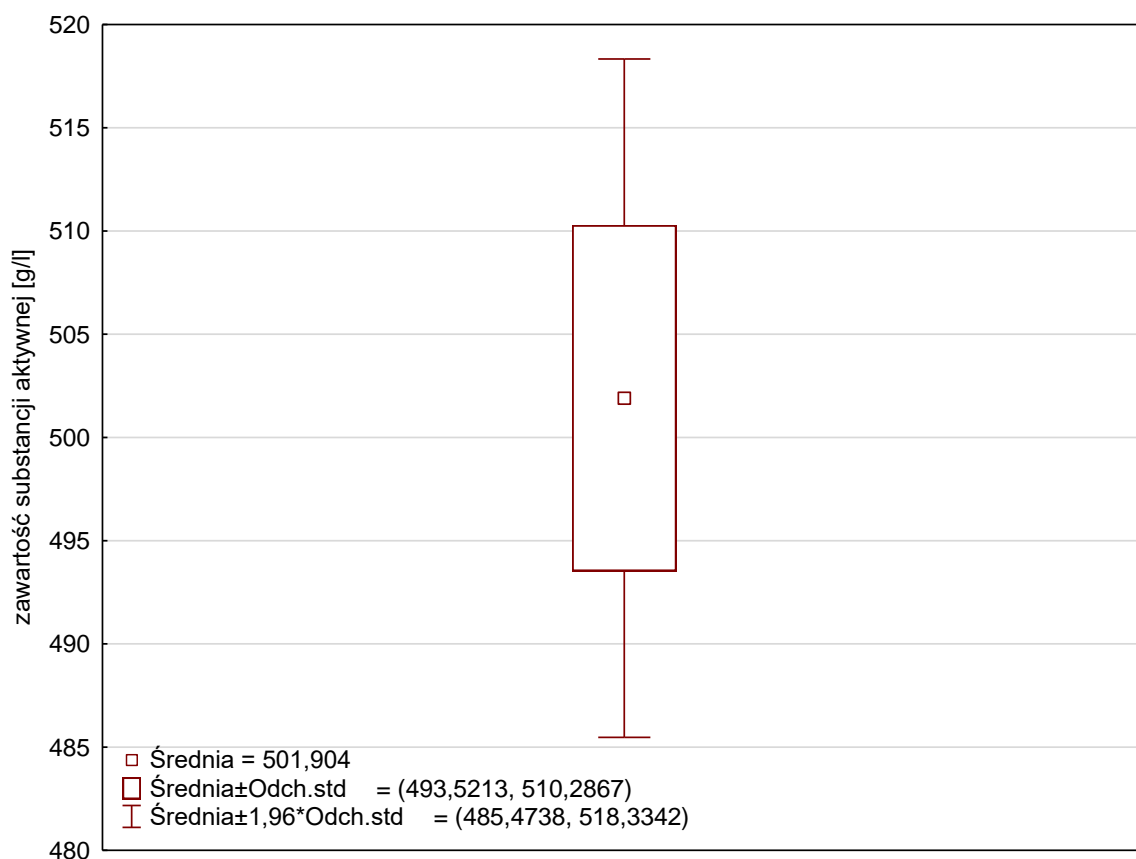
Tab. 9. Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników na podstawie wyliczonych statystyk dla badanego preparatu zawierającego substancję aktywną metazachlor poszczególnych przedziałów ufności.

Preparat	pH 95% próg ufności	pH 99% próg ufności	gęstość [g/ml] 95% próg ufności	Gęstość [g/ml] 99% próg ufności	Zawartość substancji aktywnej [g/l] 95% próg ufności	Zawartość substancji aktywnej [g/l] 99% próg ufności
Znachor 500 SC	6,69 – 6,81	6,67 – 6,83	1,130 – 1,133	1,129 – 1,133	498,44 – 505,36	497,21 – 506,59

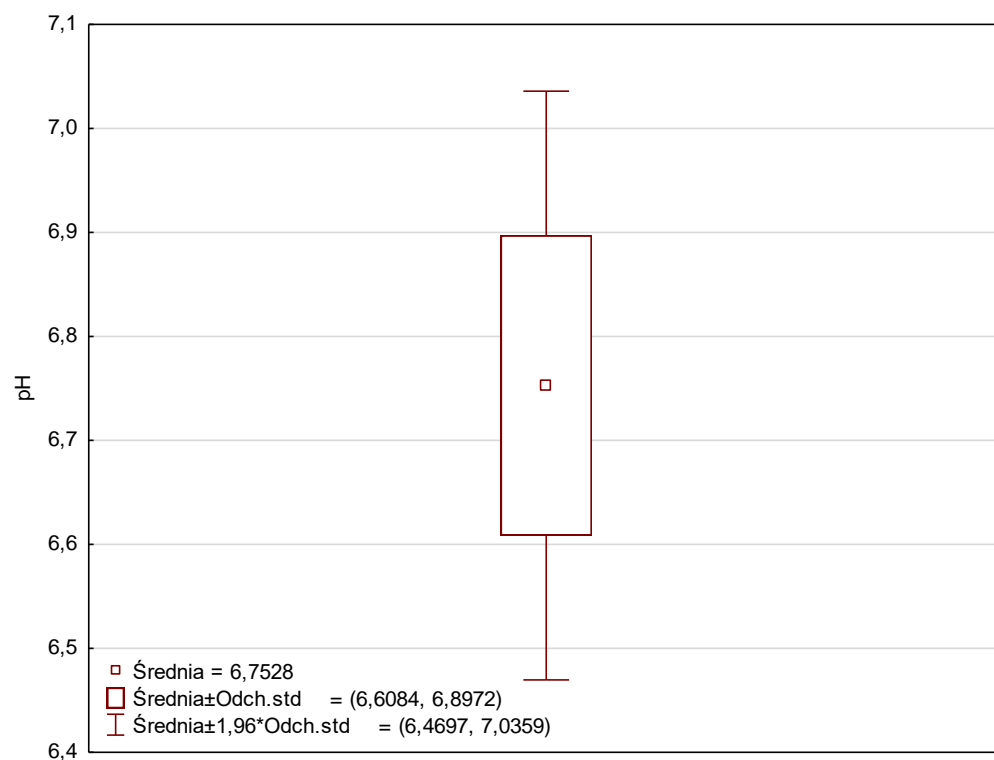
[źródło:własne]

Na podstawie wyznaczonych poziomów ufności można wywnioskować, że pomimo większej wartości wariancji zawartości substancji aktywnej, mieszczą się w normach. Zasadnym uznaje się więc stosowanie młyna perełkowego.

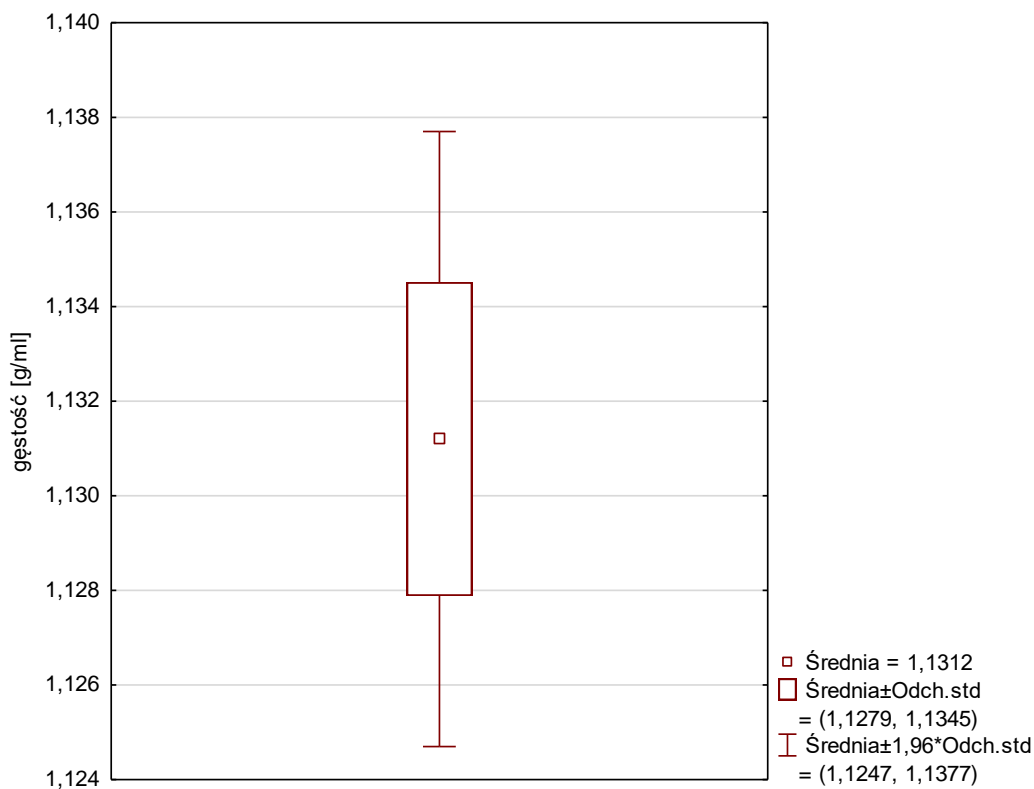
Poniżej zamieszczam wykresy.



Rys. 50. Podobieństwo występowania substancji aktywnej metazachlor w zależności od zawartości tej substancji w badanym preparacie i odchylenia standardowego. [źródło: własne]



Rys. 51. Podobieństwo występowania substancji aktywnej metazachlor w zależności od odczynu badanego preparatu i odchylenia standardowego. [źródło: własne]

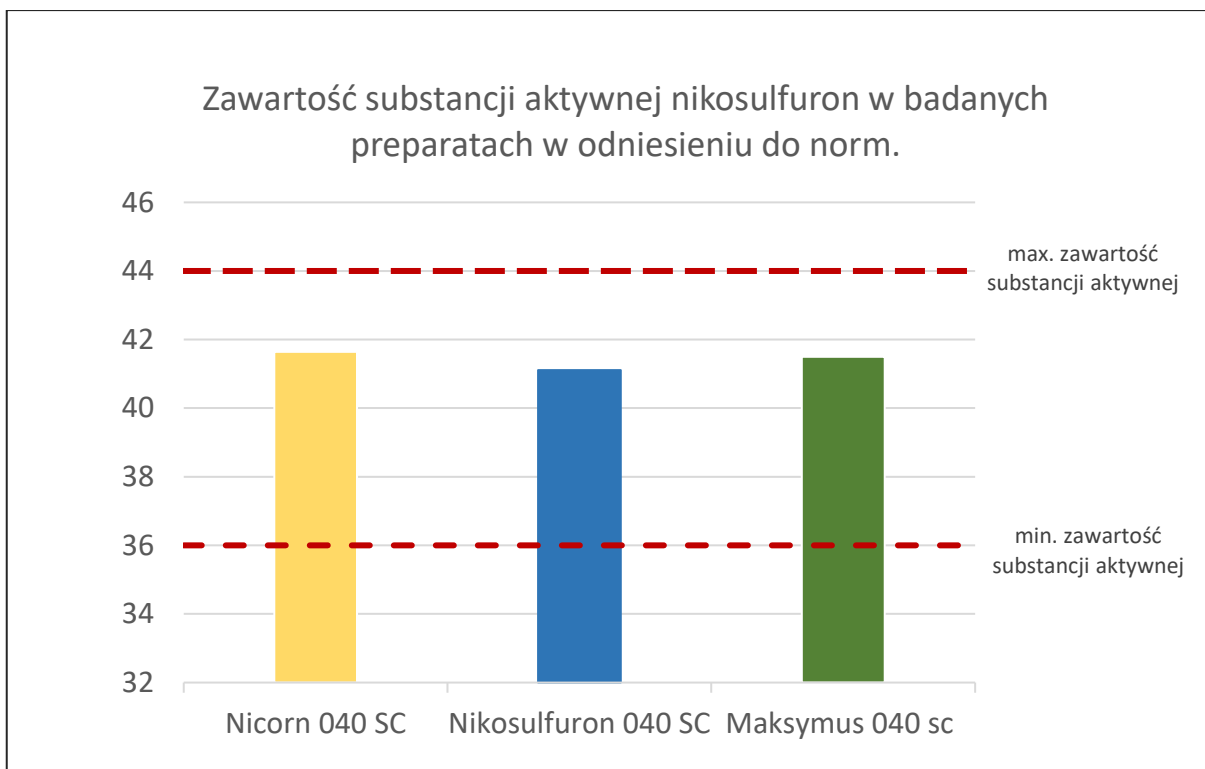


Rys. 52. Podobieństwo występowania substancji aktywnej metazachlor w zależności od gęstości badanego preparatu i odchylenia standardowego. [źródło: własne]

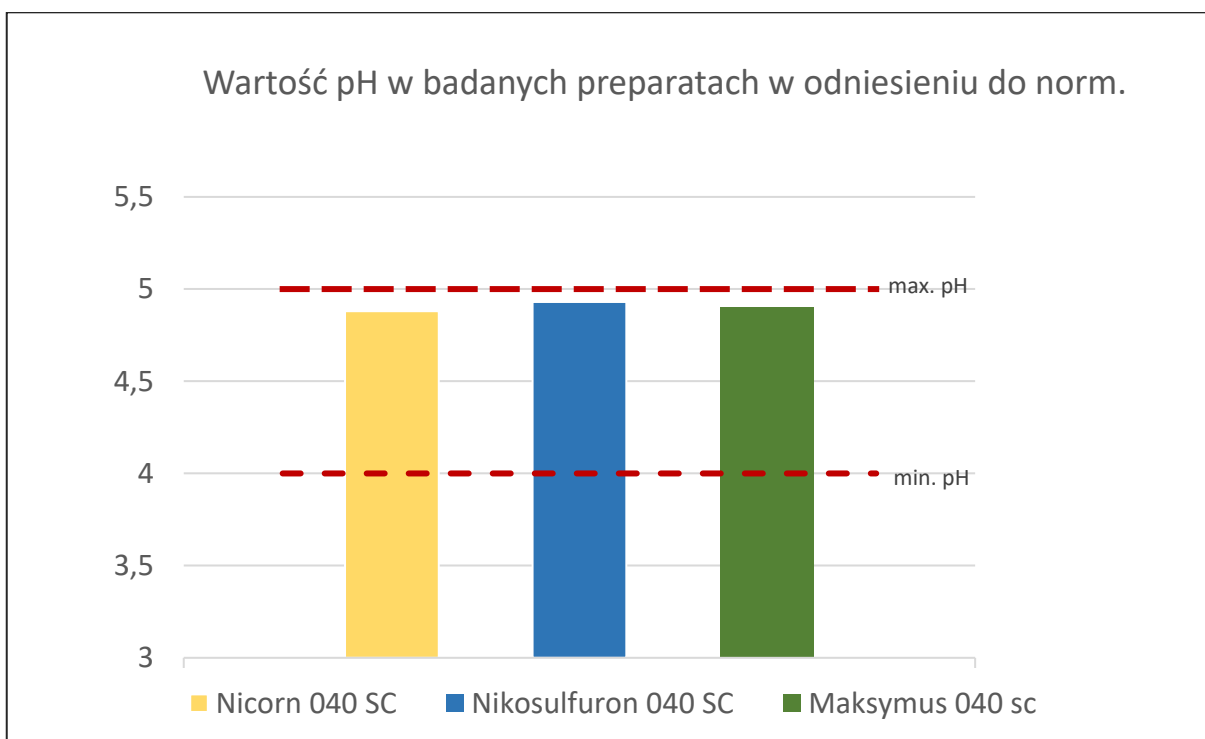
7. Podsumowanie

Podsumowując analizę otrzymanych wyników, zauważono, że badane formułacje środków ochrony roślin zawierające substancje aktywne nikosulfuron, metazachlor, azoksystrobina wytworzone w młynie perełkowym pod względem parametrów jakości spełniają wymagane normy. W żadnym z rozpatrywanych wariantów nie przekroczono zalecanych norm w produkcji środków ochrony roślin. Potwierdza to wykonana analiza wariancji.

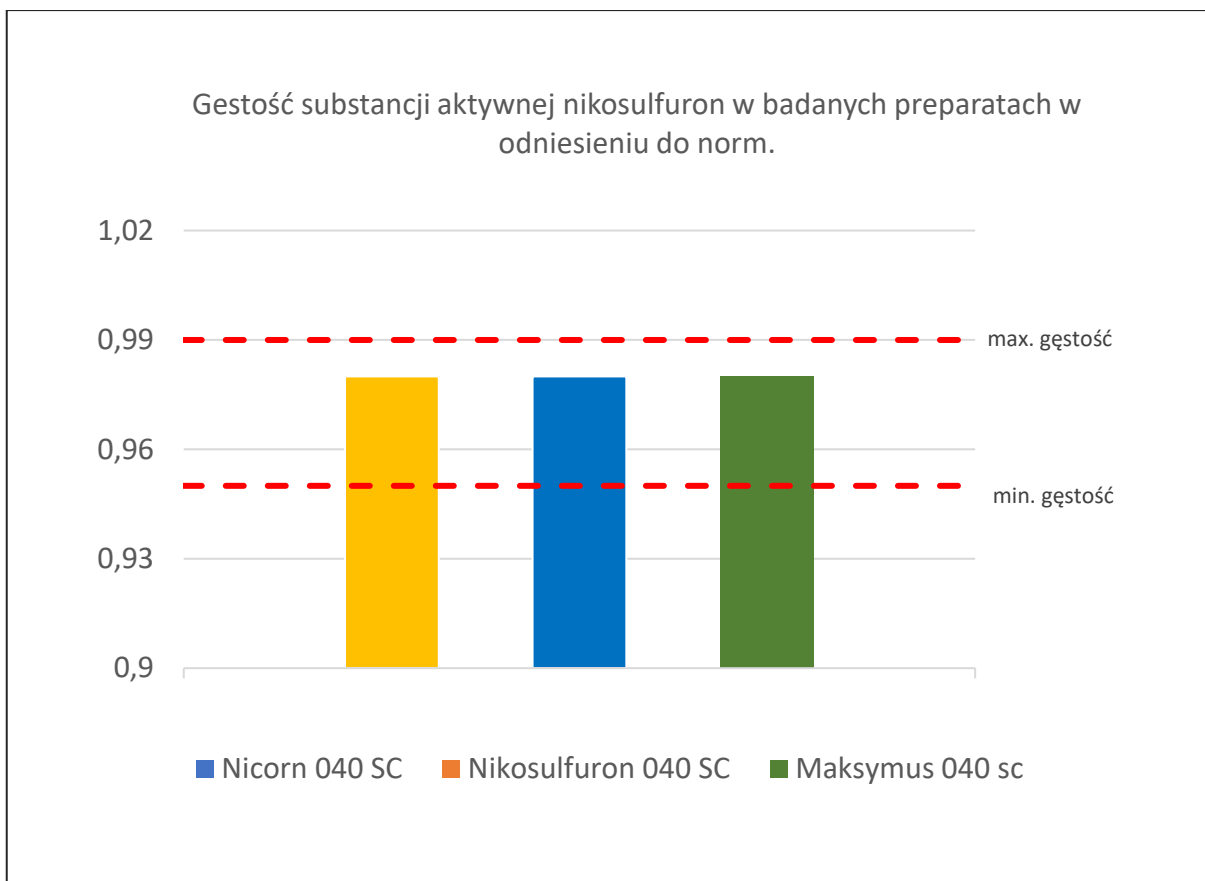
Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż wszystkie preparaty spełniają założenia w zakresie przyjętych norm. W przypadku porównania różnych preparatów zawierających nikosulfuron analiza wariancji pozwala stwierdzić niewielkie zróżnicowanie w zakresie zawartości substancji aktywnej w poszczególnych próbach dla każdego z preparatów. Jednocześnie należy zauważyć, iż wariancja próbek w serii preparatu o nazwie handlowej Nikosulfuron 040 SC jest najniższa i wynosi 0,275. Jeżeli chodzi o parametr – gęstość, uzyskane wyniki dla wszystkich badanych preparatów były na tym samym poziomie. Używanie młyna perełkowego zapewnia z 99% progiem ufności osiągnięcie norm zakładanych dla badanych preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron. Na rysunku 53 przedstawiono uzyskaną zawartość substancji aktywnej w formułacji wytworzonej w młynie perełkowym w porównaniu do norm. Na rysunku 54 przedstawiono odczyn formułacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron w badanych preparatach w porównaniu z normami. Na rysunku 55 przedstawiono gęstość formułacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron w badanych preparatach w porównaniu z normami.



Rys. 53. Zawartość substancji aktywnej nikosulfuron w badanych preparatach w porównaniu z normami [źródło:własne]

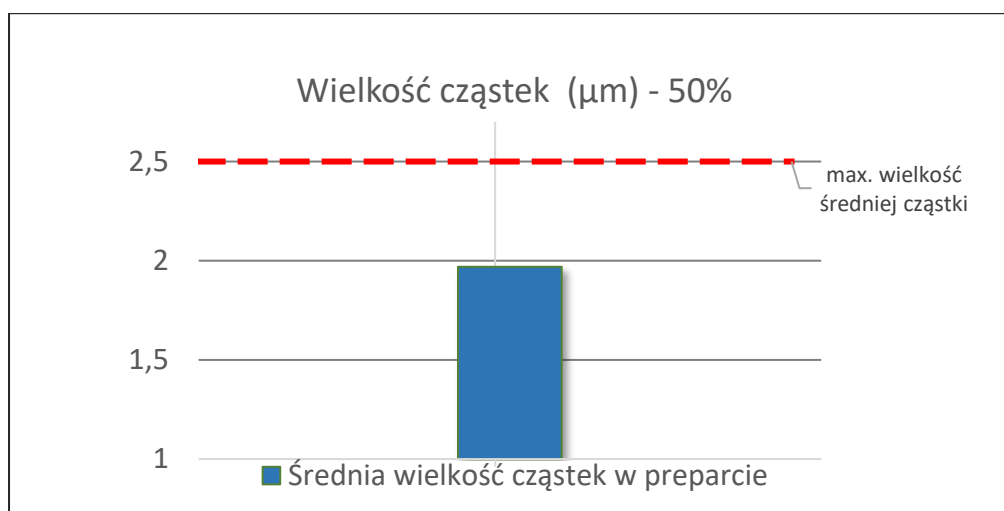


Rys. 54. Odczyn formułacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron w badanych preparatach w porównaniu z normami [źródło: własne]



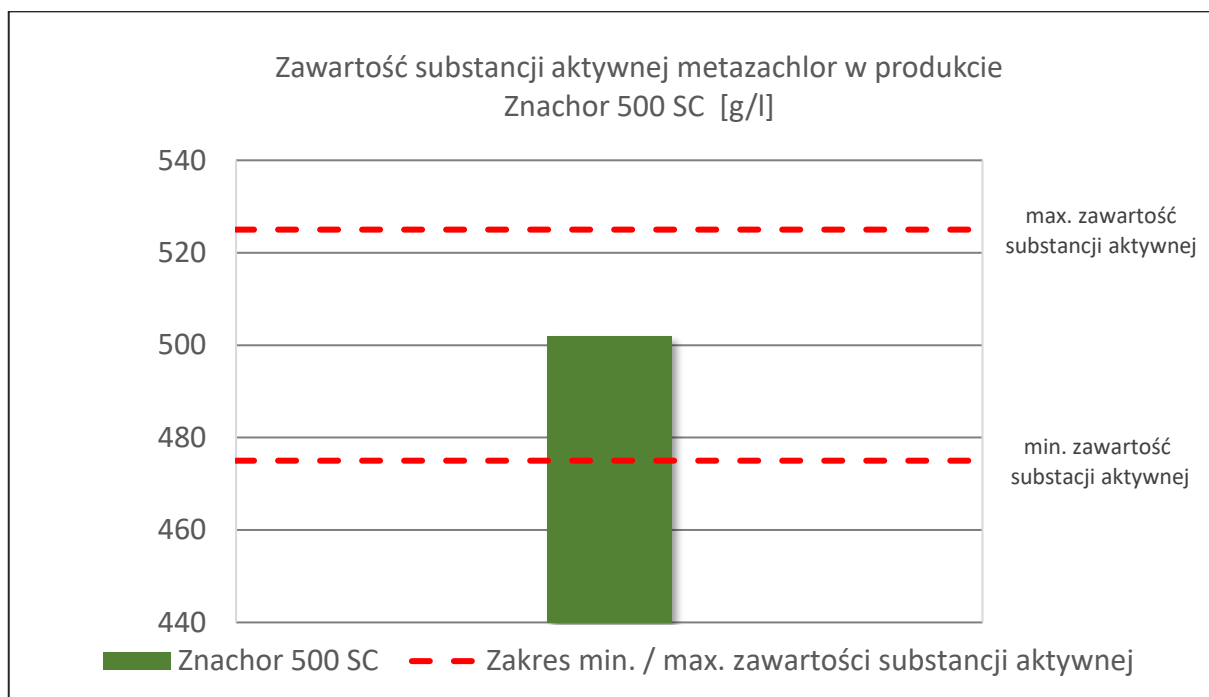
Rys. 55. Gęstość formułacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron w badanych preparatach w porównaniu z normami [źródło: własne]

Z przeprowadzonych badań dla Nikosulfuronu 040 SC w zakresie wielkości cząstek wynika, że użycie młyna perłkowego do wytworzenia zawiesiny nikosulfuronu jest jak najbardziej zasadne. Uzyskana średnia wielkość cząstek jest mniejsza niż założone górna granica. Przedstawiono to na rysunku 56.

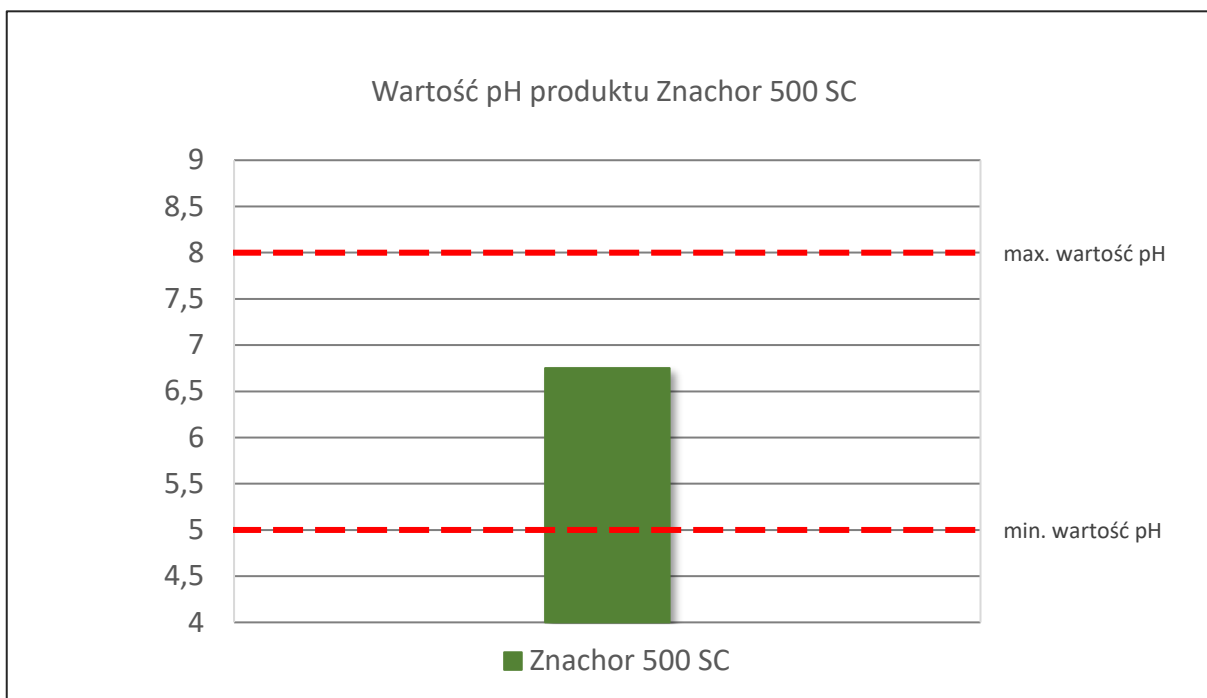


Rys. 56. Średnia wielkość cząstki w Nikosulfuronie 040 SC [źródło: własne]

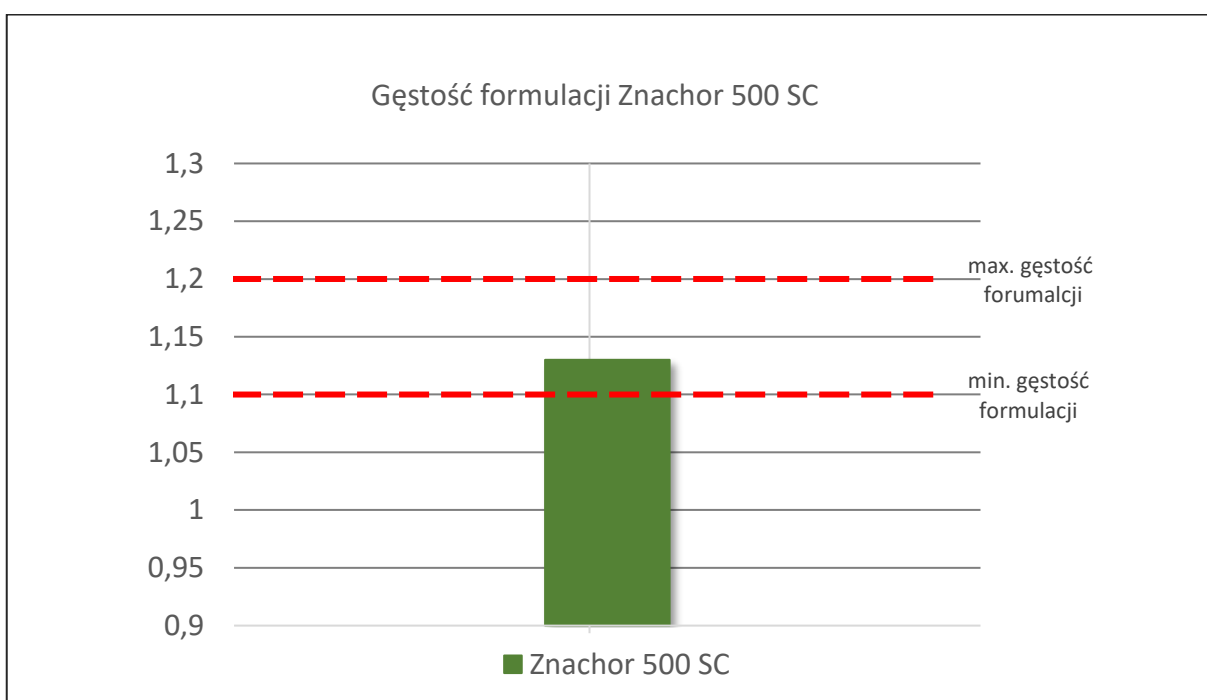
Na podstawie uzyskanych wyników dla formułacji zawierającej metazachlor wytworzonej w młynie perełkowym również można wywnioskować, że pomimo większej wartości wariancji zawartość substancji aktywnej, mieści się w normach. Zasadnym uznaje się więc stosowanie młyna perełkowego do jej wytwarzania. Na rysunkach 57, 58, 59 przedstawiono uzyskane wyniki dla zawartości substancji aktywnej, odczynu oraz gęstości w porównaniu z normami.



Rys. 57. Zawartość substancji aktywnej metazachlor w badanym preparacie w porównaniu z normami [źródło: własne]

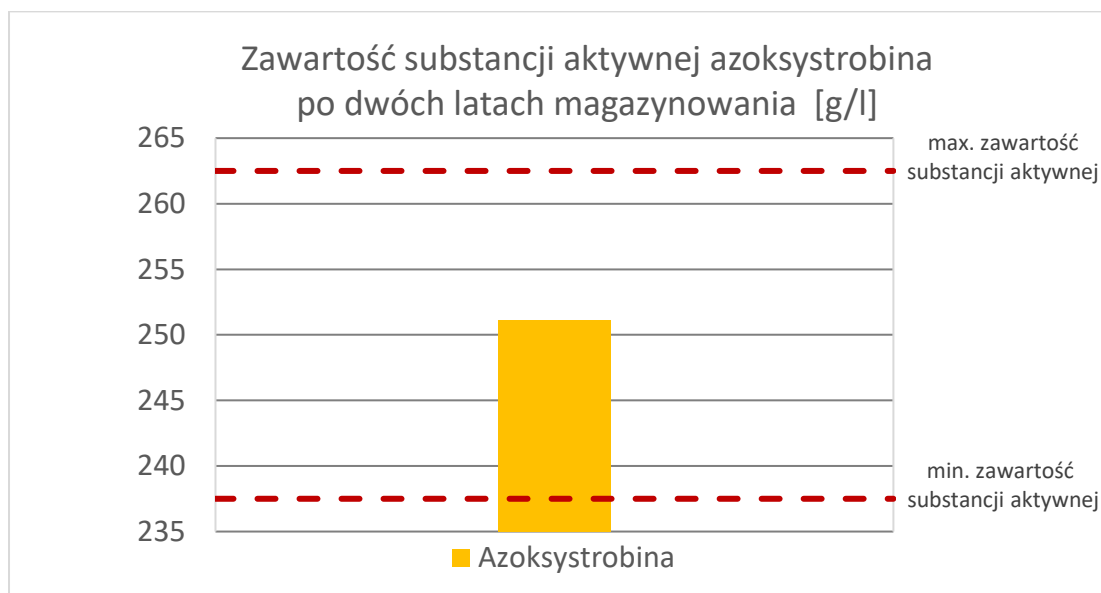


Rys. 58. Odczyn formułacji zawierającej substancję aktywną metazachlor w badanym preparacie w porównaniu z normami [źródło: własne]

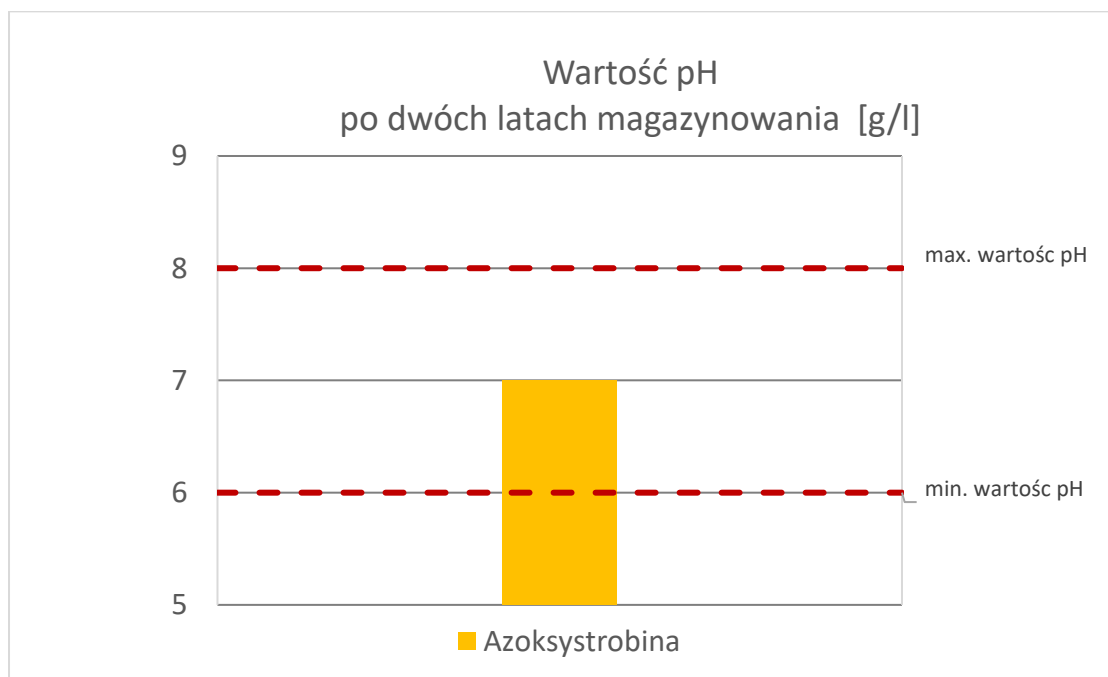


Rys. 59. Gęstość formułacji zawierającej substancję aktywną metazachlor w badanym preparacie w porównaniu z normami [źródło: własne]

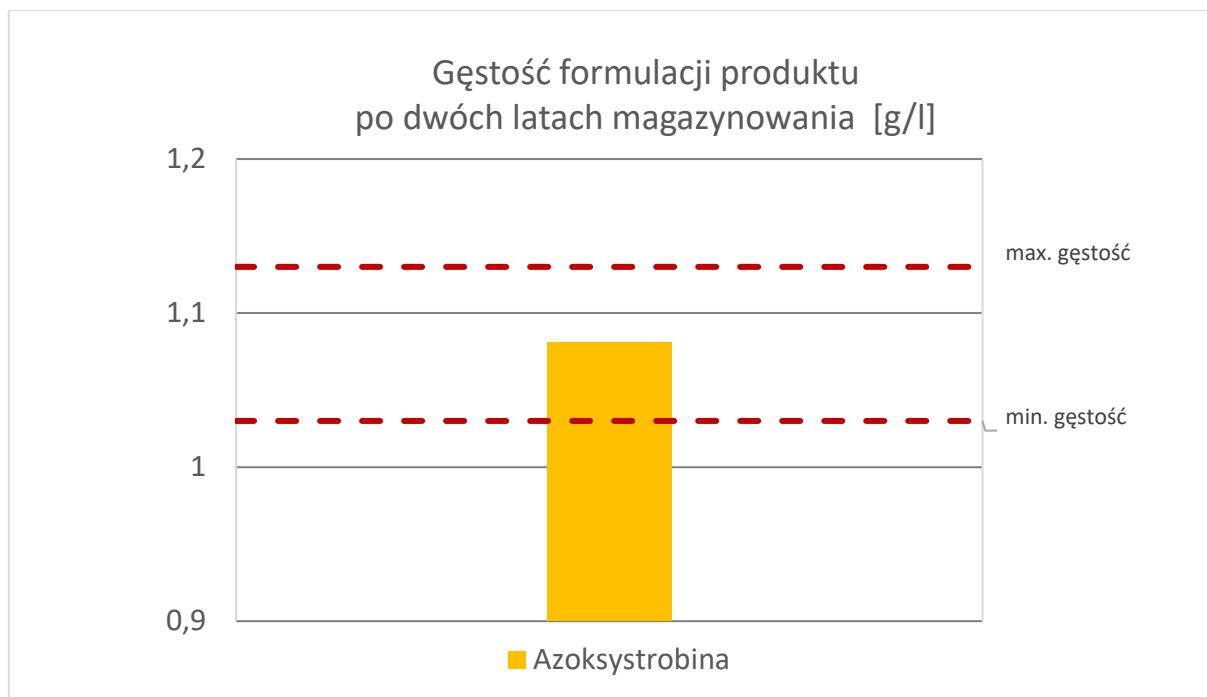
W dodatkowo przeprowadzonym doświadczeniu polegającym na sprawdzeniu podstawowych charakterystyk formułacji zawierającej substancję aktywną azoksystrobina wytworzonej w młynie perełkowym w pierwszym i drugim roku magazynowania nie stwierdzono odstępstw od obowiązujących norm. Na rysunku 60, 61 i 62 przedstawiono zawartość substancji aktywnej, odczyn oraz gęstość badanego preparatu.



Rys. 60. Zawartość substancji aktywnej oraz odczyn badanego preparatu zawierającego substancję aktywną azoksystrobina w drugim roku przechowywania [źródło: własne]



Rys. 61. Wartość pH preparatu zawierającego azoksystrobinę po dwóch latach magazynowania [źródło: własne]



Rys. 62. Gęstość formacji zawierającej substancję aktywną azoksystrobinę w badanym preparacie w porównaniu z normami w drugim roku przechowywania [źródło: własne]

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że badana formacja (Afrodyta 250 SC) zawierająca azoksystrobinę otrzymana w młynie perełkowym, jest odporna na zmianę zasadniczych cech jakościowych w czasie długotrwałego przechowywania w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Parametry takie jak: zawartość substancji aktywnej, gęstość, pH, trwałość piany, pozostałość na sicie, zawieszalność, spontaniczność dyspersji oraz wylewność zarówno przed jak i po teście odporności na długotrwałe przechowywanie spełniały normy.

8. Wnioski końcowe

Celem prowadzonych badań było opracowanie nowej technologii produkcji zawiesin do produkcji środków ochrony roślin (formulacji) z wykorzystaniem młyna perełkowego.

Na podstawie przedstawionych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Zastosowanie młyna perełkowego w którym zastosowano kulki z cyrkonu 0,8-1,0 mm oraz gęstości nasypowej 3,9 g/cm³ pozwoliło na wyprodukowanie środków ochrony roślin zawierających substancję aktywną nikosulfuron, metazachlor oraz azoksystrobinę o parametrach spełniających normy.
2. Zastosowanie młyna perełkowego zapewnia z 99% progiem ufności osiągnięcie norm zakładanych dla formulacji środków ochrony roślin zawierających substancję aktywną nikosulfuron oraz metazachlor, co zostało potwierdzone statystycznie.
3. Użycie młyna perełkowego skutecznie obniża wielkość mielonych cząsteczek i pozwala na uzyskanie wymaganej wielkości uziarnienia.
4. Przechowywanie w temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ nie ma wpływu na zmiany cech jakościowych preparatu Afrodyta 250 SC, którego substancją czynną jest azoksystrobina.
5. Zawartość azoksystrobiny w preparacie Afrodyta 250 SC nie uległa zmianie po dwóch latach przechowywania i wynosiła 251,1 g/l, gdzie dopuszczalny zakres to 235-265 g/l.
6. W ciągu dwóch lat przechowywania gęstość zawiesiny wzrosła o 0,0058 g/ml, co nie ma istotnego znaczenia dla jakości preparatu Afrodyta 250 SC.
7. Parametry takie jak: pH, trwałość piany, pozostałość na sicie, zawieszalność, spontaniczność dyspersji oraz wylewność nie zmieniły się w czasie przechowywania w ciągu dwóch lat.

Literatura

- [1] Agrios G.N. 2005. Plant Pathology. Elsevier Academic. Burlington, M.A
- [2] Ander K., Haude F. 2010. Application of the Palla vibrating mill in ultra fine grinding circuitis. The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, vol.110, 125-131.
- [3] Banaszekiewicz T. 2003. Chemiczne środki ochrony roślin. Wyd. Uniwersytetu Warmińsko – Mazurskiego, Olsztyn.
- [4] Benthin S., Nielsen J., Villadssen J. 1991. A Simple and Reliable Method for the Determination of Cellular RNA Content. Biotech. Tech., 5,1. 39-42.
- [5] Bielasik – Rosińska M., Gworek B., Barański A. 2010. Badania ekotoksykologiczne stosowane w ocenie substancji czynnych produktów biobójczych. Instytut Ochrony Środowiska, Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- [6] Boczek J., Lipa J.J. 1978. Biologiczne metody walki ze szkodnikami roślin. PWN Warszawa.
- [7] Bouse L.F., Carlton J.B., JANK P.C. 1988. Effect of water soluble polymers on spray droplet size. Transaction of the ASAE. Vol. 31, no. 6, s. 1633-1641.
- [8] Bryk H., Maciesiak A., Lisek J., Łabanowska B., Sobiczewski P. 2013. Program ochrony. Rośliny sadownicze – Instytut Ogrodnictwa, Sierniewice.
- [9] Brull C.A. Schmidt T., Peiper S., Alschner A. 2013. Terrestrial pesticide exposure of amphibians. Science Reports 3. DOI 10.1038
- [10] Cycoń M., Wójcik M. 2011. Biodegradation kinetics of benzimidazole fungicide thiophante – methyl by bacteria isolated from loamy sand soil. Biodegradation 22, 573-583
- [11] Danaher M., De Ruyck H., Crooks S.R.H., Dowling G. 2007. Review of methodology for the determination of benzimidazole residues in biological matrices. J. Chromatogr. B 845, 1.
- [12] Dąbrowski Z.T. 2000. Od nauki do praktyki integrowanej ochrony roślin. Ochrona roślin 8, 3-5.
- [13] Dąbrowski Z.T. 2000. Konieczność zmian metod w opracowaniu i wdrażaniu integrowanych metod ochrony roślin. Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin 40 (1), 334-342
- [14] Dąbrowski Z.T. 2001. Wskaźniki i kryteria oceny programów integrowanej ochrony roślin. Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin 41 (1), 77-86

- [15] Dyrektywa 91/414/EEC: Dyrektywa Rady z dnia 15 lipca 1991 roku nr 91/414/EWG dotycząca wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin.
- [16] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/128/We z dnia 21 października 2009 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania na rzecz zrównoważonego stosowania pestycydów
- [17] EPA (Environmental Protection Agency). 2003. Pesticide Fact Sheet. Boscalid [online] http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-128008_01-jul.03.pdf
- [18] Flint H.L., van den Bosch R. 1981. Introduction to Pest Management. Plenum, New York, 240 pp
- [19] Foszcz D., Gawenda T., Krawczykowski D. 2006. Porównanie rzeczywistego i wyznaczonego teoretycznie zużycia energii młyna kulowego. *Górnictwo i Geoinżynieria*, kwartalnik AGH, z. 3/1, UWND AGH, Kraków, s. 53-73.
- [20] FAO (Food nad Agriculture Organization of the United Nations). 2009. Pesticide residues in food – 2009. Evaluation. Part 1. Residues . FAO Plant Production and Protection Paper 198, 134-145
- [21] FRAC Code List. 2016. Fungicides sorted by mode of action (including FRAC Code numbering) [online]: <http://frac.info/>
- [22] Freinch Ginarrido A., Vidal Martinez J.L., Frias Moreno M., Olea-Serrano F., Olea N., Rodriguez Cuadros L. 2003. Determination of Organochlorine Pesticides by GC-ECD and GC-MS-MS Techniques including an Evaluation of the Uncertainty Associated with the Results. *Chromatographia*. Vol. 57, nr 3/4, s. 213-220.
- [23] Gawenda T. 2010. Problematyka doboru maszyn kruszących w instalacjach kruszyw mineralnych. *Górnictwo i Geoinżynieria*, Rok 34, Zeszyt 4.
- [24] Gawenda T. 2009. Główne aspekty rozdrabniania twardych surowców mineralnych wysokociśnieniowych prasach walcowych. *Górnictwo i Geoinżynieria*, Rok 33, Zeszyt 4.
- [25] Gammeler H. 1973. Einrohr und Sechsrrohr – Schwingmuhlen ale Begrenzungen einer Typenriche fur den Produktionseitz. *Aufbereitungs-Tech*, No 3, s. 173-175.
- [26] Gammeler H. 1972. Neuentwickelte Vierrohr-Schwingmuhle. *Aufbereitungs-Tech*, No 4, s. 244-247.
- [27] Genc O., Benzer A.H. 2009. Horizontal roller mill (Hormill) applications versus hybrid HPGR/ball milling in finish grinding of cement. *Minerals Engineering* 22, s. 1344-1349.
- [28] Gock E., Zamani A. 2013. Innovatives Aufbereitungs ind Agglomerationsverfahren fur Huttenreststoffe (INAH), TU Clausthal.
- [29] Hahn M. 2014. The rising threat of fungicide resistance in plant pathogenic fungi: Botrytis as case study. *Chem. Biol.* 7(4), s. 133-141.
- [30] Heim A. Solecki M. 1999. Disintegration of Microorganisms in Bed Mill with a Multi-Disc Impeller. *Powder Technology*, 105, s. 390 – 396.
- [31] Heim A. Solecki M. 2002. Yeast disintegration in a classical bead mill equipped with ststionary baffles. *Inżynieria Chemiczna I Procesowa* 23 (1), s. 5-19.
- [32] Heim A., Kamionowska U., Solecki M. 2003. Proces dezintegracji komórek drożdży w młynie perełkowym. *Przemysł Chemiczny* 82, s. 1084-1086.
- [33] Heim A. Solecki M. 2014. Kinytyka dezintegracji komórek drożdży w młynie perełkowym. *Inż. Ap. Chem.* 50, 1 s. 09-10.

- [34]Heise T., Schmidt F., Knebel C., Haider W., Pfeil R., Kneuer C., Niemann L., Marx-Stoelting P. 2014. Hepatotoxic effect of triazole fungicides in a broad dose range. *Arch. Toxicol.* Doi 10.1007/s00204-014-1336-1.
- [35]Hooser E.A, Jason B., Beleden J.B., Loren M., McMurry S.T. 2012. Acute toxicity of the strobilurin fungicide formulations and their active ingredients to tadpoles. *Ecotoxicology* 21, 1458-1464.
- [36]Hyzak D.L., Zimdahl R.L. 1974. Rate of metribuzin degradation and two analogs in soil. *Weed Sci.* 22: 75 - 79.
- [37]Ivanowa B., Spielier M. 2014. Quantification of heterogeneous formulations of morpholine-type fungicides and surfactants in polluted soils. *Water Air Soil Pollut.* 255:1918, DOI 10.1007/s11270-014-1918-9.
- [38]Kalitowska O. 2015. Formuła preparatu chemicznego. *Czasopismo Nasza Rola.* www.naszarola.pl
- [39]Kaur M.S., Randhawa S. K., Walia U. S. 2010. Analysis of Herbicide Residues in Onion Bulbs and Soil under Different Planting Patterns and Straw Management Techniques *Indian Journal of Weed Science* 42(1,2): 77 - 81.
- [40]Kewat M.L., Pandey J., Kulshrestha G. 2001. Persistence of pendimethalin in soybean (*Glycine max*) wheat (*Triticum aestivum*) sequence following pre-emergence application to soybean. *Ind. J. Agron.* 46: 23 - 26.
- [41]Kierzek R., Wachowiak M., Krawczyk R., Ratajkiewicz H. 2014. Skuteczność herbicydów w uprawie kukurydzy w zależności od doboru adiuwantów i rozpylaczy. *Problemy Inżynierii Rolniczej. PIR (IV-VI), z.2(84), s. 29-39.*
- [42]Khan M., Mahmood H.Z., Damals C.A. 2015. Pesticide use and risk perceptions among farmers in the cotton belt of Punjab. *Pakistan. Crop. Prot.* 67, s. 184-190
- [43]Kidawska A. 2016. Nowa klasyfikacja środków ochrony roślin i mieszanin. *Czasopismo Ogrodnictwo Expert.* www.ogrodnictwoexpert.pl.
- [44]Kim I.S., Beaudette L.A., Shim J.H., Trevost J.T., Suh Y.T. 2002. Environmental fate of the triazole fungicide propiconazole in a rice paddy soil lysimeter. *Plant and Soil* 239, s.321-331
- [45]Kol B., Robert L., Lori J.W. 2002. Effect of stream application on cropland weeds. *Weed Tech.* 16: 43-49.
- [46]Kroes R., Renwick A.G., Cheeseman M., Kleiner J., Mangelsdorf I., Piersma A. 2004. Structure - based thresholds of toxicological concern (TTC): Guidance for application to substances present at low levels in the diet. *Food Chem. Toxicol.* 42: 65 - 83.
- [47]Krzemińska S., Szczecińska K., Makowski K., Pościk A. 2001. Środki ochrony indywidualnej stosowane w rolnictwie „BEZPIECZEŃSTWO PRACY nauka i praktyka” 7 -8: 34 - 38.
- [48]Kucharski M., Sadowski J. 2006. Wpływ wilgotności gleby na rozkład herbicydu – badania laboratoryjne. *Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin* 46(2): 750 - 753.
- [49]Kulshrestha G.S.B. 1992. Singh Influence of soil moisture and microbial activity on pendimethalin degradation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 48(2): 269 - 274.

- [50]Kulshrestha G., Yaduraju N.T. 1987. Persistence of pendimethalin in soil following pre-emergence application to wheat. *Indian Journal of Agronomy* 32(3): 291 - 296.
- [51]Kumar K., Kolar J.S., Bhandari S.C. 1987. Effect of terbutryn, methabenzthiazuron and pendimethalin on soil microflora in bengal gram (*Cicer arietinum* L.) and lentil (*Lens culinaris* Medic.). *Ind. J. Ecol.* 14: 52–58.
- [52]Kwade A., Blecher I., Schwedes j. 1995. Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mills-Part 2. *Powder Technology*, vol. 86, s. 69-76
- [53]Lechon Y., Garcia-Valcarcel A.I., Matienzo T., Sanchez- Brunete C., Tadeo, J.L. 1997. Laboratory and field studies on metribuzin persistence in soil and its prediction by simulation models. *Toxicol. Environ. Chem.* 63:47 – 61.
- [54]Levina I.L., Fedorova E.A., Kuznetsova Y.L., Zinchuk O.A. 2012. Dynamics of antioxidant protection and detoxication process affected by strobilurin fungicides in the liver of cyprinids. *Inland Water Biology* 5(2), s. 222-228.
- [55]Limon-Lason J., Hoare M., Orsborn C.B., Doyle D.J., Dunnill P.1979. Reactor properties of high-speed bead mill for microbial cell rupture. *Biotechnology and Bioengineering* 21, s. 745-774.
- [56]Lipa J.J. 1964. Intefracja chemicznego i biologicznego zwalczania w ochronie roślin. *Pos. Nauk Rol.* 1, s. 55-72.
- [57]Lipa J.J.1965. wstępne badania do integracji zwalczania szkodników buraków. *Biul. Inst. Ochr. Roślin* 31, s. 395-407.
- [58]Lipa J.J. 1967. Udział metod biologicznych w integrowanych programach ochrony roślin. *Biul. Inst. Ochr. Roślin* 36, s. 23-32.
- [59]Lipa J.J. 1984. Integrowanie metod zwalczania i sterowania populacjami agrofagów w nowoczesnych programach ochrony roślin. *Materiały 24 Sesji Nauk Inst. Ochr. Roślin*, cz 1, s. 31-48
- [60]Luke M.A., Froberg J.E., Doose G.M., Masumoto H.T. 1981. Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen, and organohalogen pesticides in produce, using flame photometric and electrolytic conductivity detectors. *J Assoc off Anal Chem.* 64(5): 1187 – 1195.
- [61]Ludwicki J., Bańkowski R., Wiadrowska B. 2003. Ocena ryzyka narażenia na pestycydy operatorów zabiegów agrotechnicznych. *Rocznik Państwowego Zakładu Higieny* nr 54, s. 45-47.
- [62]Luke M.A., Froberg J.E., Masumoto H.T. 1975. Extraction and Cleanup of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen, Hydrocarbon Pesticides in Produce

- for Determination by Gas-Liquid Chromatography. J. Assoc. off Anal. Chem. 58: 1020 - 1026.
- [63]Łozowicka B. 2006. Oznaczanie pozostałości środków ochrony roślin w żywności dla dzieci. *Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin* 46(2): 735 - 738.
- [64]Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M. 2011. Narażenie dzieci na pozostałości pestycydów w jabłkach. *Bromat. Chem. Toksykol.* – XLIV 4: 1079–1086.
- [65]Maciaszek D., Gworek B. 2004. Ocena środków ochrony roślin w zakresie bezpieczeństwa dla środowiska. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, Zeszyt 499.
- [66]Maier Hartel H., Bode K. 1981. *Res Ap.* 77: 1 - 352.
- [67]Majczakowa W. 1982. Narażenie pracowników rolnictwa na pestycydy drogą wziewną i przez skórę. *Medycyna Wiejska*, XVII, z. 3 - 4.
- [68]Makles Z., Domański W. 2008. Ślady pestycydów – niebezpieczne dla człowieka i środowiska. *Bezpieczeństwo pracy* 1/2008
- [69]Mały Rocznik Statystyczny Polski. 2015. Główny Urząd Statystyczny, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa.
- [70]Maniszewska A.1999. Toksyczność środowiska. Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.
- [71]Mapplebeck L., Waywell C. 1983. *Weed Science* 31: 8 - 13.
- [72]Mateuszuk S. 2012. Selected issues of materials milling in vertical roller-mills. *Prace Instytutu Ceramiki I materiałów Budowlanych. Materiały Ceramiczne*, tom 66, nr 3, s. 336-340.
- [73]Matyjaszczyk E. 2007. Wpływ przystąpienia do Uni Europejskiej na wybrane aspekty polskiego rynku ochrony roślin. *Postępy w Ochronie Roślin* nr. 47, s. 72-78
- [74]Meng. X.H., Yang L.Y., Kennedy J.F., Tian S.P. 2010.Effects of chitosan and oligochitosan on growth of two fungal pathogens and physiological properties in pear fruit. *Carbohydr. Polym.* 81, s. 70-75.
- [75]Menzie C.M. 1980. Metabolism of Pesticides-Update III. Special Scientific Report-Wildlife No. 232. Washington, DC: U.S.Department of the Interior, Fish and Wildlife Service 536 - 537.
- [76]Miesięcznik Warzywa 2005 Polskie Wydawnictwo Rolnicze Poznań, 5/2005.
- [78]Milanova S., Grigorov P. 1996. Movement and persistence of imazaquin, oxyfluorfen, flurochloridone and terbacil in soil. *Weed Research* 36(1): 31 - 36.

- [79]Mondy N.E., Munshi C.Y.B. 1988. Chemical composition of the potato as affected by the herbicide, metrobuzin: Enzymatic Discoloration, Phenols and Ascorbic Acid Content. *Journal of Food Science* 53(2):475–476.
- [80]Moorman T.B.; Harper S.S. 1989. Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi delta soil. *J. Environ. Qual.* 18:302 – 306.
- [81]Morton V., Staub T. 2008. A short history of fungicides. APSent Features, DOI 10.1094
- [82]Mullison W.R., Bovey R.W., Burhalter A.P., Burkhalter T.D., Hull H.M., Sutton D.L. *Herbicide Handbook*. Weed Science Society of America 4th ed. Champaign IL, USA.
- [83]Namieśnik J., Jaśkowski J. 1995. *Zarys Ekotoksykologii*. EKO-Pharma, Gdańsk.
- [84]Nannipieri P., Ascher J., Ceccherini M.T., Landi L., Pietramellara G., Renella G. 2003. Microbial diversity and soil functions. *Eur. J. Soil Sci.* 54: 655 - 670.
- [85]Napier-Munn, T. J., Morrell, S., Morrison, R. D., Kojovic, T.1996. Mineral comminution circuits—Their operation and optimization, JKMRRC monograph series in mining and mineral processing Brisbane: Hall & Jones Pty Ltd., 413
- [86]Nikonorow M. 1979. *Pestycydy w świetle toksykologii środowiska*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- [87]Nowacka A., Gnusowski B. 2009. Bezpieczeństwo zdrowotne polskich produktów rolnych w aspekcie pozostałości środków ochrony roślin stosowanych do ich ochrony. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 49(4): 1895 - 1902.
- [88]Nowak R., Włodarczyk-Makuła M., Mamzer E. 2015. Ryzyko środowiskowe i zdrowotne wynikające ze stosowania środków ochrony roślin. *Zeszyty naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, nr. 1(11), s. 51-63
- [89]Noworyta-Głowacka J., Bieńkowski R., Wiadrowska B., Ludwicki J.K. 2010. Ocena toksykologiczna środków ochrony roślin w procesie rejestracyjnym UE. *Rocznik Państwowego Zakładu Higieny* 61, nr. 1, s.1-6
- [90]Ochoa-Acuna H.U., Białkowski W., Yale G., Hahn L. 2009. Toxicity of soybean rust fungicides to freshwater algae and *Daphnia magna*. *Exotoxicology* 18, s. 440-446
- [91]Oettmeier M., Masson K., Fedtke C., Konze J., Schmidt R.R., Miyamoto I.J., Keamey P.C. *side photosystem II. Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment*. Pergamon Press, Oxford, 3:91 - 96.
- [92]Okazaki S.K., Nishimura S., Nakamura H., Kitamura Y. 2001. A repeated 28-day oral dose toxicity study of methoxychlor in rats, based on the Enhanced OECD test guideline 407 for screening endocrine disruptive chemicals. *Arch Toxicol* 75(9), s. 513-521

- [93]Olson B.L.S., Al.-khatib K., Stahlman P., Parrish S., Moran S. 1999. Absorption and translocation of MON 37500 in wheat and other grass species. *WeedSci.* 47: 37 - 40.
- [94]Pacak A., Malina G. 2004. Ocena biodostępności pestycydów chloroorganicznych w osadach dennych. *Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka*, Politechnika Częstochowska, s. 261-269 1982. Mode of function and MO of two classes of herbicides interacting with the reducing.
- [95]Pal S., Moza P.N., Kepttrup A. 1991. Photochemistry of pendimethalin. *J. Agric. Food Chem.* 39: 797 - 800.
- [96]Pampuch R., Haberko K., Kordek M.: *Nauka o procesach ceramicznych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN 1992.
- [97]Parker J.E., Warrilow A.G.S., Mullins J.G., Kelly S.L. 2014. Resistance to antifungus that target CYP51. *J.Chem.Biol.* 7, 143-161
- [98]Panasiuk L. 1997. *Epidemiologia zatruc pestycydami w Polsce*. W: *Zagrożenia chemiczne w rolnictwie*. IMW, Lublin.
- [99]Pasher C.I. 1987. *Crushing and grinding process handbook* Ed. J. Wiley, Chichester
- [100]Paul W., Cleary P.W., Sawley M.L. 1999. Three dimensional modelling of industrial granular flows. *Second International Conference on CFD in the minerals and process industries CSIRO*, Melbourne, Australia 6-8, X, s. 95-100
- [101]Perrin - Ganier C., Breuzin C., Portal J.M., Schiavon M. 1996. Availability and persistence of isoproturon under field and laboratory conditions. *Ecotoxicol Environ Saf.* 35(3): 226 - 230.
- [102]Peterson D., Reger D., Thompson C., Al-Khatib K. 2001. *Herbicide mode of action*. Kansas State University Extension Publication, C-715, 23.
- [103]Picket A.D., Mac Phee A.W. 1965. Twenty years experience with integrated control programs in Nova Scotia apple and pear orchards. *Proc. XII Inter. Cong. Entomol*, 597 pp
- [104]Pimente D. 1996. Green revolution agriculture and chemical hazards. *The Science of the Total Environment* 188(1): 86 - 98.
- [105]Piwowar A. 2012. Postęp w dziedzinie chemicznej ochrony roślin. *Zeszyty Naukowe SGGW zeszyt 1*, s. 138-146.
- [106]Pokacka Z., Jańczak C., Ruskowska M. 1991. Opracowanie kompleksowych programów ochrony środowiska na przykładzie ochrony zbóż. *Materiały 31 Sesji Nauk Ins. Ochr. Roślin*, cz. 1, s. 21-30.
- [107]Pomorska K. 1997. *Zagrożenia związane ze stosowaniem chemicznych środków ochrony roślin różnymi technikami*. W: *Zagrożenia chemiczne w rolnictwie*. IMW, Lublin.

- [108] Pomorska K. 2001. Pesticydy w środowisku i ich oznaczanie metodą chromatografii gazowej, PAN – Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin.
- [109] Praczyk T., Skrzypczak G. 2004. Herbicydy, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań.
- [110] Pruszyński S., Dąbrowski Z.T., Hurej M., Nawrot J., Olszak R. W. 2012. Naukowe i praktyczne podstawy zwalczania szkodników w integrowanej ochronie roślin. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 52(4) s. 843-848
- [111] Przybulewska K., Nowak A. 2004. Wpływ chemicznych środków ochrony roślin na aktywność enzymatyczną bakterii glebowych. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.* 501: 375 - 382.
- [112] Raczkowski M. 2009. Ocena krótkoterminowego narażenia konsumentów na pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych wyprodukowanych w zachodniej Polsce w 2007 roku. *Żywnienie człowieka i metabolizm/Polish Journal of Human Nutrition and Metabolism*, XXXVI, 2/2: 468 - 474.
- [113] Ruiter H. Mol H.G.J., Vlieger J.J, Zande J.C. 2003. Influence of adjuvants on the emission of pesticides to the atmosphere. Review, methodology and perspectives. *Crop Science and Technology* vol. 2, BCPC, S. 513-518
- [114] Rao P.S.C., Davidson J.M. 1980. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. In *Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution*, Overcash, M. R. and Davidson, J. M. Eds. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI 9-35
- [115] Raschke U., Werner G., Wilde H., Stottmeister U. 1998. Photolysis of metribuzin in oxygenated aqueous solutions *Chemosphere* Vol. 36(8):1745 - 1758.
- [116] Reigart J.R., Roberts J.R. 1999. *Recognition and Management of Pesticide Poisonings.*, Washington DC, US Environmental Protection Agency, Fifth edition.
- [117] Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do zwolnień Ministra Rolnictwa i Rozwoju <http://www.ior.poznan.pl/22,rejestr-sor-mrirw.html>
- [118] Renwick A.G. 2002. Pesticide residue analysis and its relationship to characterization (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI). *Pest Management Science* 58:1073-1082.
- [119] Richard F., Clegg B.S., Ritcey G., 1991. Disappearance of oxyfluorfen (Goal) from onions and organic soils *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 46(4): 485 - 491.

- [120]Robak J., Rogowska M., Anyszka Z. 2012. Integrowana ochrona warzyw w Polsce aktualny stan badań i wdrożeń *Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin* 52(4): 1210 - 1216.
- [121]Rolniczy Magazyn Elektroniczny 2009. Chemiczne środki ochrony roślin Listopad Nr 34.
- [122]Rouchard J. 1997. *Toxicol Environ Chem.* 61(1 - 4): 251 - 257.
- [123]Różański L. 1992. *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- [124]Rule C.M. 2010. Stirred milling – new commiunition technology in the PGM industry. *The JOURNAL of the SOUTHEM African Institute of Mining and METALLURGY*, vol. 111, s. 101-107
- [125]Sadecka Z.2003. Pestycydy w ściekach i osadach ściekowych, *Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka*, Politechnika Częstochowska, Częstochowa , s. 308-316.
- [126]Sadło S. Partition coefficient - its determination and significance in estimation of pesticide residue losses in the course of extraction procedure. *Journal of Plant Protection Research Poznań, Poland* 38(2): 179 - 184.
- [127]Sadło S., Szpyrka E. 2001. Behaviour of pyrimrthaniln residues on tomato plants. *J. Planta protection Res.* 41(3): 290 - 296.
- [128]Sannino F., Gianfreda L. 2001. Pesticide influence on soil enzymatic activities. *Chemosphere* 45: 417 - 425.
- [129]Sapiecha-waszkiwicz A., Marjańska-Cichoń B., Miętkiwski R. 2010. Porównanie wpływu preparatów biotechnicznych Bioczos S, Biosept 33 SL i syntetycznych pestycydów na kiełkowanie zarodników grzybów owoadobójczych. *Ochrona środowiska i Zasobów Naturalnych* 46, s. 117-125
- [130]Sauter O., Angioni C. 1999. Neoclassical conductivity and bootstrap current formulas for general axisymmetric equilibria and arbitrary collisionality regime. *Physics of Plasmas* 5, DOI 10.1063/1.873249.
- [131]Savage K.E. 1977. Metribuzin persistence in soil. *Weed Sci.* 25(1): 55 - 59.
- [132]Schmidt R.R. 1974. Sencor in the biosphere. *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzdienstes* 26(5): 69 - 71.
- [133]Seńczuk W. (red.) 2005. *Toksykologia współczesna*. Wydanie I. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
- [134]Shah J. Jan M.R., Shehzad F.U., Ara B. 2011. Quantification of pendimethalin in soil and garlic samples by microwave-assisted solvent extraction and HPLC method. *Environmental Monitoring and Assessment* 175:103 - 108.

- [135]Sharom M.S., Stephenson G.R. 1976. Behavior and fate of metribuzin in eight Ontario soils. *Weed Sci.* 24(2): 153 - 160.
- [136]Sidor J., Foszcz D., Tomach P., Krawczykowski D. 2015. Młyny wysokoenergetyczne do mielenia rud i surowców mineralnych. *CUPRUM* nr 2, s. 71-85
- [137]Skoczowska K., Malek K., Ulbrich R. 2014. Badanie modelowe ruchu wypełnienia podczas pracy młynów kulowych, *Materiały Ceramiczne*, tom: 66, Nr: 3, Str. 336-340
- [138]Sławiński K., Knaś K., Gandor M., Balt B., Nowak W., Electromagnetic mill and its application for grinding and drying of coal, *Rynek Energii*, nr.1, str. 140-150
- [139] Smith M.A.K. 2004. Pendimethalin phytotoxicity and seedling weed control in Indian spinach (*Basella alba* L.). *Crop Protection* 23: 201 – 204
- [140]Sondhia S. 2012. Dissipation of pendimethalin in soil and its residues in chickpea (*Cicer arietinum* L.) under field conditions. *Bull Environ Contam Toxicol.* 89(5): 1032 - 1036.
- [141]Starczewski J. (red.) 2006. Uprawa roli i roślin. Cz. I Środowisko, Herbologia.. Akademia Podlaska Siedlce.
- [142]Starczewski J. (red.) 2006. Uprawa roli i roślin. Cz. II Rośliny uprawy polowej, echnologie uprawy roli i roślin. Akademia Podlaska Siedlce.
- [143]Stellar W.S., Smyth M. 1988. Pendimethalin (AC 92,553): Residues of AC 92, 553 in soil (postemergence, sandy loam); Kerman, California, Laboratory Report No. C-3280/Protocol No. PR88CA01.
- [144]Strandberg M. 2004. Effects of pendimethalin at lower trophic levels—a review *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57(2):190–201. 152
- [145]Strandberg M., Scott-Fordsmand J.J. 2004. Effects of pendimethalin at lower trophic levels-a review. *Ecotoxicol Environ Saf.* 57(2): 190 - 201.
- [146]Struciński P., Góralczyk K., Czaja K., Hernik A., Korcz W., Ludwicki J. K. 2007. Ocena ryzyka dla konsumenta przy przekroczeniach najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów (NDP) w żywności. *Roczn. PZH* 58(2): 377 - 388.
- [147]Struciński P., Góralczyk K., Czaja K., Hernik A., Korcz W., Ludwicki J.K.: 2006. Ocena ryzyka związana z narażeniem na pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia roślinnego na etapie środka ochrony roślin. *Rocznik PZH*.57: 303 - 315.
- [148]Sukhoparova V.P., Ryzhaya M.A. 1978. Degradation of linuron in soil and flax plants. *Khim. Sel'sk. Khoz.* 15(5): 68 - 72.
- [149]Szteke B. 2001. Pestycydy w roślinnych surowcach jadalnych. Uwarunkowanie a prawne. *Monitoring pozostałości. Biul. Nauk.* 12: 84 - 95 Olsztyn. 2007.

- [150]Taxvig C, Hass U, Axelstad M, Dalgaard M, Boberg J, Andeasen HR, Vinggaard AM. Endocrine-disrupting activities in vivo of the fungicides tebuconazole and epoxiconazole. *Toxicol Sci.* 100(2), s. 464-473
- [151]Tumidajski T., Kasińska-Pilut E., Gawenda T., Naziemiec Z., Pilut R.: Badania energochłonności procesu mielenia oraz podatności na rozdrabnianie składników litologicznych polskich rud miedzi, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Tom 26, Zeszyt 1, 61-72, 2010
- [152]Wachowska U., 2010. Charakterystyka fungicydów strobilurynowych z uwzględnieniem problemu odporności fitopatogenów(artykuł przeglądowy). *Post. Nauk Roln.* 30, 77–88
- [153]Wachowska. U., Goriewa K., Duba A. 2017. Charakterystyka grup fungicydów i induktorów odporności stosowanych w ograniczaniu występowania patogenów zbóż. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* nr 589, s. 109-121
- [154]Waleczek K., Stobiecki T. 2011. Uwolnienie Polski od problemu odpadów pestycydowych. *Chemia-zdowieśrodowisko* nr. 2, s. 9-11.
- [155]Walesiuk A., Wojewódzka-Żelazniakowicz M., Halim N., Łukasik-Głęboska M., Czaban S., Myćko G., Pazio L., Ładny J. 2010. Zatrucia środkami ochrony roślin. *Postępy Nauk medycznych* nr. 9, s. 729-735
- [156]Włodarczyk M., Siwek H., Bartkowiak A., Muszyńska A. 2009. Immobilizacja herbicydu metazachlor w hydrożelowych mikrokapsułkach” *Progress in Plant Protection/ Postępy w Ochronie Roślin* 2009, 49(3) 1461-1465.
- [157]Wołosiewicz- Głąb M., Ogonowski S., Foszcz D. 2016. Construction of the electromagnetic mill with the grinding system, classification of crushed minerals and the control system. *IFAC-Papers On Line* 49-20, s. 067-071
- [158]Wołosiewicz-Głąb, M., Foszcz, D., 2015. Comparative analysis of the possibility of obtaining fine grain size in a ball and electromagnetic mill, taking into account the optimization of transport costs of raw materials, *Logistyka*, vol. 4, pages 9930–9938.
- [159]Van Gessel J.M., Johnson Q.R. 2005. Evaluating drift control agents to reduce short distance movement and effect on herbicide performance. *Weed technology*.Vol. 19 s. 78–85.
- [160]Wu D.X., Zhang X.K., Wang J., Wang J.X., Ming-Guo Zhou M.G., Chang-Jun Chen C.J., 2014. Baseline sensitivity of *Botrytis cinerea* and risk assessment of developing resistance to the novel fungicide Y5247. *Australasian Plant Pathol.* 43, 639–651.
- [161]Zhu H., Reichard D.L., Fox R.D., Brazee R.D., Ozkan H.E. 1994. Simulation of drift of discrete sizes of water droplets from field sprayers. *Transaction of the asae*. Vol. 37 no.5s. 1401–1407.

- [162]Zhu H., Reichard D.L., Fox R.D., Brazee R.D., Ozkan H.E. 1996. Collection efficiency of spray droplets on vertical targets. Transactions of the asae. Vol. 39. No. 2 s. 415–422.
- [163]Zhu H., Reichard D.L., Fox R.D., Brazee R.D., Ozkan H.E.. 2010. Influence of spray formulation and leaf surface structures on droplet evaporation and wetted area. W: international advances in pesticide application aspects. Applied biology. No. 99 s. 333–340.
- [164]www.ikapol.pl
- [165]www.wamgroup.pl

Spis rysunków

Rys. 1 Formuła WG [źródło: Olga Kalitowska, 2015].....	10
Rys. 2. Trzystopniowa maszyna dyspergująca. [źródło: Ikapol].....	14
Rys. 3. Mieszalnik porcjowy jednowałowy [źródło: wamgroup].....	15
Rys. 4. Ruch cząstki w bębnie młyna kulowego [źródło: Gawenda, 2009].....	17
Rys. 5. Budowa młyna perełkowego [źródło: własne].....	22
Rys. 6. Otwarta komora młyna perełkowego w hali produkcyjnej [źródło: własne].....	23
Rys. 7. Młyn perełkowy w hali produkcyjnej [źródło: własne].....	23
Rys. 8. Hala produkcyjna w firmie Pestila [źródło: własne].....	29
Rys. 9. Dotykowe panele sterowania LCD [źródło: własne].....	30
Rys. 10. Widok laboratorium analiz chemicznych [źródło: własne].....	31
Rys. 11. Młyn perełkowy laboratoryjny [źródło: własne].....	31
Rys. 12. Wzór metazachloru - $C_{15}H_{22}ClNO_2$ [źródło: własne].....	32
Rys. 13. Wzór nikosulfuronu - $C_{15}H_{18}N_6O_6S$ [źródło: własne].....	33
Rys. 14. Wzór azoksystrobiny - $C_{22}H_{17}N_3O_5$ [źródło: własne].....	33
Rys. 15. Stanowisko badawcze – chromatografia cieczowa [źródło: własne].....	36
Rys. 16. Stanowisko badawcze – pH-metr [źródło: własne].....	37
Rys. 17. Stanowisko badawcze – gęstościomierz DMN 4100 M [źródło: własne].....	38
Rys. 18. Cylinder użyty do metody pienienia [źródło: własne].....	39
Rys. 19. Sito używane w badaniach [źródło: własne].....	40
Rys. 20. Cylinder używany do oznaczenia spontaniczności i zawieszalności [źródło: własne].	41
Rys. 21. Cylinder służący do badania wylewności [źródło: własne].....	43
Rys. 22. Analizator wielkości cząstek [źródło: własne].....	44
Rys. 23. Średnia zawartość substancji aktywnej w badanych preparatach Nicorn 040 SC, Nikosulfuron 040 SC, Maksymus 040 SC [g/l] [źródło: własne].....	46
Rys. 24. Zawartość substancji aktywnej w badanych preparatach Nicorn 040 SC, Nikosulfuron 040 SC, Maksymus 040 SC [g/l] w poszczególnych próbach. [źródło: własne].....	47
Rys. 25. Średni odczyn badanych pestycydów zawierających nikosulfuron jako substancję aktywną [źródło: własne].....	47
Rys. 26. Odczyn badanych pestycydów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w poszczególnych próbach. [źródło: własne].....	48
Rys. 27. Średnia gęstość [g/ml] badanych pestycydów zawierających substancję aktywną nikosulfuron. [źródło: własne].....	48

Rys. 28. Gęstość [g/ml] badanych pestycydów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w poszczególnych próbach. [źródło: własne].....	49
Rys. 29. Wielkość cząstek .[źródło: własne].....	50
Rys. 30. Zawartość substancji aktywnej w badanym preparacie Znachor 500 SC [g/l] w poszczególnych próbach. [źródło: własne].....	52
Rys. 31. Odczyn badanego pestycydu zawierającego substancję aktywną metazachlor w poszczególnych próbach. [źródło: własne].....	53
Rys. 32. Gęstość [g/ml] badanego pestycydu zawierających substancję aktywną metazachlor w poszczególnych próbach. [źródło: własne].....	53
Rys. 33. Chromatogram zawartości nikosulfuronu w preparacie Nicorn 040 SC w próbce nr 25 o zawartości substancji aktywnej 42,7 [g/l]. [źródło: własne].....	54
Rys. 34. Chromatogram zawartości nikosulfuronu w preparacie Nicosulfuron 040 SC w próbce nr 15 o zawartości substancji aktywnej 44,8 [g/l]. [źródło: własne].....	55
Rys. 35. Chromatogram zawartości nikosulfuronu w preparacie Maksymus 040 SC w próbce nr 11 o zawartości substancji aktywnej 42,7 [g/l]. [źródło: własne].....	56
Rys. 36. Chromatogram zawartości metazachloru w preparacie Znachor 500 SC w próbce nr 18 o zawartości substancji aktywnej 486,1 [g/l]. [źródło: własne].....	57
Rys. 37. Chromatogram zawartości azostrobiny w preparacie Afrodyta 250 SC w próbce 10 [źródło: własne].....	58
Rys. 38. Porównanie zawartości azoksystrobiny po roku i dwóch latach magazynowani [źródło: własne].....	59
Rys. 39. Odczyn zawiesiny po roku oraz dwóch latach przechowywania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne].....	60
Rys. 40. Gęstość substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne].....	60
Rys. 41. Spontaniczność dyspersji substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne].....	61
Rys. 42. Zawieszalność substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne].....	61
Rys. 43. Trwałość piany substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne].....	62
Rys. 44. Wylewność substancji aktywnej po roku i dwóch latach magazynowania w porównaniu z kontrolą [źródło: własne].....	62

Rys. 45. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od zawartości tej substancji i odchylenia standardowego. [źródło: własne].....	66
Rys. 47. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od odczynu i odchylenia standardowego. [źródło: własne].....	67
Rys. 48. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od odczynu i mediany. [źródło: własne].....	68
Rys. 49. Podobieństwo grup preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron w zależności od gęstości i odchylenia standardowego. [źródło: własne].....	69
Rys. 50. Podobieństwo występowania substancji aktywnej metazachlor w zależności od zawartości tej substancji w badanym preparacie i odchylenia standardowego. [źródło: własne].....	71
Rys. 51. Podobieństwo występowania substancji aktywnej metazachlor w zależności od odczynu badanego preparatu i odchylenia standardowego. [źródło: własne].....	72
Rys. 52. Podobieństwo występowania substancji aktywnej metazachlor w zależności od gęstości badanego preparatu i odchylenia standardowego. [źródło: własne].....	72
Rys. 53. Zawartość substancji aktywnej nikosulfuron w badanych preparatach w porównaniu z normami [źródło:własne].....	74
Rys. 55. Gęstość formulacji zawierającej substancję aktywną nikosulfuron w badanych preparatach w porównaniu z normami [źródło: własne].....	75
Rys. 56. Średnia wielkość cząstki w Nikosulfuronie 040 SC [źródło: własne].....	75
Rys. 57. Zawartość substancji aktywnej metazachlor w badanym preparacie w porównaniu z normami [źródło: własne].....	76
Rys. 58. Odczyn formulacji zawierającej substancję aktywną metazachlor w badanym preparacie w porównaniu z normami [źródło: własne].....	77
Rys. 59. Gęstość formulacji zawierającej substancję aktywną metazachlor w badanym preparacie w porównaniu z normami [źródło: własne].....	77
Rys. 60. Zawartość substancji aktywnej oraz odczyn badanego preparatu zawierającego substancję aktywną azoksystrobina w drugim roku przechowywania [źródło: własne].....	78
Rys. 61. Wartość pH preparatu zawierającego azoksystrobinę po dwóch latach magazynowania [źródło: własne].....	78
Rys. 62. Gęstość formulacji zawierającej substancję aktywną azoksystrobinę w badanym preparacie w porównaniu z normami w drugim roku przechowywania [źródło: własne].....	79

Spis tabel

Tab.1. Zestawienie wyników badań preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron.....	45
Tab.2. Zestawienie wielkości cząstek dla preparatu Nikosulfuron 040 SC.....	49
Tab.3. Zestawienie wyników badań preparatu zawierającego substancję aktywną metazachlor.....	51
Tab. 4. Statystyki opisowe dla preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron.	64
Tab. 5. Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników na podstawie wyliczonych statystyk dla pestycydów badanych zawierających substancję aktywną nikosulfuron dla poszczególnych przedziałów ufności.....	64
Tab. 6. Porównanie wyników dla dwóch preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron uzyskanych za pomocą testu Kruskala-Wallsa.....	67
Tab. 7. Porównanie wyników dla dwóch preparatów zawierających substancję aktywną nikosulfuron uzyskanych za pomocą testu Kruskala-Wallsa.....	68
Tab.8. Statystyki opisowe dla preparatu badanego zawierających substancję aktywną metazachlor.....	70
Tab. 9. Zbiorcze zestawienie uzyskanych wyników na podstawie wyliczonych statystyk dla badanego preparatu zawierającego substancję aktywną metazachlor poszczególnych przedziałów ufności.....	70