

KINGA MRUCZYK

Katedra Higieny Żywnienia Człowieka
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

BADANIA POZIOMÓW POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W ROŚLINNYCH PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH POCHODZĄCYCH Z TERENU WOJEWÓDZTWA LUBUSKIEGO

EVALUATION OF LEVELS OF RESIDUES OF PESTICIDES
IN FOOD PLANT PRODUCTS IN THE LUBUSKIE PROVINCE

Streszczenie. Jedną z najpowszechniejszych metod ochrony roślin i produktów roślinnych przed działaniem szkodliwych organizmów jest stosowanie substancji czynnych w preparatach pestycydowych. Celem pracy była ocena oznaczonych poziomów pozostałości pestycydów w roślinnych produktach spożywczych w odniesieniu do obowiązującego najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP). W latach 2007-2009 badaniami objęto łącznie 175 próbek artykułów spożywczych pochodzenia roślinnego pod kątem przekroczenia najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP) 62 substancji aktywnych powszechnie stosowanych w preparatach pestycydowych. Wykonano analizy 90 próbek sałaty, 59 próbek szpinaku, 26 próbek pieczarek. W 11 badanych próbkach, czyli w 6,3% ogółu badanych, stwierdzono przekroczenie NDP pozostałości pestycydów według rozporządzeń Ministra Zdrowia z 2004 i 2007 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (ROZPORZĄDZENIE... 2004, 2007) oraz według rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 396/2005 z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni (ROZPORZĄDZENIE... 2008). Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości wykrywano najczęściej w próbkach szpinaku (w pięciu próbkach, 2,86% wszystkich próbek), rzadziej w próbkach pieczarek (w czterech, 2,29%) oraz sałaty (w dwóch, 1,14%). Najczęściej wykrywanymi związkami były karbendazym i ditiokarbaminiany.

Słowa kluczowe: pestycydy, sałata, pieczarki, szpinak

Wstęp

Pestycydy należą do wielu różnych grup związków chemicznych. Są substancjami pochodzenia syntetycznego lub naturalnego wykorzystywanymi w ochronie roślin przed szkodnikami, chorobami i chwastami, a także do zwalczania pasożytów zwierząt hodowlanych, szkodliwych gryzoni itp. (PIOTROWSKI 2006). Są one bardzo powszechnie stosowane ze względu na rozległy zakres działania. Umożliwiają kontrolę ilości i jakości żywności poprzez niszczenie chwastów i szkodników oraz pomagają ograniczyć wiele chorób ludzi przenoszonych przez insekty lub gryznie (BZIUK 2001).

Oprócz celowego oddziaływania w zakresie ochrony zbiorów przed szkodnikami pestycydy mogą mieć negatywny wpływ na zdrowie ludzkie przez zanieczyszczenie żywności, wód gruntowych, gleb, a także powietrza, mogą też negatywnie wpływać na środowisko i różnorodność biologiczną. Istnieje wiele dowodów dających podstawy do sugerowania, że skala problemów powodowanych przez pestycydy jest bardzo rozległa i rośnie w Unii Europejskiej (NEUMEISTER i HAJDUK 2003). Do organizmu człowieka pestycydy przenikają głównie przez przewód pokarmowy. Dostarczone jednorazowo dawki tych środków nie są na ogół szkodliwe, jednak nawet niewielkie ilości, lecz przyjmowane stale kumulują się w organizmie i stają się niebezpieczne. Obecnie bardzo duże zainteresowanie wśród konsumentów wzbudzą bezpieczeństwo i jakość zdrowotna żywności. Obecność zanieczyszczeń chemicznych w żywności jest jednym z podstawowych kryteriów oceny bezpieczeństwa produktów żywnościowych (JUSZCZAK 2008). Potrzeba monitorowania pozostałości chemicznych środków ochrony roślin wynika z ich toksycznego działania oraz powszechnego stosowania w rolnictwie (GÓRALCZYK i IN. 1998).

Ze względu na ochronę zdrowia i życia ludzi niezbędne jest zagwarantowanie, że takie pozostałości nie występują na poziomach stanowiących jakiegokolwiek zagrożenie. NDP powinny być ustalane na najniższym osiągalnym poziomie, odpowiadającym dobrej praktyce rolniczej, dla każdego pestycydu w celu ochrony wrażliwych grup, takich jak dzieci i płody ludzkie (ROZPORZĄDZENIE... 2005). Rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy obejmuje około 1100 pestycydów stosowanych w rolnictwie, w UE oraz poza jej granicami. Wyznacza ono najwyższe dopuszczalne poziomy pestycydów dla rozmaitych produktów, takich jak mięso, mleko, warzywa, owoce, orzechy, przyprawy czy pasza dla zwierząt.

Wybór odpowiedniej metody analitycznej do oznaczania pozostałości pestycydów zależy głównie od rodzaju produktu spożywczego poddanego badaniu, tzw. matrycy, oraz od struktury chemicznej oznaczanego pestycydu. Przed przystąpieniem do oznaczania analitów należy wykonać wiele czynności, takich jak: właściwe pobranie próbki, ekstrakcja pestycydów z próbki, oczyszczanie ekstraktu oraz jego odpowiednie przygotowanie (BZIUK 2001, CAJKA i IN. 2008).

Celem pracy była ocena oznaczonych poziomów pozostałości pestycydów w odniesieniu do obowiązującego najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP). Analizę oszacowanych poziomów pozostałości prowadzono na podstawie wymienionych wcześniej rozporządzeń.

Material i metody

Badaniami objęto produkty pochodzenia roślinnego: pieczarki, sałatę oraz szpinak. Próbkę do badań były pobierane losowo przez uprawnionych próbobiorców, głównie z obrotu handlowego, na obszarze województwa lubuskiego, zgodnie z dokumentem SANCO (METHOD VALIDATION... 2007). Procedura pobierania próbek zapewniała odpowiednią reprezentatywność i jednorodność materiału badawczego. Badania na pozostałości pestycydów przeprowadziło akredytowane laboratorium badawcze Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Gorzowie Wielkopolskim.

W latach 2007–2009 przebadano łącznie 175 próbek artykułów spożywczych pochodzenia roślinnego pod kątem przekroczenia NDP pozostałości pestycydów, w tym w 2007 roku zbadano 56 próbek, w 2008 roku – 59 próbek, a w 2009 roku – 60 próbek. Wykonano analizę 90 próbek sałaty, 59 próbek szpinaku i 26 próbek pieczarek.

Badaniami objęto 62 substancje aktywne powszechnie stosowane w preparatach pestycydowych. Pozostałości do 1 września 2008 roku oceniono na podstawie rozporządzeń Ministra Zdrowia z 2004 i 2007 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (ROZPORZĄDZENIE... 2004, 2007), a od 1 września 2008 roku – w odniesieniu do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 396/2005 z dnia 23 lutego 2005 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni (ROZPORZĄDZENIE... 2005).

Metody oznaczania pozostałości pestycydów z grupy fosforo- i chloroorganicznych oraz pyretroidów bazowały na ekstrakcji pozostałości pestycydów rozpuszczalnikiem organicznym (aceton, dichlorometan). Następnie, w celu oddzielenia ekstraktów od związków, które mogłyby przeszkodzić w dokładnym ilościowym i jakościowym przebiegu analizy, zastosowano metodę chromatografii żelowej (GPC – Varian model 704), później zastosowano metodę SPE (Solid Phase Extraction) z kolumnkami firmy BAKER SPE Silica 500 mg/3 ml. Oznaczanie końcowe wykonywano metodą chromatografii gazowej z podziałem postkolumnowym na detektory NPD i ECD. Stosowano chromatograf gazowy Agilent 6890N z dozownikiem o programowanej temperaturze (PTV), a rozdziału dokonano na kolumnie firmy Restek Rtx-5ms (60 m/0,25 mm/0,25 μ m).

Pestycydy z grupy fungicydów ekstrahowano z matrycy w układzie ciecz–ciecz z zastosowaniem octanu etylu metodą opisaną w Polskiej Normie PN-EN 14333-3:2005. Pestycydy te oznaczano metodą chromatografii cieczowej z detektorem UV ($\lambda = 242$ nm). Stosowano chromatograf cieczowy Perkin Elmer Series 200, rozdziału dokonano na kolumnie RP-C18 (250 mm/4,6 mm/5 μ m).

Pestycydy z grupy ditiokarbaminianów oznaczano metodą opisaną w Polskiej Normie PN-EN 12396-3:2002. Pestycydy te oznaczono jako disiarczek węgla metodą chromatografii gazowej z detektorem μ ECD. Stosowano chromatograf gazowy Agilent 6890N z dozownikiem split/splitless, a rozdziału dokonano na kolumnie firmy Restek Rtx-5ms (60 m/0,25 mm/0,25 μ m).

W przypadku wykrycia analitu analizę potwierdzano na chromatografie gazowym Varian 4000 GC/MS/MS wyposażonym w detektor masowy z pułapką jonową lub na chromatografie cieczowym z detektorem fluorescencyjnym.

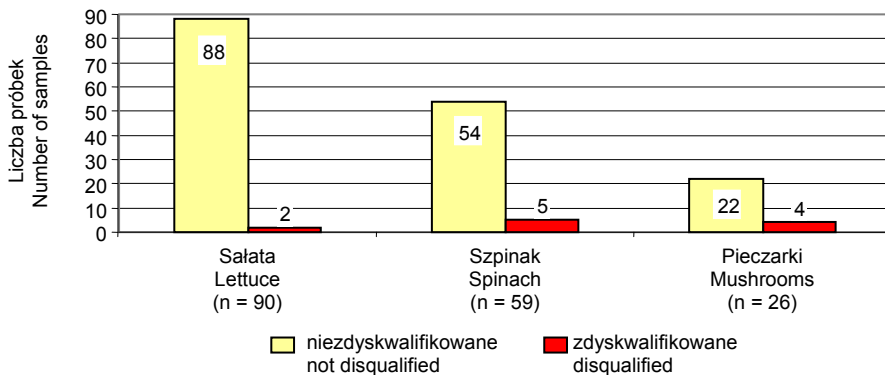
Walidację przeprowadzono na próbkach matrycy wzbogaconych dodatkiem wzorca na trzech poziomach stężeń: minimalnym, średnim i maksymalnym w odniesieniu do spodziewanych wartości pozostałości pestycydów. Wydajność metod analitycznych spełniała akceptowane kryteria. Średni odzysk otrzymany z użyciem metody analitycznej na każdym poziomie fortyfikacji i dla każdego reprezentowanego produktu (matrycy) mieścił się w zakresie 70-120%. Powtarzalność metod RDS miała wartość $\leq 20\%$ dla wszystkich związków oznaczanych daną metodą. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna nie przekraczała 20%.

Na powyższe badania laboratorium uzyskało akredytację PCA nr AB 486, w związku z tym wyniki badań miały zawsze określoną niepewność rozszerzoną na poziomie ufności 95% i współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

W latach 2007-2009 laboratorium uczestniczyło w międzynarodowych badaniach biegłości, organizowanych przez Unię Europejską. Uzyskało w nich poprawne wyniki, potwierdzając tym samym swoje kompetencje w zakresie prowadzonych badań.

Wyniki i dyskusja

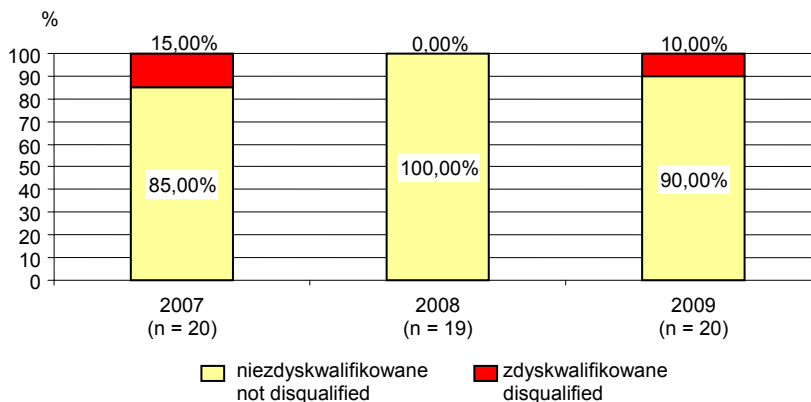
W 11 badanych próbkach, czyli w 6,3% ogółu badanych, stwierdzono przekroczenie najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów zgodnie z obowiązującymi rozporządzeniami. Ilość zbadanych próbek warzyw, w których przekroczony został NDP pozostałości pestycydów, przedstawia rysunek 1.



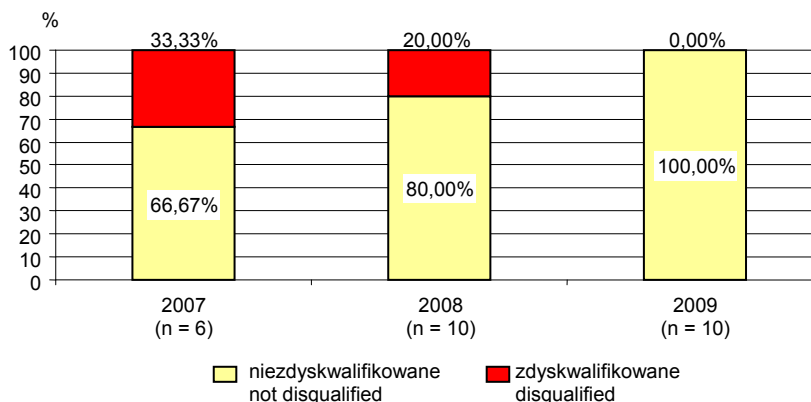
Rys. 1. Pozostałości pestycydów w badanych próbkach sałaty, szpinaku i pieczarek
Fig. 1. Pesticide residues in the investigated samples of lettuce, spinach and mushrooms

Procentowe przekroczenie najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP) pozostałości pestycydów dla poszczególnych warzyw w latach 2007-2009 przedstawiają rysunki 2, 3 oraz 4.

Wykryto przekroczenie NDP pozostałości trzech substancji aktywnych spośród 62 poszukiwanych związków, przy czym przekroczenie:



Rys. 2. Przekroczenie NDP pozostałości pestycydów w badanych próbkach szpinaku
Fig. 2. Exceeding of MRL of pesticide residues in the investigated samples of spinach

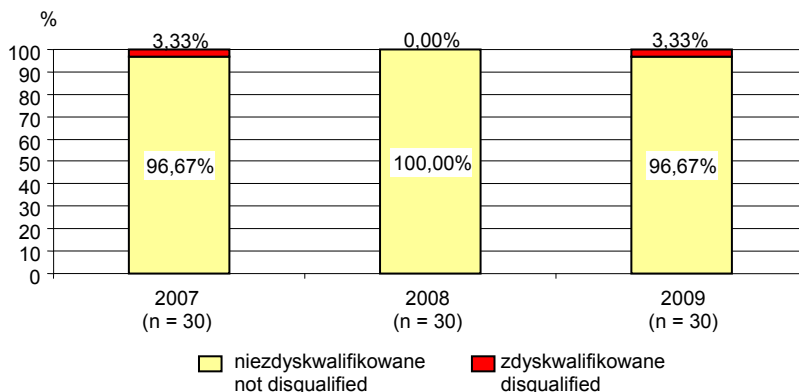


Rys. 3. Przekroczenie NDP pozostałości pestycydów w badanych próbkach pieczarek
Fig. 3. Exceeding of MRL of pesticide residues in the investigated samples of mushrooms

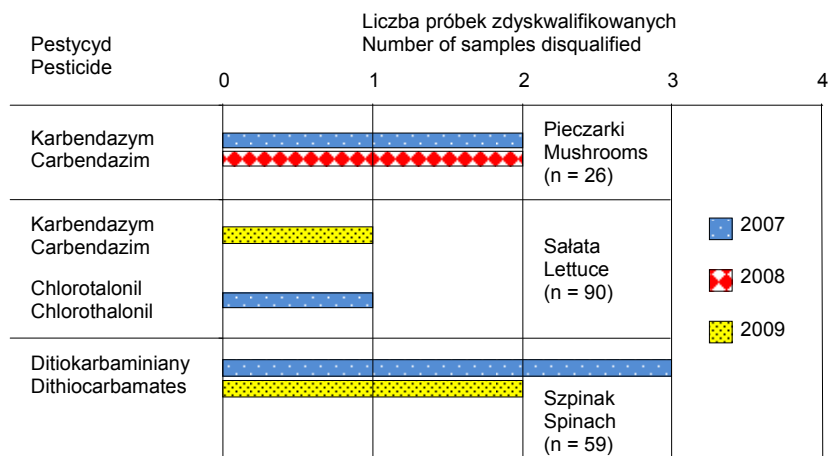
- karbendazymu wystąpiło w pięciu przypadkach (cztery próbki pieczarek, jedna próbka sałaty),
- ditiokarbaminy wystąpiło w pięciu przypadkach (pięć próbek szpinaku),
- chlorothalonil wystąpiło w jednym przypadku (jedna próbka sałaty).

Na rysunku 5 przedstawiono związki, których zawartość pozostałości pestycydów w poszczególnych produktach przekroczyła NDP.

Przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów stwierdzano najczęściej w próbkach szpinaku (w pięciu, 2,86% wszystkich próbek), rzadziej w próbkach pieczarek (w czterech, 2,29%) oraz sałaty (w dwóch, 1,14%). Najczęściej wykrywanym związkiem był karbendazym.



Rys. 4. Przekroczenie NDP pozostałości pestycydów w badanych próbkach sałaty
Fig. 4. Exceeding of MRL of pesticide residues in the investigated samples of lettuce



Rys. 5. Przekroczenia NDP pozostałości poszczególnych pestycydów w badanych próbkach pieczarek, sałaty i szpinaku

Fig. 5. Exceedings of MRLs of residues of individual pesticides in the investigated samples of mushrooms, lettuce and spinach

We wszystkich zdyskwalifikowanych próbkach (6,3%) stwierdzono przekroczenie NDP tylko przez jeden związek. Dane o stwierdzonych przekroczeniach przedstawia tabela 1.

Mruczyk K., 2012. Badania poziomów pozostałości pestycydów w roślinnych produktach spożywczych pochodzących z terenu województwa lubuskiego. Nauka Przyr. Technol. 6, 2, #19.

Tabela 1. Pozostałości pestycydów wykryte w badanych próbkach
Table 1. Pesticide residues detected in the investigated samples

Substancja aktywna Active substance	Liczba badanych próbek Number of investigated samples	Próbki z pozostałościami pestycydów > NDP Samples with remains of pesticides > MRL		NDP MRL	Wykryte przekroczenia Detected excesses (mg/kg)
		n	%		
Karbendazym Carbendazim	175	5	2,86	0,1	0,90; 0,95; 0,35; 2,91; 0,42
Chlorotalonil Chlorothalonil	175	1	0,57	0,01	0,32
Ditiokarbaminiany Dithiocarbamates	175	5	2,86	0,05	0,24; 0,46; 0,21; 0,54; 0,32

Wnioski

1. W 6,3% badanych próbek stwierdzono przekroczenie najwyższych dopuszczalnych norm pozostałości pestycydów.
2. W grupie związków przekraczających obowiązujące normy pozostałości substancji aktywnych stanowiły fungicydy (w próbkach szpinaku, pieczarek i sałaty).
3. Przypadki przekroczeń NDP pozostałości fungicydów uzasadniają potrzebę kontynuowania i poszerzania badań w tym kierunku.
4. Pozostałości pestycydów w badanych warzywach jednoznacznie wskazują na stosowanie przez część producentów żywności środków chemicznych w znacznych ilościach.
5. W aspekcie bezpieczeństwa pieczarki niosą ze sobą większe ryzyko narażenia zdrowia konsumentów niż szpinak i sałata.

Literatura

- BZIUŁ M., 2001. Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie. WN-T, Warszawa.
- CAJKA T., HAJŠLOVA J., LACINA O., MASTOVSKA K., LEHOTAY S.J., 2008. Rapid analysis of multiple pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporiser injection–low-pressure gas chromatography–high-resolution time-of-flight mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1186: 281-294.
- GÓRALCZYK K., LUDWICKI J.K., CZAJA K., STRUĆIŃSKI P., 1998. Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce. Roczn. PZH 49, 3: 331-339.
- JUSZCZAK L., 2008. Chemiczne zanieczyszczenia żywności i metody ich oznaczania. Cz. I. Labor. Przegl. Ogólnopol. 3: 38-42.
- METHOD VALIDATION and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. 2007. Document No. SANCO/3131/2007.
- NEUMEISTER L., HAJDUK E., 2003. Pesticides registered in Eastern European countries, usage, registration, identification and evaluation. Part 1: Poland. PAN Germany Pestizid, Hamburg.

- PIOTROWSKI J.K., 2006. Podstawy toksykologii. Kompendium dla studentów szkół wyższych. WN-T, Warszawa.
- PN-EN 12396-3:2002. Żywność o niskiej zawartości tłuszczu. Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu. Część 3: Metoda ksantogenianowa z wykorzystaniem spektrometrii UV. PKN, Warszawa.
- PN-EN 14333-3:2005. Żywność o niskiej zawartości tłuszczu. Oznaczanie fungicydów z grupy benzimidazolu: karbendazymu, tiabendazolu i benomylu (jako karbendazym). Część 3: Metoda HPLC z oczyszczaniem metodą podziału w układzie ciecz-ciecz. PKN, Warszawa.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni. 2004. Dz. U. 85, poz. 801 z późn. zm.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 roku w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni. 2007. Dz. U. 119, poz. 817 z późn. zm.
- ROZPORZĄDZENIE (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG. 2005. Dz. U. UE L 70/1 z późn. zm.

EVALUATION OF LEVELS OF RESIDUES OF PESTICIDES IN FOOD PLANT PRODUCTS IN THE LUBUSKIE PROVINCE

Summary. One of the most common methods of protecting plants and plant products against harmful organisms is the use of active substances in pesticides. Aim of this study was to evaluate the residue levels detected in relation to the current maximum level of MRLs. In 2007-2009 studies included a total of 175 samples of foodstuffs of plant origin at an angle exceeding the maximum residue limit (MRL) 62 active ingredients commonly used in pesticides. The analysis of 90 samples of lettuce, 59 samples of spinach, 26 samples of mushrooms were performed. In 11 samples analysed, i.e. 6.3% of all studied, had pesticide residues exceeding MRL in accordance with the regulations of the Minister of Health from 2004 and 2007 (ROZPORZĄDZENIE... 2004, 2007) and regulation of the European Parliament and of the Council No 396/2005 of 23 February 2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin (ROZPORZĄDZENIE... 2008). Exceeded maximum residue was detected frequently in samples of spinach – five (2.86%), less often in samples of mushrooms – four (2.29%) and lettuce – two (1.14%). Most frequently detected compounds were carbendazim and dithiocarbamates.

Key words: pesticides, lettuce, common mushrooms, spinach

Mruczyk K., 2012. Badania poziomów pozostałości pestycydów w roślinnych produktach spożywczych pochodzących z terenu województwa lubuskiego. *Nauka Przyr. Technol.* 6, 2, #19.

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Kinga Mruczyk, pl. Jana Pawła II 8/10, 66-400 Gorzów Wlkp., Poland, e-mail: kinga-s1@tlen.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

7.11.2011

Do cytowania – For citation:

*Mruczyk K., 2012. Badania poziomów pozostałości pestycydów w roślinnych produktach spożywczych pochodzących z terenu województwa lubuskiego. *Nauka Przyr. Technol.* 6, 2, #19.*