

*Janusz F. Pomianowski, Jolanta Wieczorek, Waclaw Mozolewski*

## POZOSTAŁOŚĆ CHLOROWANYCH WĘGLOWODORÓW W KETCHUPACH

Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, Wydział Nauki o Żywności  
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie  
Kierownik: dr hab. inż. *E. Gujska*, prof. UWM

*W oparciu o przeprowadzone badania podjęto próbę ustalania czy w rynkowych przetworach roślinnych (ketchupach) występują trwale zanieczyszczenia organiczne, ze szczególnym uwzględnieniem chlorowanych węglowodorów.*

Hasła kluczowe: DDT,  $\gamma$ -HCH, insektycydy, ketchup, produkty rynkowe.  
Keywords: DDT,  $\gamma$ -HCH, insecticides, ketchup, market products.

Jakość toksykologiczna żywności zależy w znacznej mierze od stanu całego środowiska przyrodniczego oraz od metod i warunków pozyskiwania, przechowywania i przetwarzania surowców. Zanieczyszczenia występujące w żywności, spożywane nawet w małych ilościach, mogą powodować groźne następstwa. Tym bardziej, że niektóre zanieczyszczenia chemiczne występujące w żywności mogą się kumulować wzdłuż łańcucha troficznego. Wśród trwałych zanieczyszczeń organicznych występujących w żywności w dalszym ciągu budzą obawy pestycydy (1-4). Wśród nich przeważają chlorowane węglowodory, stosowane jako środki ochrony roślin (5, 6). Substancje te służyły również jako środki do zwalczania szeregu pasożytów zwierząt. Insektycydy chloroorganiczne przyczyniły się do ograniczenia zachorowań na malarię poprzez niszczenie przenoszących ją stawonogów (7). W taki sposób wprowadzono do środowiska ogromne ilości bardzo trwałych i szkodliwych dla człowieka związków chemicznych (8). Mimo, że w większości krajów związki te zostały wycofane z obrotu (5), to jednak ciągle są wykrywane w środowisku i żywności.

W związku z tym za cel niniejszej pracy przyjęto ocenę pozostałości związków chloroorganicznych w rynkowych przetworach warzywnych – ketchupach.

### MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły najbardziej popularne wśród konsumentów ketchupy „łagodne” pięciu producentów zakupione w sieci detalicznej w Olsztynie. Z ketchupów wydzielano substancje lipidowe metodą ekstrakcyjną stosując

mieszaninę eteru etylowego i eteru naftowego w stosunku 1:1. W wyodrębnionym tłuszczu oznaczano zawartość insektycydów chloroorganicznych takich jak:  $\gamma$ -HCH, DDT oraz jego metabolity DDE, DDD - metodą opisaną przez Amarowicza 1986 (9). Identyfikację analizowanych insektycydów przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej. Wykorzystano w tym celu chromatograf gazowy PU 4600 z detektorem wychwyty elektronów - ECD. Stosowano następujące parametry rozdziału: kolumna szklana o długości 21000 mm oraz średnicy wewnętrznej 4mm. Nośnik Supelcoport 100/120. Faza ciekła 1,5% (SP - 2250 + 1,95% SP - 2401). Zastosowane temperatury: detektora 250°C, injektora 225°C, kolumny 195°C. Gazem nośnym był argon przy szybkości przepływu 60 cm<sup>3</sup>/min.

Identyfikację poszczególnych związków przeprowadzono za pomocą porównania czasów retencji odpowiednich wzorców oraz badanych próbek.

Otrzymane wyniki opracowano statystycznie uwzględniając średnie arytmetyczne  $\bar{X}$ , odchylenia standardowe  $S(x)$  oraz współczynnik zmienności  $V$ . Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi ustalono testem *Duncana* przy poziomie istotności  $p \leq 0.05$ . Obliczenia wykonano przy użyciu programu komputerowego Statistica 9.0 PL.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tabeli I zestawiono wyniki oznaczania insektycydów chloroorganicznych w ketchupach różnych producentów, pozyskanych z detalicznego rynku olsztyńskiego. We wszystkich badanych ketchupach stwierdzono obecność wszystkich oznaczanych związków:  $\gamma$ -HCH, DDT oraz jego metabolitów DDE i DDD. Oceniając ilości poszczególnych związków zaobserwowano zróżnicowanie ilości  $\gamma$ -HCH, w zależności od producenta ketchupu. Różnice te były istotne statystycznie przy poziomie istotności  $p \leq 0,05$ . Jednocześnie warto tu zwrócić uwagę na fakt przekroczenia dopuszczalnego poziomu stężenia tej substancji dla owoców i warzyw czy pozostałych środków spożywczych pochodzenia roślinnego (10). Porównując poziomy stężenie DDT w ketchupach zaobserwowano, że ketchup producenta 3 zawierał ponad trzy razy więcej tego pestycydu niż ketchup producenta 5. Zawartość DDT w ketchupach pozostałych producentów była zbliżona. Takie ilości tego związku nie znalazły swego odzwierciedlenia w ilości jego metabolitów DDD oraz DDE. Zawartość DDD w badanych ketchupach producentów 2, 3, 4 oraz 5 była dość niska i wahała od 0,0014 do 0,0037 mg/kg. Od tych wielkości znacznie odbiegał ketchup producenta 1 zawierający 0,0145 mg/kg DDD. Takie ilości tego metabolitu mogą wskazywać na przemiany zachodzące w środowisku przyrodniczym. Poparciem tej tezy mogą być wyniki analiz kolejnego metabolitu DDE. Ilości tego związku we wszystkich badanych ketchupach były zbliżone i wahały się od 0,0104 mg/kg u producenta 2 do 0,0169 mg/kg od producenta 4. Uzyskane wyniki potwierdzają dane literaturowe (11), że głównym metabolitem DDT pozostaje DDE. Można zatem sądzić, że do środowiska nie trafiają nowe porcje DDT.

Dość duże zróżnicowanie ilości DDT oraz jego metabolitów w ketchupach znalazło swoje odzwierciedlenie w łącznej ilości DDT, DDE i DDD. Największą łączną ilością tych substancji cechował się ketchup producenta 1 (0,0489 mg/kg) nieco mniejszą ketchup producenta 3 (0,0419 mg/kg) a najmniejsza ketchup producenta 5 (0,0229 mg/kg). Warto tu podkreślić fakt, że w żadnym z badanych ketchupów nie przekroczono ilości DDT dopuszczonych prawem (10).

Tabela 1. Insektycydy chloroorganiczne w ketchupach różnych producentów [mg/kg]

Table 1. Organochlorine insecticides in ketchup from different producers [mg/kg]

Ketchup	Parametry	$\gamma$ -HCH	DDE	DDD	DDT	$\Sigma$ DDT
1 (n=5)	X	0,0202a	0,0162b	0,0145a	0,0182b	0,0489a
	S(x)	0,0011	0,0003	0,0008	0,0002	0,0006
	V [%]	5,25	1,85	5,17	1,10	1,18
2 (n=5)	X	0,0120bc	0,0104e	0,0020b	0,0150d	0,0274d
	S(x)	0,0004	0,0002	0,0002	0,0022	0,0007
	V [%]	3,33	2,31	1,10	14,66	2,41
3 (n = 5)	X	0,0110b	0,0124c	0,0017b	0,0278a	0,0419b
	S(x)	0,0004	0,0002	0,0001	0,0011	0,0008
	V [%]	3,63	1,20	5,99	3,85	1,68
4 (n = 5)	X	0,0389bd	0,0169a	0,0014b	0,0160c	0,0343c
	S(x)	0,0020	0,0005	0,0001	0,0002	0,0007
	V [%]	5,14	2,95	8,76	1,25	1,99
5 (n = 5)	X	0,0117b	0,0117d	0,0037bc	0,0075e	0,0229e
	S(x)	0,0009	0,0004	0,0003	0,0004	0,0005
	V [%]	7,27	3,42	6,76	4,93	2,04

a - e - w kolumnach - różnice istotne statystycznie gdy  $p \leq 0.05$

a - e - in column - statistically significant differences at  $p \leq 0.05$

## WNIOSKI

1. Wszystkie badane ketchupy zawierają szkodliwe insektycydy chloroorganiczne, takie jak  $\gamma$ -HCH oraz DDE, DDD i DDT.

2. Należy w dalszym ciągu monitorować obecność tych związków w żywności. Jednocześnie w celu uniknięcia przekroczenia odpowiednich limitów prawnych należy w procesie produkcyjnym zwrócić uwagę na odpowiedni dobór surowców.

J. F. Pomianowski, J. Wieczorek, W. Mozolewski

## RESIDUE OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN KETCHUPS

### Summary

Aim of this study was to evaluate the content of chlorinated hydrocarbons  $\Sigma$  DDT, DDE, DDD and  $\gamma$ -HCH in ketchups from different manufacturers from the Olsztyn market. All tested substances were in

all analyzed ketchup. In the case of  $\gamma$ -HCH it was found that it exceeded the limits established for fruit and vegetables. Different amounts of DDT and its metabolites were found in ketchup. Such quantities of these compounds reflect the amount of  $\Sigma$ DDT. The concentrations of  $\Sigma$  DDT were lower than the acceptable limit.

#### PIŚMIENNICTWO

1. *Falandysz J.*: Ocena narażenia środowiskowego na trwałe i toksyczne związki halogenoorganiczne. Roczn. PZH 1996; 47: 41-57. - 2. *Michna W.*: Raport z badań monitorowych nad jakością gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych w 1997 roku. Wyd. MRGŻ i PIO, Warszawa, 1998. - 3. *Niewiadowska A., Semeniuk S., Żmudzki J.*: Pesticide residues in food of animal origin in 1997-2006 in Poland. Med. Wet., 2008; 64: 1221-1224. - 4. *Pomianowski J.F., Kubiak M.S.*: Jakość toksykologiczna mięsa drobiowego z rynku lokalnego. Biul. Nauk. UWM, 2009; 30 - 5. *Lewandowska A.*: Przemiany oraz drogi przemieszczania się pestycydów i ich pozostałości w środowisku. Pestycydy. 1997; 3-4: 63-68. - 6. *Czaplicki E., Podgórska B., Stobiecki S.*: Substancje organiczne trwale skażające środowisko – POP's (Persistent Organic Pollutants). Ochr. Rośl., 1998; 42: 3-5. - 7. *Pruszyński S.*: DDT – symbol przełomu i postępu czy zagrożenia w ochronie roślin? Ochr. Rośl., 2002; 7: 8-10. - 8 *Witkiewicz W., Romaniuk K., Witkiewicz A.*: Chlorowane węglowodory w środowisku. Życie Wet. 2000; 75: 579-581. - 9. *Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z.*: A rapid method of isolation of chlorinated hydrocarbons from fat. Roczn. PZH, 1986; 37: 542-545. - 10. Dz. U. z 2004 r., nr 85, poz. 801, z późn. zm. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.

Adres: 10-957 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1.