

Bożena Łozowicka, Piotr Kaczyński

POZOSTAŁOŚCI DITIOKARBAMINIANÓW W ŻYWNOSCI ORAZ POTENCJALNE RYZYKO NARAŻENIA KONSUMENTÓW

Laboratorium Badania Pozostałości Środków Ochrony Roślin w Białymstoku
Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego
Kierownik: dr *B. Łozowicka*

Oznaczono pozostałość ditiokarbaminianów w 341 próbkach żywności pochodzenia roślinnego z północno-wschodniej Polski. Porównano otrzymane wyniki z aktualnie obowiązującym ustawodawstwem, oceniono pobranie ditiokarbaminianów z analizowanymi produktami oraz oszacowano ryzyko narażenia zdrowia konsumentów.

Hasła kluczowe: pozostałości ditiokarbaminianów, narażenie konsumentów, płody rolne.

Key words: dithiocarbamate residues, dietary exposure, crops.

Ditiokarbaminiany (DTC) są jedną z najważniejszych grup wśród fungicydów stosowanych w polskim rolnictwie (1). Są to związki wykorzystywane do ochrony upraw przed chorobami pochodzenia grzybowego. W Polsce zarejestrowane są preparaty zawierające jako substancje aktywne sole kwasu etylenobistiokarbaminowego (np. maneb, zineb, metiram, mankozeb, propineb) oraz siarczki tiuramu. Zagrożenie dla zdrowia człowieka pozostałościami ditiokarbaminianów może wynikać z ich niewłaściwego stosowania, trwałości związków i zdolności do kumulowania się w środowisku. W badaniach toksykologicznych udowodniono niekorzystny wpływ ditiokarbaminianów na organizm. Ditiokarbaminiany powodują miejscowe podrażnienia i reakcje uczuleniowe, blokują grupy SH enzymów i białek, hamują aktywność enzymów, tyroksyny (2). Dotyczy to szczególnie pochodnych etylenobistiokarbaminowych (EBDC). Związki te, ulegają rozkładowi oraz przemianom metabolicznym do etylenotiomocznika (ETU), wykazującego działanie rakotwórcze i teratogenne (3, 4).

W celu oceny narażenia zdrowia ludzi ditiokarbaminianami musi być przede wszystkim znane pobranie DTC z diety, zależne od obecnych pozostałości oraz spożycie produktów zawierających pozostałości DTC (5). Rzeczywiste poziomy DTC określane są w wyniku prowadzonej kontroli produktów roślinnych (6). Informacje dotyczące pobrania DTC poprzez dietę korelowane są z bazami danych zawierających informacje o wykrytych pozostałościach, a następnie porównywane z akceptowanymi bezpiecznymi poziomami (ADI – Acceptable Daily Intake).

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 341 próbek pochodzących z urzędowej kontroli pozostałości środków ochrony roślin w żywności pochodzenia roślinnego na etapie produkcji pierwotnej prowadzonej w latach 2005–2007 w północno-wschodniej Polsce. Badaniami objęto 19 upraw – 8 warzyw, 7 owoców i 4 uprawy rolnicze, ważnych w krajowej diecie.

Do oznaczania pozostałości ditiokarbaminianów wyrażonych jako suma CS_2 wykorzystano zmodyfikowaną metodę kolorymetryczną (7). Po dodaniu do materiału roślinnego kwasu solnego z chlorkiem cyny (II), DTC ulegają rozkładowi z wydzieleniem CS_2 , który w obecności metanolowego roztworu wodorotlenku potasu tworzy ksantogenian potasowy. W alkalicznym środowisku i podwyższonej temperaturze następuje hydroliza do siarczku cynku tworzącego w reakcji z *N,N'*-dimetylo-*p*-fenylo-diaminą błękit metylenowy. Absorbancję produktów reakcji mierzono przy dł. fali 662 nm. Stężenie pozostałości DTC obliczano i wyrażono w mg CS_2 /kg. Granicę oznaczalności (GO) metody określono na poziomie 0,05 mg/kg. Odzysk dla próbek wzbogaconych mięsili się w zakresie 70–110% przy względnym odchyleniu standardowym <20%. Najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości (NDP) dla ditiokarbaminianów są wyrażone jako CS_2 i ustalone dla całej grupy związków.

Do oszacowania pobrania pozostałości przez konsumentów wykorzystano nowe modele brytyjskiego Urzędu Bezpieczeństwa Pestycydów Ministerstwa ds. Środowiska, Żywności i Rolnictwa. Obliczeń dokonano wykorzystując oprogramowanie Chronic and Acute Consumer ver1.1. z wbudowanymi bazami danych spożycia dla 8 grup ludności (8).

Narażenie długoterminowe obliczano wg wzoru:

$$NEDI = \sum \frac{F_i \times RL_i \times P_i}{\text{średnia masa ciała}}$$

gdzie:

- NEDI – narodowe oszacowane dzienne pobranie;
- F_i – dane spożycia produktu;
- RL_i – odpowiedni poziom pozostałości w produkcie;
- P_i – współczynnik korekcyjny związany z obniżeniem lub podwyższeniem poziomów pozostałości w wyniku ich przechowywania lub przetwarzania.

Wyniki leżące poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej dla potrzeb obliczeń pobrania uwzględniono jako wartości GO.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W 62 badanych próbkach, czyli w 18,2% ogółu analizowanych stwierdzono obecność pozostałości ditiokarbaminianów. DTC wykrywano najczęściej w owocach (23%), rzadziej w warzywach. Nie stwierdzono obecności ditiokarbaminianów w uprawach rolniczych. Pozostałości oznaczano najczęściej w porzeczkach

(40% próbek), sałacie (33,3% próbek), jabłkach (25,4% próbek), wiśniach (21,1% próbek) oraz truskawkach (17,5% próbek). Odsetek próbek z północno-wschodniej Polski zawierających pozostałości DTC był niższy od ogólnokrajowego (9, 10). W celu ochrony zdrowia ludności przed szkodliwym działaniem ditiokarbaminianów stanowiących zanieczyszczenie żywności polskie ustawodawstwo wprowadziło normy najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności (11, 12). W żadnej z badanych próbek z północno-wschodniej Polski oznaczone stężenie nie było większe od najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP). W najbardziej skrajnym przypadku wykryta pozostałość stanowi 30% wartości NDP (burak ćwikłowy). Szczegółowe dane o poziomach stwierdzonych pozostałości zamieszczono w tab. I.

Tabela I. Pozostałości ditiokarbaminianów w badanych uprawach (mg/kg)

Table I. Dithiocarbamate residues in analysed crops (mg/kg)

| Uprawa | Liczba badanych próbek | Próbki z pozostałościami | | Zakres wykrywanych pozostałości (mg/kg) | NDP (mg/kg) |
|-----------------|------------------------|--------------------------|------|---|-------------|
| | | liczba | % | | |
| Warzywa | | | | | |
| burak ćwikłowy | 5 | 1 | 20,0 | 0,06 | 0,2 |
| marchew | 17 | – | – | – | 0,2 |
| ogórek | 7 | – | – | – | 0,5 |
| papryka | 9 | 1 | 11,1 | 0,09 | 2 |
| pietruszka | 2 | – | – | – | 0,05 |
| pomidor | 6 | 1 | 16,7 | 0,4 | 3 |
| sałata | 3 | 1 | 33,3 | 0,15 | 1 |
| seler | 3 | – | – | – | 0,2 |
| Owoce | | | | | |
| aronia | 13 | – | – | – | 0,05 |
| jabłko | 118 | 30 | 25,4 | 0,05 – 0,56 | 3 |
| gruszka | 8 | – | – | – | 3 |
| porzeczki | 35 | 14 | 40,0 | 0,05 – 0,65 | 5 |
| śliwka | 2 | – | – | – | 1 |
| truskawki | 57 | 10 | 17,5 | 0,06 – 0,26 | 2 |
| wiśnia | 19 | 4 | 21,1 | 0,05 – 0,11 | 1 |
| Uprawy rolnicze | | | | | |
| owies | 7 | – | – | – | 2 |
| pszenica | 4 | – | – | – | 1 |
| ziemniaki | 19 | – | – | – | 0,1 |
| żyto | 7 | – | – | – | 1 |
| Ogółem | 341 | 62 | 18,2 | | |

Oszacowanie długoterminowego narażenia zdrowia ludzi przeprowadzono dla 8 grup wiekowych: 6–18 miesięcy, 1,5–4, 4–6, 7–10, 11–14, 15–18, 18–65, powyżej 65 lat. W tab. II przedstawiono oszacowanie długoterminowego narażenia zdrowia ludzi poprzez spożywanie produktów, w których stwierdzono pozostałości ditiokarbaminianów. Głównym źródłem ditiokarbaminianów w diecie są jabłka, owoce o najwyższym spożyciu w Polsce (ok. 200 g dziennie/osobę). Z prezentowanych danych wynika, że najbardziej narażoną grupą są dzieci w wieku 1,5–4 lata, dla których codzienne pobranie ditiokarbaminianów wynosi 2,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.c., co stanowi 6,84% dopuszczalnego dziennego pobrania (ADI). Dla pozostałych grup wiekowych codzienne pobranie nie przekracza 5% ADI.

Tabela II. Oszacowanie narażenia długoterminowego pozostałościami ditiokarbaminianów

Table II. Assessment of chronic dietary exposure of dithiocarbamate residues

| Uprawa | | Burak ćw. | Jabłka | Papryka | Pomidor | Porzeczki | Salata | Truskawka | Wiśnia | Suma |
|-------------------------------|------------------------------|-----------|--------|---------|---------|-----------|--------|-----------|--------|------|
| średnia pozost. (mg/kg) | | 0,053 | 0,078 | 0,054 | 0,108 | 0,102 | 0,083 | 0,084 | 0,055 | |
| Dzieci 6–18 miesięcy (8,7 kg) | | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | | 0,6 | 73,3 | 0,7 | 15,9 | 10,3 | 3,1 | 16,7 | 12,4 | |
| pobranie | $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.c | 0,004 | 0,658 | 0,004 | 0,198 | 0,121 | 0,030 | 0,162 | 0,078 | |
| | %ADI | 0,012 | 2,193 | 0,015 | 0,660 | 0,404 | 0,099 | 0,539 | 0,261 | 4,18 |
| Dzieci 1,5–4 lata (14,5 kg) | | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | | 21,7 | 215,6 | 11,7 | 38,2 | 26,0 | 12,4 | 28,9 | 15,6 | |
| pobranie | $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.c. | 0,079 | 1,161 | 0,044 | 0,285 | 0,183 | 0,071 | 0,168 | 0,059 | |
| | %ADI | 0,262 | 3,870 | 0,146 | 0,951 | 0,611 | 0,237 | 0,559 | 0,197 | 6,84 |
| Dzieci 4–6 lat (20,5 kg) | | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | | 8,2 | 193,4 | 8,4 | 39,4 | 36,8 | 14,1 | 27,6 | 30,9 | |
| pobranie | $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.c. | 0,021 | 0,737 | 0,022 | 0,208 | 0,184 | 0,057 | 0,113 | 0,083 | |
| | %ADI | 0,070 | 2,456 | 0,074 | 0,694 | 0,612 | 0,191 | 0,378 | 0,276 | 4,75 |
| Dzieci 7–10 lat (30,9 kg) | | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | | 10,0 | 232,4 | 20,9 | 56,9 | 42,6 | 22,4 | 27,7 | 17,1 | |
| pobranie | $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.c. | 0,017 | 0,587 | 0,037 | 0,199 | 0,141 | 0,060 | 0,075 | 0,030 | |
| | %ADI | 0,057 | 1,958 | 0,123 | 0,665 | 0,470 | 0,201 | 0,252 | 0,101 | 3,83 |

Tabela II. cd.

Table II. cont.

| Uprawa | Burak ćw. | Jabłka | Papryka | Pomidor | Porzeczki | Salata | Truskawka | Wiśnia | Suma |
|----------------------------------|------------|--------|---------|---------|-----------|--------|-----------|--------|--------|
| średnia pozost. (mg/kg) | 0,053 | 0,078 | 0,054 | 0,108 | 0,102 | 0,083 | 0,084 | 0,055 | |
| Młodzież 11–14 lat (48,0 kg) | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | 16,3 | 196,9 | 15,3 | 51,8 | 49,2 | 19,4 | 32,9 | 37,6 | |
| pobranie | μg/kg m.c. | 0,0178 | 0,3203 | 0,0173 | 0,1169 | 0,1049 | 0,0337 | 0,0577 | 0,0431 |
| | %ADI | 0,0594 | 1,0677 | 0,0578 | 0,3896 | 0,3495 | 0,1122 | 0,1924 | 0,1436 |
| Młodzież 15–18 lat (63,8 kg) | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | 15,3 | 227,9 | 18,3 | 85,1 | 71,5 | 28,2 | 32,3 | 34,9 | |
| pobranie | μg/kg m.c. | 0,018 | 0,320 | 0,017 | 0,117 | 0,105 | 0,034 | 0,058 | 0,043 |
| | %ADI | 0,059 | 1,068 | 0,058 | 0,390 | 0,350 | 0,112 | 0,192 | 0,144 |
| Dorośli (70,1 kg) | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | 28,2 | 203,8 | 28,1 | 104,7 | 43,6 | 47,1 | 44,9 | 35,8 | |
| pobranie | μg/kg m.c. | 0,013 | 0,279 | 0,016 | 0,144 | 0,115 | 0,037 | 0,043 | 0,030 |
| | %ADI | 0,042 | 0,930 | 0,052 | 0,482 | 0,382 | 0,123 | 0,142 | 0,100 |
| Dorośli powyżej 65 lat (70,8 kg) | | | | | | | | | |
| spożycie g/os./d. | 35,3 | 155,6 | 40,1 | 103,0 | 38,1 | 37,9 | 72,6 | 24,9 | |
| pobranie | μg/kg m.c. | 0,021 | 0,227 | 0,022 | 0,162 | 0,064 | 0,056 | 0,054 | 0,028 |
| | %ADI | 0,070 | 0,757 | 0,073 | 0,539 | 0,212 | 0,187 | 0,180 | 0,094 |

WNIOSKI

1. W toku badań przeprowadzonych w ramach urzędowej kontroli w północno-wschodniej Polsce w latach 2005–2007, pozostałości ditiokarbaminianów stwierdzono w warzywach: pomidor, sałata, papryka, burak ćwikłowy oraz owocach: jabłko, porzeczka, truskawka, wiśnia. Nie stwierdzono obecności ditiokarbaminianów w uprawach rolniczych.

2. W żadnym przypadku oznaczone stężenie DTC nie było większe od najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP).

3. Oszacowane ryzyko narażenia zdrowia ludności na podstawie poziomu oznaczonych pozostałości w analizowanych uprawach północno-wschodniej Polski wskazuje, że pobranie ditiokarbaminianów z żywnością pochodzenia roślinnego nie reprezentuje zagrożenia ryzyka zdrowia konsumentów. Wyliczone dzienne pobranie jest niższe od akceptowalnego dziennego pobrania.

B. Łozowicka, P. Kaczyński

DITHIOCARBAMATE RESIDUES IN FOOD AND THE POTENTIAL RISK FOR CONSUMERS

Summary

Dithiocarbamates are one of the major fungicide groups used to protect crops from fungal diseases. The current method used to determine dithiocarbamates in food involves the analysis of CS₂ generated during hydrolysis of the compounds found in the sample. In this study, 341 food samples obtained during the official inspection of pesticide residues were analysed for dithiocarbamate content at the stage of the primary production of foodstuffs. Dithiocarbamate residues were detected in 18.2% of analysed samples. The residue level did not exceed the maximum admissible value in any sample. Long-term health hazards assessed from the intake of food products from crops grown in the North-West part of Poland containing dithiocarbamate residues at levels detected in this study are low. For eight crops where dithiocarbamate residues were detected, the total contribution did not exceed 6.84% of the ADI.

PIŚMIENNICTWO

1. *Berent-Kowalska G., Prugar K., Stobiecki S.*: Raport końcowy z Projektu PUS – Polska „Projekt pilotażowy Eurostatu dotyczący wskaźników strukturalnych w zakresie zużycia pestycydów”. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2005; 67-68. – 2. EPA: The determination of whether dithiocarbamate pesticides share a common mechanism of toxicity. Health Effects Division, Office of Pesticide Programs, US Environmental Protection Agency, Washington DC, 2001; 21-29. – 3. World Health Organization: Pesticide Residues in Food – 1993. Evaluations. Part II – Toxicology, International Programme on Chemical Safety, 1994; 855-874. – 4. *Belpoggi, F., Soffritti, M., Guarino, M., Lambertini, L., Cevolani, D., Maltoni, C.*: Results of long-term experimental studies on the carcinogenicity of ethylene-bis-dithiocarbamate (Mancozeb) in rats. *Annals of New York Academy of Science*, 2002; 982: 123–136. – 5. World Health Organization: Guidelines for predicting dietary intake (revised), 1997; WHO/FSF/FOS/ 97.7. – 6. *Hamilton D.J., Holland P.T., Ohlin B., Murray W.J., Ambrus A., Baptista De G.C., Kovacicova J.*: Optimum use of available residue data in the estimation of dietary intake of pesticides. *Pure Appl. Chem.*, 1997; 69: 1373-1410. – 7. *Chmiel Z.*: Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chem. Anal.*, 1979; 24: 505-511. – 8. Pesticides Safety Directorate, New intake calculation models for consumer intake assessments. 2006. – 9. *Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Waloreczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Morzycka B., Łozowicka B., Giza I., Sztwiertnia U., Sądło S., Rupař J., Rogozińska K., Szpyrka E., Kuźmenko A.*: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach (roku 2005). *Prog. Plant Protection*, 2006; 46(1): 484-494. – 10. *Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Waloreczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziółkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Sądło S., Rupař J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A.*: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach (rok 2006). *Prog. Plant Protection*, 2007; 47(4): 79-90.

11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 r. Dziennik Ustaw Nr 85, poz. 801. – 12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. Dziennik Ustaw Nr 119, poz. 817.

Adres: 15-195 Białystok, ul. Chełmońskiego 22.