

ZAWARTOŚĆ POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW
CHLOROORGANICZNYCH W WYBRANYCH MROŻONYCH
WARZYWACH Z RYNKU LUBELSKIEGO

Jarosław Mazurkiewicz, Tomasz Czernecki

Katedra Biotechnologii, Żywnienia Człowieka i Towaroznawstwa Żywności
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Skromna 8, 20-950 Lublin
e-mail: jaroslaw.mazurkiewicz@up.lublin.pl

Streszczenie. W przeprowadzonych analizach oznaczono pozostałość 16 pestycydów chloroorganicznych: Alachlor, Aldryna, α -Endosulfan, β -Endosulfan, Chlorotalonil, Cypermetryna, Deltametryna, Dichlofluamid, Dieldryna, Heksachlorobenzen, Heptachlor, p,p' – DDT, p,p' – Metoksychlor, Propachlor, Trifluralin, λ -Cyhalotryna w mrożonych warzywach pochodzących z rynku lubelskiego zebranych w latach 2008 i 2009. W przeprowadzonych badaniach do oczyszczania próbek wykorzystano metodę ekstrakcji w fazie stałej (SPE) (według J. T. Baker) i chromatografię gazową z detektorem wychwytu elektronów (ECD). Wszystkie próby z roku 2009 zawierały minimum jedną pozostałość środków ochrony. Badania przeprowadzone na próbach wybranych warzyw pochodzących z tych lat z rynku lubelskiego świadczą o tendencji wzrostowej zawartości pestycydów chloroorganicznych.

Słowa kluczowe: pestycydy chloroorganiczne, warzywa mrożone, odzysk pestycydów

WSTĘP

Insektycydy chloroorganiczne są to węglowodory chlorowane, należą do związków bardzo trwałych, tzw. persystentnych. Trudno ulegają rozkładowi pod wpływem warunków atmosferycznych i biochemicznych oraz prawie nie ulegają rozkładowi w żywych organizmach. Obecnie pozostałości insektycydów chloroorganicznych zalicza się do grupy związków zwanych w skrócie POPs (Persistent Organic Pollutants) (Czaplicki i in. 1998).

Grupa tych związków znacznie różni się między sobą budową i zawartością chloru, a tym samym właściwościami toksycznymi, fizycznymi i chemicznymi. Należą one do trucizn kontaktowych, chociaż działają na przewód pokarmowy

i drogi oddechowe owadów. Natomiast na rośliny nie działają szkodliwie. Stosowane są do niszczenia owadów w uprawach rolnych, leśnych, insektów u ludzi i zwierząt oraz do niszczenia owadów w budynkach (Biziuk i in. 2001). Związki te są powszechnie obecne w organizmach ludzi i zwierząt i krążą w ekosystemie mimo, że niektóre z nich zostały wycofane z obrotu już 20-30 lat temu (You i in. 2004). Mają zdolność do kumulacji w tkankach ludzkich i w mleku kobiet, dlatego człowiek jako ostatnie ogniwo łańcucha pokarmowego jest najbardziej narażony na ich niebezpieczne działanie (Sitarska i Kluciński 1999),

Mimo, że związki te już dawno zostały wycofane nadal wykrywa się je w organizmie człowieka. Przyczyną takiej sytuacji jest powolne tempo wydalania z organizmu, np. okres półtrwania DDT w tkance tłuszczowej wynosi 5-7 lat. Najczęściej wykrywane związki z tej grupy to p, p' DDT i w małych ilościach Lindan. Główne skutki jakie powstają po kontakcie z tymi związkami to rak trzustki, białaczka, a także inne poważne choroby (Garrido i in. 2003),

Wiele pestycydów ulega bioakumulacji w organizmach żywych. Jest to szczególnie niebezpieczne dla organizmów znajdujących się na końcu łańcucha pokarmowego. Organizmy takie w swoim pokarmie przyjmują wtedy dużą dawkę wzbogaconych zanieczyszczeń a zawartość pestycydów skumulowanych może zostać biologicznie zwielokrotniona. Bioakumulacja jest zazwyczaj wyższa w organizmach wodnych niż w lądowych (Rembiałkowska 2000, Biziuk i in. 2001).

Zdolność kumulacji pestycydów w organizmie człowieka na długie lata potwierdziły badania krwi zorganizowane przez WWF (Światowy Fundusz Na Rzecz Przyrody). Badania zostały przeprowadzone na znanych osobach ze świata sportu, medycyny i mediów. Wyniki wykazały, że krew każdej z badanych osób skażona była mieszaną chemicznych substancji. Wśród nich znajdowały się m. in.: pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenyle, i inne. Ponad połowa tych związków stanowiła substancje wycofane z produkcji wiele lat temu. Świadczy to o tym, że związki te są trwałe i zdolne do bioakumulacji w środowisku i w organizmach ludzi (Zientek-Varga 2005),

Najbardziej toksyczne są związki chloroorganiczne, które dostają się do organizmu głównie przez przewód pokarmowy, najczęściej po spożyciu ryb i skorupiaków morskich (Biziuk i in. 2001). Gromadzą się głównie w tłuszczu i mleku zwierząt oraz ludzi. Ponadto kumulują się w mózgu, nerkach, wątrobie i innych narządach, gdzie powodują chroniczne zaburzenia funkcji tych narządów (Rembiałkowska 2000).

Wycofywanie przeważającej liczby środków ochrony roślin z obrotu potwierdza fakt, że są to substancje niebezpieczne dla zdrowia człowieka. Dlatego ważne jest, aby prowadzić badania nad pozostałościami środków ochrony roślin. Badania takie powinny być stale poszerzane. Powinny obejmować jak najwięcej substancji aktywnych i gatunków warzyw, owoców, zbóż i przetworzonych produktów pochodzenia roślinnego (Gnusowski i in. 2005, Gnusowski i Nowacka 2005).

Celem niniejszej pracy jest określenie pozostałości pestycydów chloroorganicznych w mrożonych warzywach pochodzących z rynku lubelskiego zebranych w latach 2008 i 2009.

MATERIAŁ I METODY

Warzywa poddane analizie to warzywa mrożone firmy „A” (marchew, szpinak, żółta fasolka szparagowa), firmy „B” (brokuł, brukselka, kalafior) i „C” (brokuł, jarmuż, żółta fasolka szparagowa, kalafior, por oraz pomidor). Próbki te zostały zebrane w 2008 i 2009 roku w trzech terminach zbiorów rożnych dla każdego warzywa i przechowywane były w temperaturze -18°C .

W przeprowadzonych analizach oznaczono pozostałość 16 pestycydów: Alachlor, Aldryna, α -Endosulfan, β -Endosulfan, Chlorotalonil, Cypermetryna, Deltametryna, Dichlofluamid, Dieldryna, Heksachlorobenzen, Heptachlor, p,p' – DDT, p,p' – Metoksychlor, Propachlor, Trifluralin, λ -Cyhalotryna. Z rozmrożonego produktu przygotowano próbę, a następnie przeprowadzono ekstrakcję pestycydów najpierw w fazie wodnej dichlorometanem a następnie w fazie stałej. W przeprowadzonych badaniach została wykorzystana metoda SPE (Solid Phase Extraction) według J. T. Baker An 405 (2528x3293x2 triff).

Odważono 50 g. próbki i dodano 100 ml acetonu. Homogenizowano ją w homogenizatorze Universal Laboratory Aid typ 309 przez 5 minut. Następnie przesączono przez sączek przemylając bezwodnym siarczanem sodu. Czynności te wykonano powtórnie dodając tym razem 50 ml acetonu. Powstała ilość 150 ml ekstraktu acetonu umieszczono w rozdzielaczu i dodano: 300 ml wody destylowanej, 30 ml nasyconego chlorku sodu oraz 70 ml dichlorometanu. Rozdzielacz zamknięto i dobrze wytrząsano mieszaninę. Następnie spuszczone do kolby dolną warstwę powstałą po rozdzieleniu. Ponownie dodano 70 ml dichlorometanu i dobrze wytrząsano. Po rozwarstwieniu spuszczone dolną warstwę do tej samej kolbki oraz dodano 5 g bezwodnego siarczanu sodu. Powstały ekstrakt odparowano w wyparce BUCHI typ SR w temperaturze 45°C do otrzymania suchego Na_2SO_4 . Następnie rozpuszczono go w 10 ml mieszaniny: aceton/heksan (10:90). Powstały roztwór gotowy był do oczyszczania na kolumnkach.

Ekstrakcję przeprowadzono w stacji Vac Elut 20 z szklanymi kolumnkami 3 ml firmy Bakerbond wypełnionymi żelem krzemionkowym. Próbę w ilości 1 ml wprowadzono do kolumnki. Następnie przepłukano ją kolejno dwoma przygotowanymi wcześniej mieszaninami o różnej polarności: Si-5 ml eter/heksan (20:80) i S2-5 ml eter/heksan (60:40). Każdy roztwór zebrano w oddzielną fiolkę i podano do analizy na chromatografie gazowym.

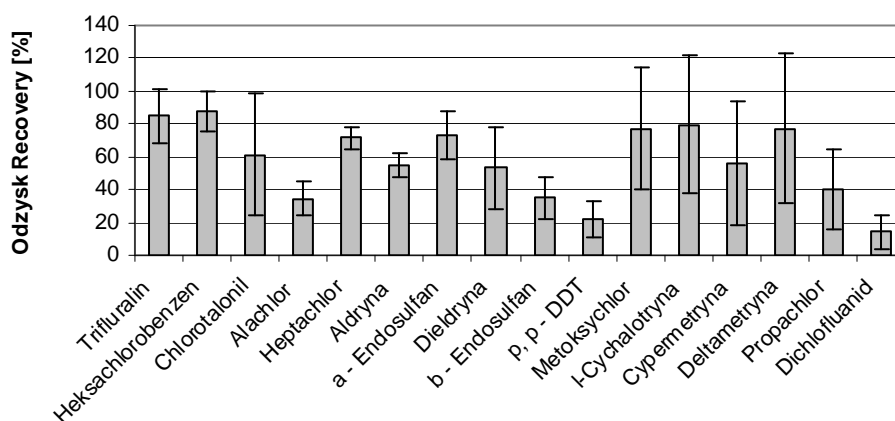
Przygotowane ekstrakty poddano analizie na chromatografie gazowym Shimadzu GC-14A Nuclide ^{63}Ni , Quantity 370 MBg (10 mLi) z detektorem wychwytu elektronów (ECD) i kolumną dedykowaną do oznaczania pestycydów chloroorganicznych.

nych DB-5 firmy J & W Scientific (długość 30 m, średnica 0,53 mm, film 1,5 μm). Przygotowano 1 ml roztwory próbek z dodatkiem 100 μl krezolu ($40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) jako standardu zewnętrznego. Z tak przygotowanych roztworów pobrano 0,3 μl próbki i wprowadzono na układ chromatograficzny. Rozdziału dokonano przy temperaturze dozownika 250°C , programem temperaturowym pieca kolumny: $140^\circ\text{C} - 2 \text{ min.}$, przyrost od $140-240^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), $240^\circ\text{C} - 2 \text{ min.}$, przyrost od $240-275^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), $275^\circ\text{C} - 9 \text{ min.}$, temperaturze detektora ECD 325°C . W analizie zastosowano azot jako gaz nośny w przepływie kolumnowym $6,8 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ i przepływie gazu przez detektor $45,4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Aby obliczyć rzeczywiste stężenie pestycydów w próbach oznaczono wcześniej ich odzyski w poszczególnych warzywach, a następnie wyliczono średni odzysk dla każdego z pestycydów. W wynikach podano najwyższe wykryte dla danych warzyw pozostałości pestycydów.

WYNIKI

Na rysunku 1 przedstawiono odzyski dla poszczególnych pestycydów uzyskane po uśrednieniu odzysków rzeczywistych z badanych warzyw. Głównie są to wartości powyżej 50%. Niższe wartości uzyskały jedynie Alachlor, beta-Endosulfan, p, p' – DDT, Propachlor i Dichlofluanid. Zaniżone wartości średniego odzysku mogły być spowodowane słabym odzyskiem dla jednego lub kilku z badanych warzyw.



Rys. 1. Odzyski pestycydów chloroorganicznych uzyskane po uśrednieniu odzysków rzeczywistych badanych warzyw

Fig. 1. The recoveries of the chloroorganic pesticides obtained after averaging of real recoveries of studied vegetables

Odzyski w niektórych przypadkach różniły się między sobą znacznie (tab. 1). W przypadku, gdy odzysk osiągał wartość powyżej 100% można było przypuszczać, że podczas ekstrakcji dany pestycyd mógł łączyć się z innymi związkami występującymi w próbie, przez co zwiększała się jego ilość lub mogło być to skutkiem odparowania rozpuszczalnika. Wg danych literaturowych dopuszczalne są odzyski do 120%.

Tabela 1. Rzeczywisty, procentowy odzysk pestycydów otrzymany dla warzyw poddanych analizie
Table 1. The actual percentage recovery of pesticides obtained for vegetables subjected to the analysis

Pestycydy Pesticides	Odzysk – Recovery (%)					
	Brokuł Broccoli	Brukselka Brussels sprouts	Fasolka French beans	Kalafior Cauliflower	Marchew Carrot	Szpinak Spinach
Trifluralin	72,2	86,9	87,9	112,6	87,6	60,4
Hexachlorobenzen	107,7	94,5	85,5	69,2	82,0	87,5
Chlorothalonil	7,7	10,1	95,8	80,05	83,5	88,6
Alachlor	26,7	45,9	16,4	35,8	36,6	45,9
Heptachlor	68,6	81,8	62,6	64,6	70,8	79,6
Aldrin	46,4	64,1	46,9	53,2	54,3	63,0
α – Endosulfan	50,4	73,3	57,2	81,7	85,71	89,6
Dieldrin	6,6	75,9	43,6	71,2	45,2	75,7
β - Endosulfan	12,8	41,9	19,6	44,1	46,1	43,8
p, p – DDT	3,5	24,8	10,7	26,3	31,2	32,7
Methoxychlor	21,5	89,4	28,7	96,6	117,3	108,0
λ -Cychalotrin	15,4	110,0	26,0	103,3	109,9	113,4
Cypermترین	0	55,6	12,3	89,08	88,8	90,5
Deltamترین	0	96,9	30,28	95,9	119,6	118,0
Propachlor	14,6	59,6	38,3	76,4	46,2	6,52
Dichlofluanid	32,0	1,2	12,1	20,5	15,2	3,54

W roku 2008 wykryto bardzo mało pozostałości środków ochrony roślin (tab. 2). Najbardziej zanieczyszczony pozostałościami środków ochrony roślin okazał się

kalafior oraz jarmuż. Żadnej z badanych substancji nie stwierdzono w fasolce i pomidorze. Wszystkie wykryte pozostałości pestycydów chloroorganicznych mieściły się w normach najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) ustalonych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia (2007).

Tabela 2. Wykryte pozostałości pestycydów w badanych warzywach ze zbioru w 2008 roku porównane z obowiązującą normą

Table 2. Detected remainders of pesticides in studied vegetables from 2008 harvest as compared with the valid norm

Pestycydy Pesticides	Stężenie – Concentration (mg·kg ⁻¹)											
	Brokuł Broccoli		Jarmuż Curly kale		Fasolka French beans		Kalafior Cauliflower		Por Leek		Pomidor Tomato	
	NDP*	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test
Trifluralin	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0
Hexachlorobenzen	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0
Chlorothalonil	3	0,01	0,01	0,01	2	0	3	0,46	0,5	0	2	0
Alachlor	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0
Heptachlor	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0
Aldrin	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0
α- Endosulfan	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,5	0
Dieldrin	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0,05	0,01	0	0,01	0
β- Endosulfan	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,05	0	0,5	0
p, p – DDT	0,2	0	0,2	0	0,2	0	0,2	0	0,1	0	0,3	0
Methoxychlor	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0
λ-Cyhalotrin	0,02	0	1,0	0,08	0,2	0	0,02	0	1,0	0	0,02	0
Cypermethrin	0,5	0	1	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0
Deltamethrin	0,5	0	0,5	0	0,2	0	0,1	0,06	0,2	0	0,2	0
Propachlor	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0	0,1	0
Dichlofluanid	5	0	5	0	2	0	5	0	5	0	5	0

*Najwyższy dopuszczalny poziom pozostałości środków chemicznych – ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 16 maja 2007 r. – The maximum acceptable level of residues of chemical agents – DECREE of the MINISTER of HEALTH of 16th May 2007.

Najczęściej występował Chlorotalonil w ilościach nie przekraczających NDP w kalafiorze $0,46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oraz minimalne ilości $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w brokułach i jarmużu. Również w granicach dopuszczalnych norm wykryto Deltametrynę w kalafiorze, lambda – cyhalotryna w jarmużu, dieldryna w kalafiorze w ilości $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, oraz aldryna w porach w ilości $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, lambda – cyhalotryna wykryto tylko w jarmużu $0,08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Tabela 3. Wykryte pozostałości pestycydów w badanych warzywach ze zbioru w 2009 roku porównane z obowiązującą normą. Wartości zaznaczone pogrubioną czcionką wskazują na przekroczenie dopuszczalnych wartości zawartych w normie

Table 3. Detected remainders of pesticides in studied vegetables from 2009 harvest as compared with the valid norm. Means marked with bold font show excessive values compared to allowable limits specified in the standard

Pestycydy Pesticides	Stężenie – Concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)											
	Brokuł Broccoli		Brukselka Brussels sprouts		Fasolka French beans		Kalafior Cauliflower		Marchew Carrot		Szpinak Spinach	
	NDP*	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test	NDP	próba test
Trifluralin	0,5	0,23	0,5	0,260	0,5	0,042	0,5	0,012	0,5	0,121	0,5	0,466
Hexachlorobenzen	0,01	0,033	0,01	0,051	0,01	0	0,01	0,008	0,01	0,017	0,01	0,027
Chlorothalonil	3	1,326	0,5	0,818	2	0	3	0	1	0,280	0,01	0
Alachlor	0,1	0	0,1	0	0,1	0,257	0,1	0	0,1	0	0,1	0
Heptachlor	0,01	0,010	0,01	0,020	0,01	0	0,01	0	0,01	0,003	0,01	0,005
Aldrin	0,01	0,059	0,01	0,066	0,01	0,016	0,01	0	0,01	0,050	0,01	0,01
α - Endosulfan	0,05	0,029	0,05	0,050	0,05	0	0,05	0	0,05	0,005	0,05	0
Dieldrin	0,01	0,027	0,01	0	0,01	0,009	0,01	0	0,01	0	0	0
β - Endosulfan	0,05	0,074	0,05	0,068	0,05	0,049	0,05	0	0,05	0	0,05	0,008
p, p - DDT	0,2	0,097	0,2	0,044	0,2	0,029	0,2	0	0,2	0	0,2	0
Methoxychlor	0,01	0	0,01	0,055	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0
λ -Cyhalotrin	0,02	0	0,2	0,043	0,2	0	0,02	0	0,02	0	1,0	0
Cypermethrin	0,5	0	0,5	0,074	0,5	0	0,5	0	0,05	0	0,5	0
Deltamethrin	0,5	0	0,1	0	0,2	0	0,5	0	0,05	0	0,5	0
Propachlor	0,1	0,379	0,1	0,031	0,1	0	0,1	0,014	0,1	0,026	0,1	1,076
Dichlofluamid	5	0	5	0,168	2	0	5	0,013	5	0,005	5	0,234

*Najwyższy dopuszczalny poziom pozostałości środków chemicznych – ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 16 maja 2007 r. –The maximum acceptable level of residues of chemical agents – DECREE of the MINISTER of HEALTH of 16th May 2007

W roku 2009 zanieczyszczenie pestycydami chloroorganicznym było o wiele wyższe. Wszystkie badane warzywa były zanieczyszczone pestycydami chloroorganicznymi (tab. 3).

Pestycyd, który został wykryty w każdej z badanych prób w 2009 roku to Tri-fluralin. Warzywa zawierały go w ilościach nie przekraczających dopuszczalnej normy. Największą ilość wykryto w szpinaku 0,465, a najmniejszą w kalafiorze 0,012 mg·kg⁻¹. Chlorotalonil wykryto w brokułach, brukselce i marchewce. Wartość NDP została przekroczona jedynie w brukselce o 0,318 mg·kg⁻¹.

Heksachlorobenzenu nie wykryto tylko w fasolce. Największa ilość znajdowała się w brukselce 0,0514 oraz w brokułach 0,0331 mg kg⁻¹. W warzywach zebranych w tym roku, kalafior jako jedyny nie zawierał żadnych ilości aldryny. Największą ilość badanej substancji zawierały brukselka 0,0666 i brokuł 0,0598 mg·kg⁻¹.

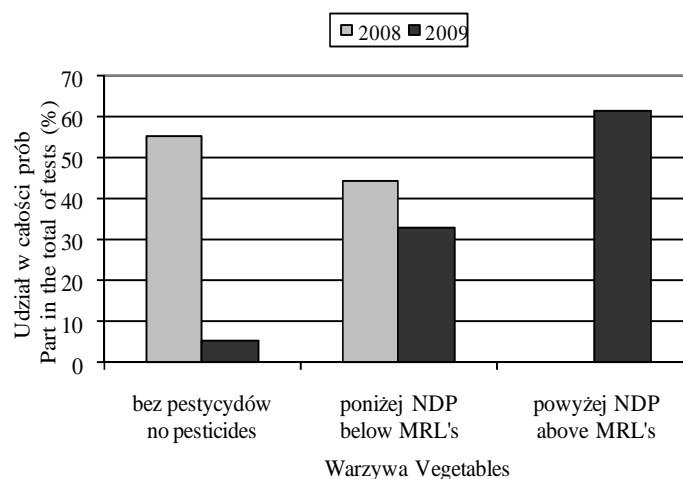
Beta-Endosulfan wykryto w ilościach przekraczających dopuszczalne normy w brokule o 0,025, w brukselce o 0,018 mg·kg⁻¹. Dieldryna została wykryta w brokułach w ilości przekraczającej NDP o 0,017 mg kg⁻¹.

Propachlor normę przekraczał dziesięciokrotnie w szpinaku (o 0,976 mg·kg⁻¹) oraz w brokułach o 0,2794 mg·kg⁻¹.

Najbardziej zanieczyszczona pozostałościami środków ochrony roślin okazała się brukselka. Zawierała dwukrotnie więcej heptachloru od dopuszczalnych norm. Nie stwierdzono w niej jedynie żadnych ilości deltametryny i alachloru, a sześć pestycydów było powyżej NDP. W fasolce wykryto pozostałości siedmiu pestycydów z czego dwie przekraczały dopuszczalne normy (heksachlorobenzen i aldryna). Obecność alachloru została stwierdzona tylko w fasolce szparagowej. Jego ilość przekraczała NDP o 0,157 mg·kg⁻¹.

W brokułach wykryto dziesięć a w marchewce osiem różnych pestycydów, z czego dopuszczalne normy przekraczały: w brokułach cztery pestycydy (heksachlorobenzen, aldryna, dieldryna i beta- endosulfan) a w marchewce dwa pestycydy (heksachlorobenzen i aldryna). Kalafior okazał się najmniej zanieczyszczoną próbą z tego okresu.

Rysunek 2 przedstawia ogólny obraz skażeń badanych prób. Charakteryzuje procentową ilość prób zawierających pozostałości środków ochrony roślin w analizowanych warzywach z 2008 i 2009 roku. W 44,5% badanych prób warzyw z 2008 roku wykryto pozostałości związków chloroorganicznych, ale nie stwierdzono pozostałości przekraczających NDP. Natomiast w 2009 roku 94,5% przebadanych prób warzyw było zanieczyszczonych pestycydami, a 61,5% badanych prób stanowią próbki z pozostałościami przekraczającymi NDP. Duża różnica jaka była między tymi próbkami może wynikać z tego, że analizie poddano różne gatunki warzyw w obu okresach



Rys. 2. Procentowy udział analizowanych prób warzyw ze zbioru 2008 i 2009 roku o różnym stopniu zawartości pozostałości pestycydów chloroorganicznych

Fig. 2. Percentage shares of the analysed samples of vegetables from the harvest of 2008 and 2009 with varying degrees of organochlorine pesticide residues

DYSKUSJA

Metoda SPE, którą wykorzystano przy oznaczaniu pozostałości pestycydów okazała się skuteczna. Wyjątek stanowił Dichlofluamid i nie dla wszystkich warzyw. Odzyski są różne, ale porównywalne z odzyskami jakie podane są w literaturze. Langowska (2003) podaje odzyski jakie uzyskała stosując technikę MSPD do analiz „multiresidue” w warzywach. W kalafiorze średni odzysk dla Chlorotalonilu wynosił 74,3%. Był on zbliżony do odzysku jaki otrzymano w przeprowadzonych badaniach przy zastosowaniu techniki SPE, i który wynosił 80%. W marchwi podaje odzyski dla Chlorotalonilu 109,8%, Trifluralina 83,4%, DDT 78,8-91,5%, Heksachlorobenzenu 74%, Metoksychloru 89,7%. Wyniki te są zbliżone do wartości jakie uzyskano w przeprowadzonych badaniach. Najbardziej różnią się wyniki dla DDT, gdzie odzysk wyniósł 31,16% i dla Metoksychloru, gdzie odzysk okazał się dużo większy wynosił 117,32%.

Columbe i in. (1999) podają wartości odzysków dla marchwi i szpinaku otrzymanych przy zastosowaniu techniki SPE oraz chromatografu gazowego z detektorem ECD. W marchwi otrzymano odzyski dla Dieldryny 88%, Heksachlorobenzenu 102%, Heptachloru 105% i Metoksychloru 96%. Natomiast dla szpinaku: alfa-Endosulfan 88%, beta-Endosulfan 92%, Heptachlor 96%, Metoksychlor 99%. Wartości tych odzysków porównywalne są do odzysków otrzymanych

w przeprowadzonych badaniach. Największe odchylenie jest w marchwi, gdzie odzysk dla Dieldryny wynosił 45,17% oraz w szpinaku dla beta-Endosulfanu 43,84%.

Analizując częstotliwość występowania pestycydów w poszczególnych próbach można zauważyć, że w roku 2009 w ilościach przekraczających dopuszczalną normę występują głównie pestycydy należące do grupy insektycydów. Może to świadczyć o tym, że w roku tym była duża inwazja szkodników, która opanowała plony i z którą rolnicy musieli walczyć stosując opryski. Tak duża ilość prób z pozostałościami przekraczającymi dopuszczalne normy w warzywach z 2009 roku może być skutkiem wielu czynników. Może zależeć od pogody, od sposobu prowadzenia oprysków, od ilości stosowanych pestycydów, od ilości szkodników, od rodzaju chorób, od przestrzegania czasu karencji i wielu innych. Tak duża zawartość pestycydów świadczy o dużym zagrożeniu ze strony tych warzyw w diecie człowieka.

Nowacka i in. (2009) podają częstotliwość występowania pozostałości pestycydów w poszczególnych roślinach uprawnych z 2008 roku. Najwięcej pozostałości środków ochrony roślin z grupy chlorowcopochodnych znajdowało się w warzywach gruntowych: chloropiryfos w brokułach; chlorotalonil w zielonym grochu; chloropiryfos i cypermetryna w kapuście pekińskiej; chloropiryfos w marchwi; chlorotalonil w ogórkach; DDT w pietruszce. Szukanymi pestycydami były między innymi: Aldryna, Cypermetryna, DDT, Deltametryna, Dieldryna, alfa- i beta-Endosulfan, Heksachlorobenzen, Heptachlor, Metoksychlor, Propachlor oraz Trifluralina. Autorzy stwierdzili, że procentowo skażenie krajowych płodów rolnych pozostałościami środków ochrony roślin w roku 2008 niewiele odbiegało od zanotowanego w roku 2007 (29,4%) i 2006 (28,7%), ale jednocześnie było zdecydowanie niższe niż w roku 2005 (35,2%) i w roku 2004 (34,3%). W próbkach z 2006 roku ci sami autorzy (Nowacka i in. 2007), najczęściej wykrywali pozostałości w próbkach owoców (50,4%), rzadziej warzyw spod osłon (25,0%), próbkach warzyw gruntowych (9,8%) i próbkach upraw rolniczych (7,0%). Większe zanieczyszczenie wykryli (Nowacka i in. 2008) w próbkach w 2007 roku. I tak w próbkach owoców (54,3%), rzadziej warzyw spod osłon (20,2%), próbkach warzyw gruntowych (12,7%). W 29,6% badanych próbek wykryto pozostałości poniżej najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) a w 2,5% próbek stwierdzono przekroczenia NDP ustalonych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia (2007).

Sadło i in. (2005a) podają, że wśród analizowanych warzyw, w porach i fasolce szparagowej nie wykryto żadnych związków, które zostały poddane analizie w niniejszej pracy. Natomiast w marchewce wykryto Trifluralina w ilości $0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oraz w pomidorze Chlorotalonil, którego ilości wahały się od $0,08$ do $0,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Ci sami autorzy (Sadło i in. 2005b) przeprowadzili badania nad zawartością pozostałości środków ochrony roślin w przetworzonych artykułach spożywczych. W mrożonym jarmużu wykryto (podobnie jak w roku 2003) Cypermetrynę $0,06-0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, w pomidorze Chlorotalonil $0,37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oraz w brokułach Cypermetrynę $0,03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. W brukselce, fasolce szparagowej oraz marchwi nie znaleziono żadnych ilości omawianych pestycydów,

Yan-Yun Hu i in. (2005) podjęli się oznaczania pestycydów na GC oraz porównania metody oczyszczania MSPD z SPE. Badania przeprowadzili na herbatce i dla obu metod uzyskali odzyski. Po ich porównaniu okazało się, że metoda MSPD jest prosta i czuła. Jednak do oznaczenia niektórych pestycydów wyższe odzyski dała metoda SPE, np. dla p, p' – DDT 86,3% (MSPD) i 90% (SPE), dla Cypermetryny 92% (MSPD) i 96% (SPE). Natomiast odwrotna sytuacja była dla: Aldryny 90% (MSPD) i 86% (SPE) oraz Dieldryny 95% (MSPD) i 92% (SPE),

Gnussowski i in. (2005) podają dane liczbowe prób z pozostałościami środków ochrony roślin od 1996 do 2004 roku. Z informacji tych wynika, że próby z pozostałościami mają tendencję wzrostową. Gnussowski i in. (2009) podają, że w 9 z 205 przebadanych próbek płodów rolnych z gospodarstw ekologicznych z roku 2008 łącznie wykryto pozostałości 11 spośród 145 poszukiwanych związków. Znaleziono pozostałości 7 fungicydów (cyprodinilu, ditiokarbaminianów, difenokonazolu, flusilazolu, pirymetanilu, procymidonu i tebukonazolu) i 4 insektycydów (chloropiryfosu, diazynonu, fenitrotonu i pirymifosu metylowego). Natomiast nie znaleziono żadnego z pestycydów oznaczanych w tych badaniach.

WNIOSKI

1. Użyta metoda okazała się skuteczna do oznaczania pozostałości większości badanych związków chloroorganicznych. Substancje: trifluralina, heksachlorobenzen, chlorotalonil, heptachlor, aldryna, alfa-endosulfan, dieldryna, metoksychlor, lambda – cychalotryna, cypermetryna oraz deltametryna w badanych warzywach osiągnęły średnie odzyski powyżej 50%.

2. Badania przeprowadzone na próbach wybranych warzyw pochodzących z 2008 i 2009 roku z rynku lubelskiego świadczą o tendencji wzrostowej zawartości pestycydów.

3. W roku 2008 najbardziej skażony pozostałościami środków ochrony roślin okazał się kalafior oraz jarmuż. Natomiast wolny od pozostałości był pomidor oraz fasolka. W roku 2009 najbardziej zanieczyszczone były brokuły oraz brukselka. Wszystkie próby z tego okresu zawierały minimum jedną pozostałość środków ochrony.

4. W 2008 roku nie wykryto pozostałości związków w ilości przekraczającej najwyższe dopuszczalne poziomy zawarte w normach, natomiast w 2009 roku w 61,5% przebadanych prób warzyw wykryto przekroczenia NDP.

PIŚMIENNICTWO

- Biziuk M., 2001. Pestycydy występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Columé A., Cardenas S., Gallego M., Valcarcel M., 1999. Semiautomatic method for the screening and determination of 23 organochlorine pesticides in horticultural samples by gas chromatography with electron – capture detection. *J. Chromatogr., A*, 849, 235-243.
- Czaplicki E., Podgórska B., Stobiecki S., 1998. Substancje organiczne trwale skażające Środowisko – POPs (Persistent Organic Pollutants). *Ochr. Roślin*, 42(9), 3-5.
- Garrido F., Martinez V.J.L., Moreno F.M., Olea S.F., Olea N., Cuadros R.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*, 57, 3 / 4, 213 - 220.
- Gnusowski B., Nowacka A., Walorczyk S., Łozowicka B., Szpyrka E., Sadło S., 2009. Badania pozostałości środków chemicznej ochrony roślin w płodach rolnych, roślinnych produktach spożywczych i paszach pochodzących z produkcji ekologicznej w roku 2008. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 49 (4) 1857-1862.
- Gnusowski B., Nowacka A., 2005. Ocena ryzyka zagrożenia zdrowia ludzi pozostałościami środków ochrony roślin w polskich płodach rolnych w roku 2004. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 45, 1, 120-126.
- Gnusowski B., Nowacka A., Sadło S., 2008. Pozostałości środków chemicznej ochrony roślin w płodach rolnych, roślinnych produktach spożywczych i paszach pochodzących z produkcji ekologicznej w roku 2007. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 48 (4), 1194-1198.
- Langowska B., 2003. Sorbenty w technice MSPD do oznaczeń pozostałości środków ochrony roślin w materiale roślinnym *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 43 (1), 224-229.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Morzycka B., Giza I., Sztwiertnia U., Sadło S., Rupar J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A., 2005. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2004). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 45 (1), 305-316.
- Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Rupar J., Rogozińska K., Szpyrka E., Kuźmenko A., 2008. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2007). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 48 (4), 1220-1234.
- Nowacka A., Gnusowski B., Małec M., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Morzycka B., Łozowicka B., Rupar J., Rogozińska K., Szpyrka E., Kuźmenko A., 2007. Kontrola pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2006). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 47 (4), 79-90.
- Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Szpyrka E., Rupar J., Rogozińska K., Machowska A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J., Sadło S., 2009. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2008). *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 49 (4), 1903-1917.

- Rembiałkowska E., 2000. Żywność i żywność ekologiczna. *Wiad. Zielarskie*, 42, (5), 6-8.
- 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 (Dz. U. z 2008 r. Nr 119, poz. 817).
- Sadło S., Rogozińska K., Szpyrka E., Rupař I., 2005b. Kontrola pozostałości substancji aktywnych środków ochrony roślin w ziołach oraz w artykułach spożywczych przetworzonych. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin*, 45 (2), 1050-1053.
- Sadło S., Rogozińska K., Szpyrka E., Rupař I., 2005a. Kontrola pozostałości substancji aktywnych środków ochrony roślin w świeżych owocach i warztwach pochodzących z południowo - wschodniej Polski. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Rośl.* 45 (2), 1046-1049.
- Sitarska E., Kluciński W., 1999. Znaczenie pestycydów chloroorganicznych w ekosystemie. *Więć jutra* 4 (9), 21-22.
- Yan - Yun Hu, Ping Zheng, You - Zhao He, Guo - Ping S., 2005. Response surface optimization for detrmination of pesticide multiresidues by matrix solid - phase dispersion and gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1098, 188-193.
- You J., Weston D. P., Lydy M. J., 2004. A Sonication Extraction Method for the Analysis of Pyrethroid, Organophosphate, and Organochlorine Pesticides from Sediment by Gas Chromatography with Electron - Capture Detection. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 47, 141-147.
- Zientek-Varga J., 2005. Zabójcze, choć mają chronić. *Aura*, 5, 28.

THE RESIDUE OF CHLOROORGANIC PESTICIDES IN CHOSEN FROZEN VEGETABLES FROM THE MARKET OF LUBLIN

Jarosław Mazurkiewicz, Tomasz Czernecki

Department of Biotechnology, Human Nutrition and Science of Food Commodities,
University of Life Sciences
ul. Skromna 8, 20-704 Lublin
e-mail: jaroslaw.mazurkiewicz@up.lublin.pl

Abstract. The tests carried out tests indicated the residue of 16 organochlorine pesticides: Alachlor, Aldrin, α -Endosulfan, β -Endosulfan, Chlorothalonil, Cypermethrin, Deltamethrin, dichlofluanid, Dieldrin, Hexachlorobenzene, Heptachlor, p, p'-DDT, p, p'-Metoksychlor, propachlor, trifluralin, λ cyhalothrin in frozen vegetables from the market in Lublin, harvested in 2008 and 2009. In the studies the Solid Phase Extraction (SPE) method (by JT Baker) was used to purify the samples, as well as gas chromatography with electron capture detector (ECD). All samples from 2009 contained at least one residue of a plant protection agent. Tests on samples of selected vegetables from the market in Lublin in those years show an upward trend in the contents of organochlorine pesticides.

Keywords: chloroorganic pesticides, frozen vegetables, recovery of pesticides