

Magdalena BOROWIEC¹, Marta HUCULAK¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

OCENA ZAWARTOŚCI DITIOKARBAMINIANÓW I PYRETHROIDÓW W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH ZGODNIE Z OBOWIĄZUJĄCYM W POLSCE PRAWODAWSTWEM

ASSESSMENT OF DITHIOCARBAMATES AND PYRETHROIDS CONTENT IN FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAWS IN FORCE

Abstrakt: Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pozostałości pestycydów z grupy pyretroidów i ditiokarbaminianów w pomidorach. Badano warzywa pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w żadnej z próbek poddanych analizie chemicznej na zawartości ditiokarbaminianów nie stwierdzono przekroczeń najwyższych dopuszczalnych poziomów NDP określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni; w żadnej z próbek nie stwierdzono przekroczeń NDP pozostałości pyretroidów: bifentryny, cypermetryny i deltametryny.

Słowa kluczowe: insektycydy, fungicydy, toksyczność, najwyższy dopuszczalny poziom

Bezpieczeństwo żywności jest obok jej wartości odżywczych jednym z najważniejszych czynników, mających wpływ na zdrowie człowieka, dlatego monitoring żywności jest podstawowym sposobem, umożliwiającym ocenę jej jakości zdrowotnej w odniesieniu do populacji. Ma on szczególne znaczenie dla oceny narażenia ludności na pozostałości pestycydów w środkach spożywczych, bowiem pozwala na wskazanie tych pestycydów, które występują w największych ilościach w żywności oraz tych produktów spożywczych, które najczęściej zawierają ich pozostałości. Potrzeba śledzenia pozostałości chemicznych środków ochrony roślin w żywności wynika również z ich toksycznego działania oraz powszechności stosowania w rolnictwie [1, 2].

Pestycydy są szeroko stosowanym i jak dotąd najskuteczniejszym sposobem ochrony upraw i produktów pochodzenia roślinnego przed szkodnikami. Związki te oprócz korzystnego wpływu na produkcję roślinną mogą powodować groźne działania uboczne, wynikające z faktu, że na ogół są to substancje o właściwościach toksycznych. Ustalanie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni ma na celu ochronę zdrowia konsumentów [3-8].

Insektycydy

Insektycydy to najczęściej i najpowszechniej stosowane w ochronie roślin środki owadobójcze. Do tej grupy należą pochodne węglowodorów chlorowanych. Związki te dobrze akumulują się w organizmie, gdzie niezmiennione zalegają przez długi okres.

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 30 39, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

Powolne kumulowanie się tych substancji w organizmie powoduje, że zatrucia te przebiegają w postaci utajonej, nie dając objawów patologicznych przez wiele lat.

Syntetyczne pyretroidy, należące do grupy insektycydów, pochodnych kwasu chryzantemowego, charakteryzują się szerokim spektrum działania w stosunku do owadów. Dopuszczone zostały one do stosowania w ochronie warzyw, ziemniaków, owoców, roślin przemysłowych, a także lasów. Tak szeroki zakres ich stosowania stwarza niebezpieczeństwo pozostałości tych związków w żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Cechuje je duża aktywność insektobójcza oraz mała toksyczność dla organizmów stałocieplnych. Wadą jest mała trwałość i szybki rozkład pod wpływem czynników zewnętrznych, szczególnie światła, co sprawiło, że znalazły one zastosowanie tylko do zwalczania szkodników w pomieszczeniach zamkniętych [9].

Fungicydy

Fungicydy to środki grzybobójcze, do których należą m.in. pochodne kwasu ditiokarbaminowego [9, 10]. Ditiokarbaminiany są jedną z najważniejszych grup wśród fungicydów stosowanych w rolnictwie. Należą do substancji o małej toksyczności. Do organizmu dostają się przez przewód pokarmowy i układ oddechowy, a następnie gromadzą się wybiórczo w tarczycy i gruczołach płciowych. Większość z nich utrzymuje się w organizmie do tygodnia (wyjątek: tiuram - do miesiąca), ulegając przemianom do bardziej toksycznych metabolitów [9]. Ditiokarbaminiany są analizowane w przeliczeniu na disiarczki węgla CS₂.

Wymagania prawne

Zawartości najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni [3].

Metodyka badań

Zasady pobierania próbek

Zasady pobierania próbek na zawartość pozostałości pestycydów określa procedura Państwowego Zakładu Higieny - Zakład Toksykologii Środowiskowej „Metody pobierania próbek produktów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego dla celów badania zgodności z NDP pestycydów” [11].

Oznaczanie pozostałości pestycydów

Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów

Metoda spektrofotometrycznego oznaczania ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu polega na ogrzewaniu próbki z kwasem chlorowodorowym i chlorkiem cyny(II) w celu uwolnienia disiarczku węgla z obecnych w niej pozostałości ditiokarbaminianów. Disiarczek węgla jest odbierany z układu i oczyszczany przez destylację, a następnie zbierany w etanolowym roztworze octanu miedzi(II) i dietanoloaminy. Absorbancja

produktów reakcji mierzona była przy długości fali $\lambda = 435$ nm. Oznaczenie wykonane było zgodnie z normą PN-EN 12396-1 [12].

Oznaczanie pozostałości pyretroidów

Oznaczanie pozostałości pyretroidów w materiale roślinnym wg Wydawnictw Metodycznych Państwowego Zakładu Higieny z roku 1988 „Metody badania pozostałości pestycydów” polega na ekstrakcji pyretroidów z materiału roślinnego do roztworu metanolowo-wodnego, reekstrakcji do *n*-heksanu i ilościowym oznaczeniu tych związków w ekstrakcie heksanowym metodą chromatografii gazowej [13].

Omówienie wyników badań

Wyniki analiz chemicznych w kierunku pozostałości ditiokarbaminianów

Na obecność pozostałości ditiokarbaminianów przebadano osiem próbek pomidorów, które pobrane zostały na terenie województwa dolnośląskiego.

Zawartość pozostałości ditiokarbaminianów obliczono jako ułamek masowy pozostałości *w*, w miligramach na kilogram produktu wyrażony w przeliczeniu na CS₂ [12]:

$$w = \frac{m_c}{m_t}$$

gdzie:

m_c - masa uwolnionego disiarczku węgla (odczytana z krzywej wzorcowej) [μg],

m_t - masa badanego materiału (przed usunięciem jakichkolwiek fragmentów, np. pestek) [g].

Za wynik przyjęto średnią arytmetyczną dwóch równoległe wykonanych oznaczeń.

W tabeli 1 przedstawiono zawartość pozostałości ditiokarbaminianów w pomidorach w przeliczeniu na disiarczek węgla.

Tabela 1
Zawartość pozostałości ditiokarbaminianów w próbkach pomidorów w przeliczeniu na CS₂ [mg/kg pomidorów]

Dithiocarbamate residue content in tomatoes samples in terms of CS₂ [mg/kg of tomatoes]

Nr próbki pomidorów	Zawartość pozostałości ditiokarbaminianów w próbce w przeliczeniu na disiarczek węgla [mg/kg]
1	0,090
2	0,090
3	0,005
4	0,100
5	0,110
6	0,155
7	0,095
8	0,090

W żadnej z przebadanych próbek nie stwierdzono przekroczeń pozostałości ditiokarbaminianów, które w przypadku pomidorów wynoszą 3,0 mg/kg produktu.

Niewielkie zawartości tych zanieczyszczeń w przebadanym materiale roślinnym mieszczą się w granicach NDP, które określa załącznik 1 Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. [3].

Wyniki analiz chemicznych na zawartość pozostałości pyretroidów

Zawartość pyretroidów w materiale roślinnym w [mg/kg produktu] obliczono według wzoru [11]:

$$C_x = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3}{m \cdot V_2}$$

w którym:

C_x - stężenie badanej substancji [mg/kg produktu],

C - stężenie w ekstrakcie, uzyskanym z próbki poddanej analizie [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$],

m - masa próbki pobrana do analizy [g],

V_1 - objętość, do której uzupełniono zagęszczony eluat [cm^3],

V_2 - ilość przesącza pobrana do analizy [cm^3],

V_3 - ilość rozpuszczalnika pobrana do ekstrakcji [cm^3].

Na zawartość pozostałości pyretroidów zostało przebadanych osiem próbek pomidorów. Zawartości pozostałości pyretroidów w próbkach pomidorów przedstawiono w tabeli 2.

Zawartość pozostałości pyretroidów w próbkach pomidorów [mg/kg pomidorów]

Tabela 2

Pyrethroid residue content in tomatoes samples [mg/kg of tomatoes]

Table 2

Nr próbki pomidorów	Zawartość pozostałości pyretroidów [mg/kg]		
	bifentryna	cypermetryna	deltametryna
1	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
2	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
3	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
4	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
5	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
6	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
7	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *
8	< 0,01 *	< 0,04 *	< 0,05 *

* poniżej granicy oznaczalności (below the determinability limit)

W przebadanych próbkach pomidorów nie stwierdzono zawartości pyretroidów. Najwyższe dopuszczalne poziomy (NDP) pozostałości pyretroidów w badanym produkcie wynoszą [3]:

- bifentryna 0,2 mg/kg produktu,
- cypermetryna 0,5 mg/kg produktu,
- deltametryna 0,3 mg/kg produktu,

zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pozostałości pestycydów z grupy pyretroidów i ditiokarbaminianów w pomidorach. Badaniu zostały poddane warzywa pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że:

- W żadnej z próbek poddanych analizie chemicznej, w kierunku zawartości ditiokarbaminianów nie stwierdzono przekroczeń NDP określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.
- W żadnej z próbek poddanych analizie chemicznej w kierunku zawartości pyretroidów nie stwierdzono pozostałości: bifentryny, cypermetryny, deltametryny, co jest zgodne z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. w sprawie NDP pozostałości środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.

Stosowanie chemicznych środków ochrony roślin w dawkach zalecanych przez producenta gwarantuje, że efekty uboczne są niewielkie i ustępują po krótkim czasie. Dopiero wielokrotne zwiększenie dawki prowadzi do silniejszych lub dłużej trwających zakłóceń.

Literatura

- [1] Góralczyk K., Ludwicki J. K., Czaja K. i Struciński P.: *Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce*. Roczn. Państ. Zakł. Higieny, 1998, **49**(3), 331-339.
- [2] Karłowski K., Andrzejewska E., Urbanek-Karłowska B., Windyga B. i Wojciechowska-Mazurek M.: *Propozycje zmian w Polskim ustawodawstwie żywnościowym w zakresie substancji dodatkowych, zanieczyszczeń chemicznych i mikrobiologicznych*. Państ. Zakł. Higieny, Warszawa 1997.
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. DzU Nr 19 z dnia 4 lipca 2007 r., poz. 817.
- [4] Council on Scientific Affairs: *Educational and Informational Strategies to Reduce Pesticide Risks*. Prevent. Med., 1997, **26**(2), 191-200.
- [5] Richardson M.: *Pesticides - friend or foe?* Water Sci. Technol., 1998, **8**, 19-25.
- [6] Nikonorow M.: *Zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne żywności*. WNT, Warszawa 1980.
- [7] Nowak A.: *Wykorzystanie mikroorganizmów w biotechnologii środowiskowej*. Chem. Inż. Ekol., 1997, **4**(6), 869-893.
- [8] Smoczyński S. i Amarowicz R.: *Chemiczne skażenia żywności*. WNT, Warszawa 1988.
- [9] <http://www.wsip.com.pl/serwisy/czaschem/artykuły>
- [10] Kędzierska I. i Kędziński W.: *Ekologiczna profilaktyka chorób uwarunkowanych przez czynniki środowiskowe*. Wyd. Med., Warszawa 1997.
- [11] Państwowy Zakład Higieny. Zakład Toksykologii Środowiskowej: *Metody pobierania próbek produktów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego dla celów badania zgodności z NDP pestycydów*. Warszawa 2002.
- [12] PN-EN 12396-1:2002 - *Żywność o niskiej zawartości tłuszczu - Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu*.
- [13] Opracowanie zbiorowe: *Metody badania pozostałości pestycydów*. Wyd. Metod. PZH, Warszawa 1988.

ASSESSMENT OF DITHIOCARBAMATES AND PYRETHROIDS CONTENT IN FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAWS IN FORCE

Abstract: Eight samples of tomatoes, uptaken in the Lower Silesian province, were tested for the presence of dithiocarbamates and pyrethroids. The tests covered the determination of the residue content of pesticides belonging to the groups of pyrethroids and dithiocarbamates in tomatoes. Vegetables coming from the area of the

Lower Silesian province were tested. On the basis of the test results it has been established that: in none of the samples subjected to the chemical analysis for the dithiocarbamate residue content any exceedance of MAR (Maximum Allowable Residues) defined in the Health Ministry Order of 16 May 2007 concerning the maximum allowable pesticide residue levels in foodstuffs or on their surface was found; in none of the samples subjected to the chemical analysis for the pyrethroid content any residues of: bifenthrine, cypermethrin and deltamethrin were found.

Keywords: insecticides, fungicides, toxicity, maximum allowable levels