

KATARZYNA GÓRALCZYK, JAN K. LUDWICKI, PAWEŁ STRUCIŃSKI, KATARZYNA  
CZAJA

## POZIOMY INSEKTYCYDÓW CHLOROORGANICZNYCH W SKÓRKACH I MIĄSZU OWOCÓW CYTRUSOWYCH W POLSCE W LATACH 1996-1997

### LEVELS OF ORGANOCHLORINE INSECTICIDES IN CITRUS FRUITS IN POLAND IN 1996-1997

Zakład Toksykologii Środowiskowej  
Państwowy Zakład Higieny  
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24  
Kierownik: prof. dr hab. Jan K. Ludwicki

*Przedstawiono wyniki monitoringu insektycydów chloroorganicznych w owocach cytrusowych znajdujących się na rynku w Polsce. Badano poziomy tych związków zarówno w części jadalnej owocu, jak i w skórce.*

#### WSTĘP

Istotnym elementem oceny narażenia ludności na występujące w żywności pozostałości pestycydów jest monitoring produktów pochodzących z rynku. Mimo, że od szeregu lat w większości krajów obowiązuje zakaz lub znaczne ograniczenie stosowania pestycydów chloroorganicznych w rolnictwie, ich obecność nadal stwierdza się w różnych elementach środowiska, a badanie żywności pod kątem pozostałości insektycydów chloroorganicznych jest ważnym składnikiem wielu programów w kraju i zagranicą [4, 9, 14, 15]. Obecność m.in. DDT wynika z jego zastosowania na dużych obszarach w celu zwalczania malarii, a także ze znacznej persystencji chlorowanych węglowodorów aromatycznych powodującej, że stanowią one grupę związków trwale krążących w ekosystemie. Do badania pozostałości insektycydów chloroorganicznych składają również doniesienia o wpływie niektórych metabolitów DDT na układ hormonalny człowieka. Niektóre z tych metabolitów, szczególnie DDE, zaliczane są do grupy tzw. „endocrine disruptors”, czyli substancji zaburzających funkcjonowanie układu endokrynologicznego. Działanie to wielu autorów wiąże ze zwiększonym ryzykiem występowania raka sutka, a także z możliwością wystąpienia zaburzeń hormonalnych w wieku rozwojowym [6, 7, 13].

Wzrastające w kraju spożycie owoców cytrusowych sprawia, że stają się one ważnym składnikiem diety dotychczas w niewielkim tylko stopniu uwzględnianym w krajowych programach monitoringu żywności [18]. Owoce cytrusowe obecne na rynku w Polsce pochodzą z różnych kierunków, w tym także z terenów, gdzie stosowanie pestycydów chloroorganicznych należy do rutynowej praktyki, powodując skażenie lokalnych eko-

systemów. Potwierdzają to wyniki badań *Wan* i wsp. [12] wskazujące na stałą obecność sumarycznego DDT w glebie pochodzącej z upraw owoców cytrusowych.

Zakład Toksykologii Środowiskowej Państwowego Zakładu Higieny, przy współpracy z laboratoriami stacji sanitarno-epidemiologicznych, prowadzi od blisko 30 lat monitoring pozostałości pestycydów w żywności. Od 1996 roku badaniami tymi objęto również owoce cytrusowe ze względu na wzrost w latach 90-tych ich spożycia w Polsce [5].

Dotychczas obowiązujące rozporządzenie [11] określa Najwyższe Dopuszczalne Pozostałości (NDP) dla owoców cytrusowych w przeliczeniu na cały owoc. Projekt nowego rozporządzenia, zharmonizowany z Dyrektywą Unii Europejskiej nr 90/642/EEC [3] zaleca wyrażanie pozostałości pestycydów w przeliczeniu na część jadalną owoców cytrusowych. W Polsce jednak skórki niektórych owoców cytrusowych są wykorzystywane również do celów spożywczych. Dlatego też w ramach niniejszej pracy podjęto badania poziomów związków chloroorganicznych oddzielnie w części jadalnej i skórce owoców cytrusowych.

## MATERIAŁ I METODY

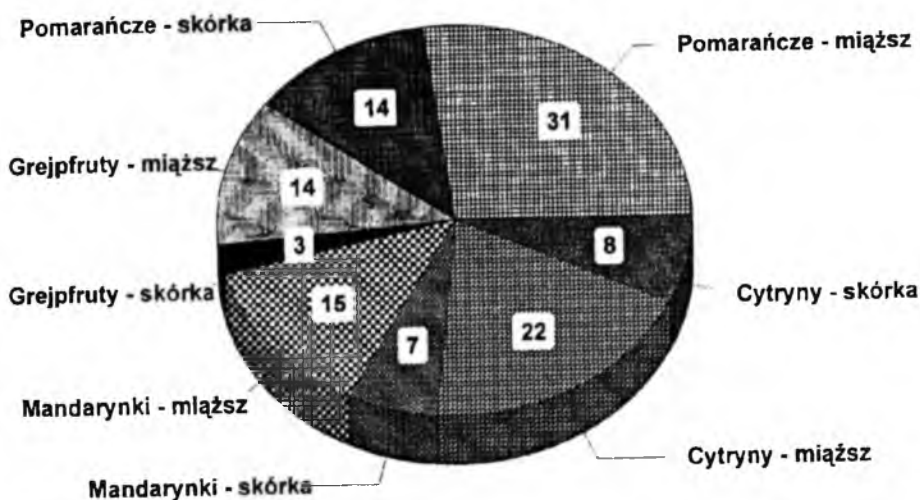
Materiał do badań stanowiły owoce cytrusowe (pomarańcze, mandarynki, grejpfruty i cytryny). Próbkę owoców pobierane były z rynku przez służby sanitarno epidemiologiczne w ramach programów ustalanych corocznie przez Państwowy Zakład Higieny. Pozostałości pestycydów chloroorganicznych: DDT i jego metabolitów, izomerów  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -heksachlorocykloheksanu (HCH) oraz heksachlorobenzenu (HCB) oznaczano oddzielnie w próbkach miąższu i skórek.

W badaniach monitorowych brały udział laboratoria Wojewódzkich Stacji Sanitarno- Epidemiologicznych w Białymstoku, Chełmie, Jeleniej Górze, Krośnie, Nowym Sączu, Olsztynie, Piotrkowie Trybunalskim i Warszawie oraz laboratorium Terenowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Krotoszynie (woj. kaliskie). Laboratoria biorące udział w tych badaniach uczestniczą w międzylaboratoryjnych badaniach biegłości w zakresie analizy pozostałości pestycydów chloroorganicznych organizowanych od szeregu lat przez Zakład Toksykologii Środowiskowej PZH.

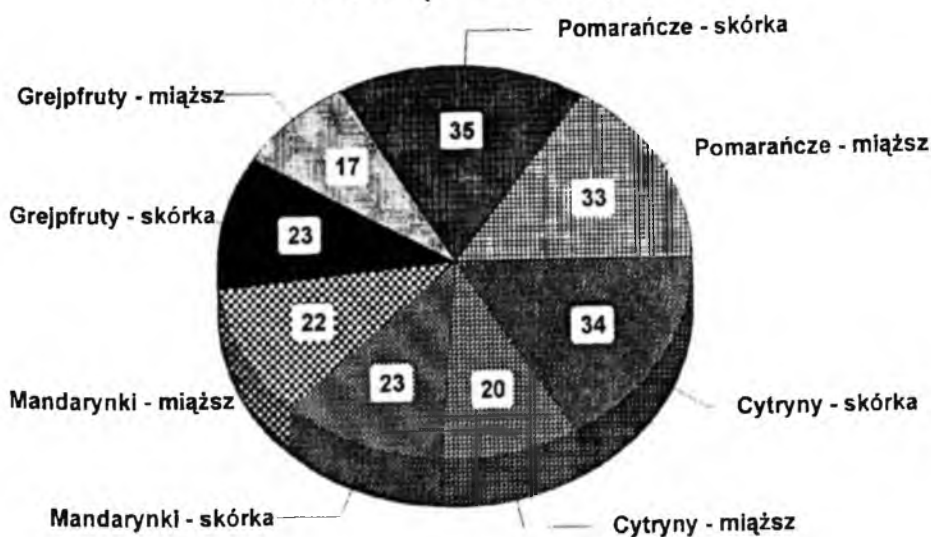
Identyfikację oraz ilościowe oznaczanie insektycydów chloroorganicznych w badanych próbkach wykonywano metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (GC-EC) zgodnie z procedurami zwalidowanymi pod kątem analizy pozostałości pestycydów w żywności i opublikowanymi w Wydawnictwach Metodycznych PZH [8, 17]. Uczestniczące w badaniach laboratoria zobowiązane zostały do ponownej walidacji tych metod w warunkach danego laboratorium.

Monitoring owoców cytrusowych prowadzono w latach 1996–1997. W tym czasie przebadano łącznie 331 próbek owoców cytrusowych, w tym 184 próbki miąższu i 147 skórek. Liczbę i strukturę przebadanych próbek ilustruje rycina 1.

1996 (n = 114)



1997 (n = 217)



Ryc. 1. Liczba i struktura przebadanych próbek owoców cytrusowych  
Number and structure of citrus fruits samples analyzed

#### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W przebadanych w latach 1996–1997 owocach cytrusowych tylko w stosunkowo niewielkim odsetku próbek stwierdzano przekroczenia najwyższych dopuszczalnych

pozostałości (NDP) pestycydów zamieszczonych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej [11]. Przekroczenia NDP dotyczyły głównie pomarańczy i cytryn.

W tabeli I przedstawiono stężenia związków chloroorganicznych w części jadalnej, a w tabeli II stężenia tych związków w skórkach owoców cytrusowych. Krajowe ustawodawstwo nie przewiduje oddzielnych tolerancji dla skórek owoców cytrusowych, dlatego też, chociaż w niniejszej dyskusji przedstawiane pozostałości insektycydów w skórkach są odnoszone do NDP dla całego owocu, nie mogą jednak posłużyć do działań o charakterze restrykcyjnym. Porównanie to jednak dostarcza informacji o zakresie, w jakim ustalona w polskim ustawodawstwie najwyższa dopuszczalna pozostałość może odnosić się do miąższu, a w jakim do skórki.

Tabela I. Stężenia pestycydów chloroorganicznych w części jadalnej owoców cytrusowych w latach 1996/97 (mg/kg produktu)  
Concentrations of organochlorine pesticides in edible part of citrus fruits in 1996/97 (mg/kg of product)

	Liczba próbek	HCB	ΣHCH	ΣDDT
<b>POMARAŃCZE</b>				
Średnia <sup>1</sup>	64	0,0005	0,0092	0,022
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0114	0,0004 ÷ 0,1180	0,0002 ÷ 0,2582
% przekroczeń <sup>3</sup>		-*	1,5	9,5
<b>MANDARYNKI</b>				
Średnia <sup>1</sup>	37	0,0002	0,0114	0,0167
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0026	0,0004 ÷ 0,0630	0,0002 ÷ 0,2300
% przekroczeń <sup>3</sup>		-*	0	6,1
<b>GREJPFRTY</b>				
Średnia <sup>1</sup>	31	0,0002	0,0081	0,0041
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0016	0,0004 ÷ 0,0080	0,0002 ÷ 0,0161
% przekroczeń <sup>3</sup>		-*	0	0
<b>CYTRYNY</b>				
Średnia <sup>1</sup>	42	0,0002	0,0247	0,0169
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0032	0,0004 ÷ 0,6170	0,0002 ÷ 0,1560
% przekroczeń <sup>3</sup>		-*	2,5	9

<sup>1</sup> średnia arytmetyczna.

<sup>2</sup> zakres: od granicy oznaczalności metody do najwyższego wyniku.

<sup>3</sup> procent próbek przekraczających najwyższe dopuszczalne pozostałości (NDP). NDP dla γ-HCH w owocach i warzywach wynosi 0,1 mg/kg, NDP dla ΣDDT w owocach cytrusowych wynosi 0,05 mg/kg [11].

\* NDP dla HCB w owocach cytrusowych nie zostało ustalone.

### Heksachlorocykloheksan (HCB)

Polskie przepisy [11], podobnie jak dyrektywy Wspólnoty Europejskiej [3] nie przewidują tolerancji dla HCB w owocach cytrusowych. Jedynymi produktami pochodzenia roślinnego, w których pozostałości HCB są w Polsce normowane są ziarno zbóż i herbata (0,01 mg/kg). Z tego powodu uzyskane w niniejszych badaniach stężenia HCB będą odnoszone do wartości 0,01 mg/kg. Stężenia tego związku zarówno

w częściach jadalnych jak i w skórkach owoców cytrusowych były najniższe w porównaniu do pozostałych związków chloroorganicznych. Większość wyników mieściła się w pobliżu granicy oznaczalności metody analitycznej i jedynie w sporadycznych przypadkach stwierdzane pozostałości HCB osiągały wartość NDP ustaloną w polskich przepisach dla herbaty i ziarna zbóż. Z wyjątkiem cytryn, nie stwierdzono też istotnych różnic pomiędzy stężeniami tego związku w skórkach i części jadalnej badanych owoców cytrusowych.

Tabela II. Stężenia pestycydów chloroorganicznych w skórce owoców cytrusowych w latach 1996/97 (mg/kg produktu)  
Concentrations of organochlorine pesticides in peel of citrus fruits in 1996/97 (mg/kg of product)

	Liczba próbek	HCB	$\Sigma$ HCH	$\Sigma$ DDT
<b>POMARAŃCZE</b>				
Średnia <sup>1</sup>	49	0,0003	0,0085	0,0171
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0178	0,0004 ÷ 0,0790	0,0002 ÷ 0,2170
% przekroczeń <sup>3</sup>		.*	0	10,2
<b>MANDARYNKI</b>				
Średnia <sup>1</sup>	30	0,0004	0,0068	0,0183
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0024	0,0004 ÷ 0,0110	0,0002 ÷ 0,1970
% przekroczeń <sup>3</sup>		.*	0	13,3
<b>GREJPFRUTY</b>				
Średnia <sup>1</sup>	26	0,0002	0,0075	0,0086
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0012	0,0004 ÷ 0,0038	0,0002 ÷ 0,1083
% przekroczeń <sup>3</sup>		.*	0	3,8
<b>CYTRYNY</b>				
Średnia <sup>1</sup>	42	0,0007	0,0111	0,0278
Zakres <sup>2</sup>		0,0001 ÷ 0,0188	0,0004 ÷ 0,1140	0,0002 ÷ 0,4320
% przekroczeń <sup>3</sup>		.*	2,4	9,5

<sup>1</sup> średnia arytmetyczna.

<sup>2</sup> zakres: od granicy oznaczalności metody do najwyższego wyniku.

<sup>3</sup> procent próbek przekraczających najwyższe dopuszczalne pozostałości (NDP). NDP dla  $\gamma$ -HCH w owocach i warzywach wynosi 0,1 mg/kg, NDP dla  $\Sigma$ DDT w owocach cytrusowych wynosi 0,05 mg/kg [11].

\* NDP dla HCB w owocach cytrusowych nie zostało ustalone.

### Sumaryczny heksachlorocykloheksan (HCH)

W Polsce dla  $\gamma$ -HCH obowiązuje tolerancja grupowa (0,1 mg/kg) obejmująca wszystkie owoce, w tym owoce cytrusowe. W przypadku sumarycznego HCH zanotowano przekroczenia NDP w 1,5% próbek miąższu pomarańczy i 2,5% cytryn oraz 2,4% skórek cytryn. Należy podkreślić jednak, że nie istnieją oddzielne tolerancje dla skórek owoców cytrusowych, mimo iż wykorzystywane są one jako dodatek do wielu potraw. Zwracają jednak w tym przypadku uwagę znaczne różnice w stężeniach HCH w miąższu cytryn, a także sporadyczne, znaczne (powyżej 6x) przekroczenia NDP. W badaniach tych nie udało się jednak ustalić z jakiego kraju najczęściej pochodzą owoce o najwyższych zawartościach HCH. Podwyższone zawartości tego związku nie są jednak

zaskoczeniem z uwagi na to, że lindan ( $\gamma$ -HCH) należy do insektycydów nadal stosowanych w rolnictwie wielu krajów, zwłaszcza pozaeuropejskich.

#### Sumaryczny DDT

Pozostałości sumarycznego DDT stwierdzano na zbliżonym poziomie do HCH, jednak w wyniku dwukrotnie niższej tolerancji dla DDT (0,05 mg/kg owoców cytrusowych) liczba przekroczeń NDP w mięszu była wyższa – osiągając 9,5% w pomarańczach, 6,1% w mandarynkach i 9% w cytrynach. W owocach tych najwyższe stwierdzone stężenie DDT przekraczało tolerancję 5,2 razy, a w mandarynkach najwyższa stwierdzona pozostałość była 4,6 krotnie wyższa od tolerancji. W przypadku skórek owoców cytrusowych znaczny odsetek przekroczeń zawartości DDT (w odniesieniu do NDP obowiązującego dla całych owoców) nie powinien jednak sugerować, że są one poważnym źródłem tego związku w diecie z uwagi na niewielkie spożycie tego produktu.

Wbrew oczekiwaniom nie stwierdzono znaczących różnic między stężeniami badanych pestycydów chloroorganicznych w mięszu owoców i ich skórkach, co sugerowało powinowactwo tych związków do lipofilowej frakcji skórek owoców cytrusowych. Zjawisko to może znaleźć częściowe wyjaśnienie w fakcie, że pestycydy chloroorganiczne są już bardzo rzadko stosowane bezpośrednio na uprawy rolnicze, a ich obecność w różnych elementach środowiska wynika raczej z krążenia w środowisku i wykorzystywania w krajach tropikalnych w celu zwalczania malarii i innych chorób przenoszonych przez owady. Dlatego też prawie równomierna dystrybucja tych związków pomiędzy skórkę i miąższ być może wynika z faktu, że trafiają one do rośliny raczej za pośrednictwem systemu korzeniowego niż wskutek bezpośredniej aplikacji na jej powierzchnię podczas zabiegów agrochemicznych.

Mimo często obserwowanych przekroczeń polskich NDP [11], głównie w przypadku sumarycznego DDT, wykrywane pozostałości insektycydów chloroorganicznych w części jadalnej owoców cytrusowych były stosunkowo niskie i zbliżone do poziomów tych związków stwierdzanych w innych krajach, np. w Szwecji i Egipcie oraz USA [1, 2, 10, 16].

K. Góralczyk, J.K. Ludwicki, P. Struciński, K. Czaja

#### LEVELS OF ORGANOCHLORINE INSECTICIDES IN CITRUS FRUITS IN POLAND IN 1996–1997

##### Summary

The monitoring of organochlorine insecticides (HCB, HCH, and DDT) in citrus fruits taken from the market was carried out in 9 regions in Poland in the years 1996–1997. The concentrations of the insecticides were measured in the edible part and in the peel separately.

The total number of 331 samples of oranges, lemons, grapefruits and mandarins were subjected residue analysis. The mean concentrations of the organochlorine compounds in the edible parts amounted 0.0002 mg/kg for HCB, and ranged from 0,0081 to 0.0247 mg/kg for  $\Sigma$ HCH and from 0,0041 to 0.022 for DDT depending on the product. The highest concentrations together with the highest violation rate (9.5%) of the Polish Maximum Residue Limit was found in case of DDT. The mean concentrations of the insecticides in the citrus peels were not markedly higher than those in the edible parts. The results obtained in this monitoring did not differ from the results reported by the other authors.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Dogheim S.M., El-Zarka M., Gad-Alla S.A., El-Saied S., Emel S.Y., Mohsen A.M., Fahmy S.A.*: Monitoring of pesticide residues in human milk, soil, water and food samples collected from Kafr El-Zayat Governorate. *J. AOAC Int.*, 1996, 79, 111–116.
2. *Dogheim S.M., Gad-Alla S.A., El-Syies S.M.A., Almaz M.M., Salama E.Y.*: Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in food from Egyptian local markets. *J. AOAC Int.*, 1996, 79, 949–952.
3. Dyrektywa Rady Wspólnot Europejskich nr 90/642/EWG z 27 listopada 1990 r. dotycząca ustalania najwyższych pozostałości pestycydów na i w niektórych produktach pochodzenia roślinnego, włączając owoce i warzywa., *Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich* z 14 grudnia 1990 r., No L 350, 71–79.
4. Food and Drug Administration. Pesticide program. Residue Monitoring 1994. Washington DC.
5. *Góralczyk K., Ludwicki J.K., Czaja K., Struciński P.*: Monitorowe badania pozostałości pestycydów w żywności., *Roczn. PZH*, 1998, 49, 331–339.
6. *Houghton D.L., Ritter L.*: Organochlorine residues and risk of breast cancer., *J. Am. Coll. Toxicol.*, 1995, 14, 71–89.
7. *Longnecker M.P., Rogan W.J., Lucier G.*: The human effects of DDT (Dichlorodiphenyl-trichloroethane) and PCBs (Polychlorinated Biphenyls) and an overview of organochlorines in public health., *Annu. Rev. Public Health*, 1997, 18, 211–244.
8. *Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P.*: Oznaczanie pozostałości insektycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli w środkach spożywczych metodą chromatografii gazowej., *Wyd. Metod. PZH*, 1996.
9. *Niewiadowska A., Żmudzki J.*: Chlorowane węglowodory aromatyczne w żywności zwierzęcego pochodzenia. *Roczn. PZH* 1996, 47, 59–64.
10. *Noren K., Johansson C.E.*: Residues of organochlorine and organophosphorus pesticides in fruit, berries, vegetables and mushrooms in the period June 1972 – May 1974. *Var Föda*, 1975, 27 Suppl. 2, 125–175.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 kwietnia 1997 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin., *Dziennik Ustaw* z 30 kwietnia 1997 r., Nr 43, poz. 273.
12. *Wan H., Higginson F.R., Harris C.R., McDogall K.W.*: Organochlorine insecticide residues in soils used for vegetable and tropical fruit production in the Cudgen-Duranban area of New South Wales., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1989, 42, 177–190.
13. *Wolff M.S., Toniolo P.G.*: Environmental organochlorine exposure as a potential etiologic factor in breast cancer., *Environ. Health Perspect.*, 1995, 103, 141–145.
14. *Yess N.J., Houston M.G., Gunderson E.L.*: Food and Drug Administration pesticide residue monitoring of foods: 1978 – 1982., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1991, 74, 265–272.
15. *Yess N.J., Houston M.G., Gunderson E.L.*: Food and Drug Administration pesticide residue monitoring of foods: 1983–1986., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1991, 74, 273–280.
16. *Yess N.J., Gunderson E.L., Roy R.R.*: U.A. Food and Drug Administration Monitoring of pesticide residues in infant foods and adult foods eaten by infants/children. *J. AOAC Int.*, 1993, 76, 492–507.
17. *Zadzińska J.*: Oznaczanie pozostałości insektycydów chloroorganicznych w owocach cytrusowych metodą chromatografii gazowej., *Wyd. Metod. PZH*, 1982.
18. *Zadzińska J., Kwast M., Ludwicki J., Matraszek-Skoniczna G.*: Oznaczanie pozostałości pestycydów w owocach cytrusowych. *Roczn. PZH*, 1983, 34, 189195.