

*Barbara Felkner, Zbigniew Borejszo, Renata Pietrzak-Fiećko,
Dominika Jakubowska, Kamila Kolk, Stefan S. Smoczyński*

INSEKTYCYDY CHLOROORGANICZNE W RYNKOWYCH TŁUSZCZACH POCHODZENIA ROŚLINNEGO

Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności
Wydziału Nauki o Żywności Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie
Kierownik: prof. dr hab. S. Smoczyński

W oparciu o przeprowadzone doświadczenie podjęto próbę ustalania czy w rynkowych produktach tłuszczowych występują w sposób trwały możliwe do oznaczenia zawartości insektycydów chloroorganicznych.

Hasła kluczowe: insektycydy, DDT, HCH, produkty rynkowe, tłuszcze roślinne.
Keywords: insecticides, DDT, HCH, market products, vegetable fat.

Insektycydy chloroorganiczne przyczyniły się do ograniczenia zachorowań na malarię poprzez niszczenie przenoszących ją stawonogów (1, 2). Były też szeroko stosowane w rolnictwie do ochrony wielu roślin użytkowych (3, 4). Łącznie spowodowało to wprowadzenie do środowiska ogromnej ilości bardzo trwałych i szkodliwych dla człowieka związków chemicznych (5). Z drugiej strony szeroko prowadzone badania naukowe potwierdzają występowanie DDT i jego metabolitów praktycznie we wszystkich elementach środowiska, a w konsekwencji w surowcach i żywności (6, 7, 8). Specjaliści uważają, że nawet niskie zawartości DDT i jego metabolitów DDE i DDD, jakie występują w żywności prowadzą do trwałego ich gromadzenia się w organizmach żywych, a w konsekwencji mogą promować niektóre choroby nowotworowe (9). Spośród wielu produktów żywnościowych najczęściej wymienia się tłuszcze jako źródło trwałych organicznych zanieczyszczeń, w tym również szkodliwych związków chloroorganicznych (10). W niniejszej pracy podjęto weryfikację hipotezy, że *tłuszcze wydzielone z rynkowych produktów pochodzenia roślinnego zawierają w sposób trwały, możliwe do oznaczenia zawartości insektycydów chloroorganicznych*. By zweryfikować powyższą hipotezę celem pracy było – przeprowadzenie towaroznawczej inwentaryzacji rynku olsztyńskiego, wyselekcjonowanie produktów do badań oraz oznaczenie zawartości insektycydów chloroorganicznych metodą chromatografii gazowej.

MATERIAŁ I METODY

Towaroznawczą inwentaryzację rynku w zakresie tłuszczowych produktów spożywczych pochodzenia roślinnego przeprowadzono na terenie miasta Olsztyna w okresie jesienno-zimowym i wiosenno-letnim 2007 roku. Wybrano produkty wy-

produkowane z udziałem tłuszczu pochodzenia roślinnego reprezentujące poszczególne grupy towarowe, w których oznaczano zawartość insektycydów chloroorganicznych – DDT, DDE, DDD i γ -HCH. Badaniem objęto oleje krajowe, Popularny (mieszany) i Kujawski (rzepakowy). Importowane: Brólio (słonecznikowy), Rapso (rzepakowy) oraz Olys (z ziarna zbóż i owoców), a także Oliwę z oliwek: Ybarra oraz Carapelli HOC (z rolnictwa ekologicznego), ponadto margaryny do pieczenia – Delma i Maryna, margaryny do smarowania – Benecol i Flora, a także tłuszcz utwardzany – Planta, Popularna i Zwykła z Kruszwicy. Badano po 4 próbki z każdego rodzaju produktu pochodzenia roślinnego.

Insektycydy chloroorganiczne oznaczano bezpośrednio w tłuszczu, z którego wyodrębniano badane związki metodą opisaną przez *Ludwickiego* i wsp. (11). Metoda polegała na ekstrakcji oznaczanych związków heksanem i oczyszczeniu ekstraktów. Rozdział i ilościowe oznaczenie DDT, DDE, DDD oraz γ -HCH wykonano metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem detektora wychwytu elektronów – ECD, w następujących warunkach: chromatograf gazowy PU-4600 z kolumną szklaną o długości 2,1 m \times 4 mm wypełnioną Supelcoportem 100/120, z fazą ciekłą 1,5% SP-2250 i 1,95% SP-2401. Identyfikację pików przeprowadzono przez porównanie z czasami retencji pików prób i wzorców. W celu zapewnienia jakości wyników i kontroli stosowanych metod analizowano próbki materiału referencyjnego – BCR Reference material No 430. Obliczenia ilościowe wykonano stosując program komputerowy Chemostation.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzona inwentaryzacja rynku olsztyńskiego w zakresie tłuszczowych produktów pochodzenia roślinnego wykazała dużą różnorodność badanych produktów, których oferta zmieniała się w kolejnych kwartałach roku. Występowały produkty krajowe oraz importowane. Do badań wybrano próbki z poszczególnych grup. W próbkach objętych badaniem stwierdzono obecność wszystkich oznaczanych związków, jednakże w ilościach bardzo zróżnicowanych, które przedstawiono w tabelach 1–3. Zawartość lindanu, a także Σ DDT w żadnej próbce nie przekroczyła wielkości uznawanych za dopuszczalne.

W krajowym oleju Popularnym i Kujawskim stwierdzono bardzo niską zawartość γ -HCH, odpowiednio 0,0003 i 0,0006 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu. Natomiast sumaryczna zawartość DDT wyniosła – 1,097 i 3,62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu. W oleju Popularnym wyższy okazał się udział DDE w sumie DDT+DDE+DDD, przy czym w oleju Kujawskim wartości te były zbliżone, a wyższa zawartość DDT może wskazywać, że związek ten mógł zostać niedawno wprowadzony do środowiska. Zdecydowanie wyższe zawartości γ -HCH stwierdzono w badanych olejach importowanych, wynoszącą w oleju Brólio 0,96, Rapso 1,59 oraz Olys – 0,14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu. Również istotnie wyższa w porównaniu do krajowych olejów była zawartość γ -HCH w importowanej oliwie z oliwek. W oliwce Ybarra zawartość γ -HCH wyniosła 1,02; natomiast w oliwce Caropelli – 0,41 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu. Zawartość sumarycznego DDT w olejach i oliwie z oliwek była zróżnicowana od bardzo niskiej zawartości w oleju Olys wynoszącej 0,18 do najwyższej w oliwie z Oliwek Ybarra – 9,12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu. Wyniki badań dotyczące

oleju słonecznikowego przedstawione przez Ciereszko (12) w roku 2002, a dotyczące oleju słonecznikowego wykazały zawartość Σ DDT w ilości 5,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu.

Tab e l a 1. Insektycydy chloroorganiczne w olejach krajowych, olejach importowanych oraz w importowanej oliwie z oliwek z rynku olsztyńskiego

Tab l e 1. Organochlorine insecticides in domestic oils, imported oils and olive oil available in Olsztyn market

Produkty tłuszczowe	Miary statystyczne	Oznaczone insektycydy chloroorganiczne				
		γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ DDT
Krajowy olej Popularny n = 4	\bar{x}	0,0003	0,9400	0,1575	0,0001	1,0976
	SD	0,0005	0,3054	0,0793	0,0000	0,2722
	V	138,46	32,49	50,36	0,00	24,80
	Min	0,0001	0,690	0,090	0,0001	0,8501
	Max	0,001	1,370	0,260	0,0001	1,4701
Krajowy olej Kujawski n = 4	\bar{x}	0,0006	1,4100	0,8850	1,3300	3,6250
	SD	0,0005	0,6730	0,2725	0,6840	0,3667
	V	94,48	47,73	30,79	51,43	10,12
	Min	0,0001	0,580	0,520	0,780	3,240
	Max	0,001	2,060	1,160	2,320	4,060
Importowany olej Bolio n = 4	\bar{x}	0,9600	0,4475	0,0001	0,3425	0,7901
	SD	0,2893	0,0492	0,0000	0,0806	0,1023
	V	30,13	11,00	0,00	23,52	12,95
	Min	0,960	0,4475	0,0001	0,3425	0,7901
	Max	1,240	0,5100	0,0001	0,4100	0,9001
Importowany olej Rapso n = 4	\bar{x}	1,5875	0,7850	0,0001	0,0001	0,7852
	SD	0,1242	0,4260	0,0000	0,0000	0,4260
	V	7,82	54,27	0,00	0,00	54,26
	Min	1,5875	0,7850	0,0001	0,0001	0,7852
	Max	1,7400	1,1500	0,0001	0,0001	1,1502
Importowany olej Olys n = 4	\bar{x}	0,1425	0,1850	0,0001	0,0001	0,1852
	SD	0,0263	0,0351	0,0000	0,0000	0,0351
	V	18,46	18,98	0,00	0,00	18,96
	Min	0,1425	0,185	0,0001	0,0001	0,1852
	Max	0,1800	0,220	0,0001	0,0001	0,2202
Importowana oliwa z oliwek Ybarra	\bar{x}	1,0200	2,7500	0,0003	6,3675	9,1178
	SD	0,8345	0,2887	0,0005	3,0736	3,3495
	V	81,82	10,50	138,46	48,27	36,74
	Min	0,120	2,440	0,0001	3,860	6,3001
	Max	2,090	3,060	0,001	10,45	13,510
Importowana oliwa z oliwek Caropelli n = 4	\bar{x}	0,4075	2,1500	0,0001	2,5375	4,6876
	SD	0,5630	0,9685	0,0000	0,3681	1,333
	V	138,16	45,05	0,00	14,51	28,44
	Min	0,090	0,960	0,0001	2,080	3,0401
	Max	1,250	3,240	0,0001	2,900	6,1401

\bar{x} – wartość średnia; SD – odchylenie standardowe; V – współczynnik zmienności (%); Min – wartość minimalna; Max – wartość maksymalna.

W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczania insektycydów chloroorganicznych w margarynach pozyskanych z rynku olsztyńskiego. Margaryny do pieczenia charakteryzowały się wyższą zawartością γ -HCH w porównaniu do tych, które rekomendowane są do smarowania. Margaryna o nazwie Benecol zawierała jedynie ilości śladowe γ -HCH, natomiast margaryna Flora – 0,045 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tłuszczu. Łączna zawartość DDT okazała się bardzo zbliżona w obu rodzajach margaryn. Uwagę zwraca praktycznie

Tabela II. Insektycydy chloroorganiczne w margarynach do pieczenia i margarynach do smarowania z rynku olsztyńskiego

Table II. Organochlorine insecticides in soft and hard margarines available in Olsztyn market

Produkty tłuszczowe	Miary statystyczne	Oznaczone insektycydy chloroorganiczne				
		γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ DDT
Margaryna do pieczenia Delma n = 4	\bar{x}	0,2950	0,2175	0,3575	0,0001	0,5751
	SD	0,1576	0,1466	0,1127	0,0000	0,2374
	V	53,42	67,40	31,51	0,00	41,28
	Min	0,110	0,060	0,220	0,000	0,360
	Max	0,480	0,390	0,480	0,000	0,800
Margaryna do pieczenia Maryna n = 4	\bar{x}	0,4050	1,3625	0,1250	0,0001	1,4876
	SD	0,3130	1,6217	0,0451	0,0000	1,5943
	V	77,28	119,0	36,07	0,00	107,17
	Min	0,100	0,340	0,090	0,0001	0,520
	Max	0,740	3,760	0,190	0,0001	3,850
Margaryna do smarowania Benecol n = 4	\bar{x}	0,0001	0,1350	0,3750	0,0001	0,5101
	SD	0,0000	0,0342	0,0342	0,0000	0,0622
	V	0,00	25,30	9,11	0,00	12,19
	Min	0,000	0,100	0,340	0,000	0,460
	Max	0,000	0,180	0,420	0,000	0,600
Margaryna do smarowania Flora n = 4	\bar{x}	0,0450	0,3550	0,3725	1,0900	1,8175
	SD	0,0412	0,0532	0,1744	0,0775	0,2388
	V	91,62	14,99	46,83	7,11	13,14
	Min	0,010	0,300	0,190	1,000	1,490
	Max	0,090	0,410	0,550	1,180	2,000

\bar{x} – wartość średnia; SD – odchylenie standardowe; V – współczynnik zmienności (%); Min – wartość minimalna; Max – wartość maksymalna.

Tabela III. Insektycydy chloroorganiczne w spożywczych tłuszczach utwardzanych z rynku olsztyńskiego

Table III. Organochlorine insecticides in hardened fats available in Olsztyn market ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Materiał badawczy	Miary statystyczne	Oznaczone insektycydy chloroorganiczne				
		γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ DDT
Rynkowy tłuszcz utwardzony Planta n = 4	\bar{x}	0,0001	0,0505	0,0001	0,0001	0,0507
	SD	0,0000	0,0423	0,0000	0,0000	0,0423
	V	0,00	83,85	0,00	0,00	83,52
	Min	0,0001	0,010	0,0001	0,0001	0,0102
	Max	0,0001	0,090	0,0001	0,0001	0,0902
Rynkowy tłuszcz utwardzony Popularna n = 4	\bar{x}	0,0001	1,0200	0,0001	0,0001	1,0202
	SD	0,0000	0,2981	0,0000	0,0000	0,2981
	V	0,00	29,23	0,00	0,00	29,22
	Min	0,0001	0,650	0,0001	0,0001	0,6502
	Max	0,0001	1,350	0,0001	0,0001	1,3502
Rynkowy tłuszcz utwardzony Zwykła n = 4	\bar{x}	0,0001	0,1300	0,0001	0,0001	0,1302
	SD	0,0000	0,0346	0,0000	0,0000	0,0346
	V	0,00	26,65	0,00	0,00	26,61
	Min	0,0001	0,100	0,0001	0,0001	0,1002
	Max	0,0001	0,180	0,0001	0,0001	0,1802

\bar{x} – wartość średnia; SD – odchylenie standardowe; V – współczynnik zmienności (%); Min – wartość minimalna; Max – wartość maksymalna.

śladowa obecność DDT w trzech margarynach – Delmie, Marynie i Benecolu, natomiast w margarynie do smarowania stwierdzono obecność DDT w ilości – 1,10 µg/kg tłuszczu. Najwyższą też okazała się Σ DDT wynosząca 1,82 µg/kg tłuszczu.

W tabeli 3 zebrano wyniki zawartości insektycydów chloroorganicznych w spożywczych tłuszczach utwardzanych. Stwierdzono śladową zawartość γ-HCH, a także DDT i DDD. Zawartość DDE była zbliżona w tłuszczu utwardzonym Popularna i Zwykła – odpowiednio 1,02 i 1,30 µg/kg tłuszczu. W tłuszczu Planta zawartość DDE była istotnie niższa i wynosiła 0,05 µg/kg tłuszczu. Odnosząc uzyskane wyniki do prezentowanych w piśmiennictwie przez Cozela i Obiedzińskiego (13), a dotyczących olejów roślinnych dostępnych na rynku polskim przed dziesięciu laty, wynika, że aktualnie zawartość insektycydów chloroorganicznych występuje w zdecydowanych mniejszych ilościach.

WNIOSKI

1. Objęte badaniem wybrane produkty tłuszczowe pochodzenia roślinnego reprezentujące podstawowe grupy użytkowe zawierają możliwe do oznaczenia ilości takich insektycydów chloroorganicznych jak lindan (γ-HCH) oraz DDE, DDD i DDT. A zatem dostępne obecnie na rynku produkty tłuszczowe pochodzenia roślinnego wnoszą do organizmu konsumenta wprawdzie niskie, jednakże w sposób ciągły ilości szkodliwych insektycydów chloroorganicznych.

2. Zmienia się struktura związków z grupy DDT. Wyższy udział procentowy metabolitu DDE w sumie DDE+DDD+DDT, świadczyć może o tym, że do środowiska nie wprowadzane są nowe dawki preparatów zawierających DDT.

B. Felkner, Z. Borejszo, R. Pietrzak-Fiećko, D. Jakubowska,
K. Kolk, S. Smoczyński

ORGANOCHLORINE INSECTICIDES IN PRODUCTS FROM VEGETABLE FATS AVAILABLE ON MARKET

Summary

A study was carried out to investigate the products from vegetable fats available in Olsztyn market and determine the contents of the organochlorine insecticides such as Σ DDT, DDE, DDD and γ-HCH. From different product groups, results are given for some domestic oils, imported oils, hard margarine, soft margarine and hardened fats. The results indicate that in all samples the presence of all the compounds was detected, and the levels were diverse. The Σ DDT was detected as a dominant compound for imported fats available in Olsztyn market. The concentration of γ-HCH and Σ DDT was lower than admissible level.

PIŚMIENICTWO

1. Pruszyński S.: DDT – symbol przełomu i postępu czy zagrożenia w ochronie roślin? Ochr. Rośl. 2002; 7: 8-10. – 2. White-Stevens R.: Pesticydy w środowisku. PWRiL, 1977 Warszawa. – 3. Lewandowska A.: Przemiany oraz drogi przemieszczania się pestycydów i ich pozostałości w środowisku. Pesticydy. 1997; 3-4: 63-68. – 4. Czapllicki E., Podgórska B., Stobiecki S.: Substancje organiczne trwale skażające środowisko – POPs (Persistent Organic Pollutants). Ochr. Rośl. 1998; 42: 3-5. – 5. Witkiewicz W., Romaniuk K., Witkiewicz A.: Chlorowane węglowodory w środowisku. Życie Wet. 2000; 75: 579-581.

– 6. *Baldyga B., Borejszo Z., Wieczorek J., Smoczyńska K., Dymkowska-Malesa M., Smoczyński S. S.*: Chlorowane węglowodory i polichlorowane bifenyle w nasionach roślin strączkowych dostępnych na rynku. *Bromat. i Chem. Toksykol.* 2005; 38: 47-51. – 7. *Falandysz J., Centkowska D.*: Pestycydy polichlorowe i polichlorowane bifenyle w tkance tłuszczowej zwierząt rzeźnych z rejonu Polski Północnej. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1986; 22: 176-181. – 8. *Niewiadowska A., Semeniuk S., Żmudzki J.*: Pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia zwierzęcego w latach 1997–2006 w Polsce. *Medycyna Wet.* 2008; 64: 1221-1224. – 9. *Seńczuk W.*: Toksykologia współczesna. WL 2006; PZWL, Warszawa. – 10. *Smoczyński S., Amarowicz R.*: Chlorowane węglowodory w tłuszczu mięśni i wątroby tuczonych kaczek. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1985; 18: 209-213.

11. *Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.*: Oznaczanie pozostałości insektycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli w środkach spożywczych metodą chromatografii gazowej. Wyd. Met. PZH. 1996; Warszawa. – 12. *Ciereszko W.*: Zawartość wybranych polichlorowanych węglowodorów w olejach jadalnych. *Folia Univ. Agric. Stetin* 229, *Scienta Alimentaria.* 2002; 2: 31-36. – 13. *Cozel A., Obiedziński M. W.*: Występowanie pozostałości wybranych pestycydów chloroorganicznych (DDT) oraz polichlorowanych bifenyli (PCB) w olejach roślinnych dostępnych na rynku polskim w latach 1996–1998. *Tłuszcze roślinne.* 2000; 35: 71-76.

Adres: 10-719 Olsztyn, ul. Plac Cieszyński 1.