

KATARZYNA GÓRALCZYK<sup>1</sup>, DOMINIK WAWRZYŃCZAK<sup>2</sup>, JAN K. LUDWICKI<sup>1</sup>

## POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW CHLOROORGANICZNYCH W HERBACIE

### ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN TEA

<sup>1</sup> Zakład Toksykologii Środowiskowej  
Państwowy Zakład Higieny

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24

Kierownik: prof. dr hab. Jan K. Ludwicki

<sup>2</sup> Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna  
Krotoszyn, woj. wielkopolskie

*Przedstawiono wyniki monitoringu pestycydów chloroorganicznych w herbacie i herbatkach owocowych pobranych z obrotu handlowego w Polsce.*

#### WSTĘP

Pestycydy chloroorganiczne ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne są stale obecne w różnych elementach środowiska mimo, że w większości krajów od szeregu lat obowiązuje zakaz lub znaczne ograniczenie ich stosowania. Obecność tych związków w środowisku wynika z faktu, że nadal są one wykorzystywane w krajach tropikalnych m.in. do zwalczania owadów przenoszących formy inwazyjne pierwotniaków wywołujących malarię. Biorąc pod uwagę fakt, że większość herbaty obecnej na polskim rynku pochodzi z krajów, w których malaria stanowi istotny problem, a także, że herbata należy do najczęściej spożywanych napojów w Polsce uzasadnione było podjęcie badań, które dałyby odpowiedź na pytanie, w jakim stopniu spożycie herbaty przyczynia się do całkowitego pobrania pestycydów chloroorganicznych z diety.

Badania monitoringowe produktów spożywczych pod kątem obecności pozostałości pestycydów są zalecane przez Unię Europejską [3], a także są przedmiotem programów badawczych w Polsce. Mają one szczególnie znaczenie w przypadku insektycydów chloroorganicznych, z uwagi na ich stałą obecność w produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego. Z narażeniem na te związki wiąże się występowanie niektórych zaburzeń hormonalnych w okresie rozwojowym człowieka, co spowodowało, że niektóre z nich zalicza się do substancji określanych jako „endocrine disruptors”, których działanie wiąże się ze zwiększonym ryzykiem wystąpienia zmian nowotworowych [9, 12, 16].

W Polsce od ponad 30 lat Zakład Toksykologii Środowiskowej Państwowego Zakładu Higieny przy współpracy laboratoriów Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych prowadzi monitoring pozostałości pestycydów w żywności [6, 7, 10, 11]. Jak dotąd badania monitoringowe nie obejmowały herbaty, mimo, że już w 1984 r. Górski [8] w badaniach

pilotowych wskazał na możliwość występowania wysokich stężeń insektycydów chloroorganicznych w herbacie pochodzącej z Chin i Indii.

Powyższe przesłanki oraz utrzymujące się na stosunkowo wysokim poziomie spożycie herbaty w Polsce (600–700 g/osobę rocznie) i wzrastający systematycznie jej import [13] stanowiły uzasadnienie dla objęcia tego produktu badaniami monitorowymi w Polsce w 1998 r.

Celem niniejszej pracy było określenie poziomów pozostałości insektycydów chloroorganicznych w różnych rodzajach herbaty oraz w coraz bardziej popularnych w kraju tzw. herbatkach owocowych.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki herbaty czarnej, zielonej oraz herbaterek owocowych pobierane z obrotu handlowego przez służby inspekcji sanitarnej. W badaniach monitoringowych herbaty oznaczano pozostałości heksachlorobenzenu (HCB), izomerów  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -heksachlorocykloheksanu (HCH), DDT i jego metabolitów, heptachloru, epoksydu heptachloru i aldryny. Identyfikację i ilościowe oznaczanie badanych związków wykonano w laboratorium Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Krotoszynie, województwo wielkopolskie, metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (GC-EC). W procesie analitycznym stosowano ogólnie przyjęte, zwalidowane procedury [8, 15].

Laboratorium wykonujące te analizy prowadzi wewnętrzną kontrolę jakości oraz uczestniczy w międzylaboratoryjnych badaniach biegłości w zakresie analizy związków chloroorganicznych organizowanych przez Zakład Toksykologii Środowiskowej Państwowego Zakładu Higieny, a także potwierdza swoją biegłość w międzynarodowych badaniach organizowanych przez MAFF (Ministry of Agriculture, Food and Fisheries, Anglia) dla Światowego Systemu Monitoringu Środowiska w zakresie żywności (GEMS-Food).

Łącznie przebadano 35 próbek różnych rodzajów herbaty, w tym 21 próbek herbaty czarnej, 7 próbek herbaty zielonej i 7 próbek herbaterek owocowych.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W żadnej z przebadanych próbek nie stwierdzono przekroczenia najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów podanych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej [14], a w przypadku pestycydów, dla których nie określono polskich NDP, otrzymane wyniki były niższe od wartości podanych w Dyrektywach Unii Europejskiej [4]. Stężenia badanych związków stwierdzone w różnych rodzajach herbaty podano w tabeli I. Zamieszczono w niej również granice oznaczalności metody dla poszczególnych związków oraz najwyższe dopuszczalne pozostałości (NDP) tych związków w herbacie.

Zgodnie z polskim ustawodawstwem [14] NDP  $\Sigma$ DDT w herbacie wynosi 0,2 mg/kg produktu; izomerów  $\alpha$ - i  $\beta$ -HCH – 0,2 mg/kg oraz izomeru  $\gamma$ -HCH – 0,1 mg/kg produktu i dla HCB-0,01 mg/kg produktu. Dla pozostałych związków przyjęto NDP ustalone przez Komitet Wykonawczy Wspólnoty Europejskiej i opublikowane w Dyrektywach [4]. Wynoszą one 0,02 mg/kg produktu dla sumy heptachloru i epoksydu heptachloru oraz aldryny. Wprawdzie przedstawione powyżej wartości NDP dotyczą produktów pochodzących z krzewu gatunku *Camellia sinensis*, jednak dla potrzeb niniejszej pracy wykorzystano je także przy omawianiu poziomów badanych związków również w herbatkach owocowych.

Tabela I. Stężenia związków chloroorganicznych w herbacie (mg/kg produktu)  
The concentrations of organochlorine compounds in teas (mg/kg of product)

	Liczba próbek	HCB	ΣHCH	ΣDDT	Heptachlor	Epoksyd heptachloru	Aldryna
<b>HERBATA CZARNA (BLACK TEA)</b>							
g.o. <sup>1</sup> średnia <sup>2</sup> zakres <sup>3</sup> NDP <sup>4a,b</sup>	21	0,0001 0,0004 0,0002÷0,0007 0,01 <sup>a</sup>	0,001 0,002 0,001÷0,003 0,1–0,2 <sup>a,*</sup>	0,001 0,003 0,002÷0,005 0,2 <sup>a</sup>	0,0001 0,0006 0,0001÷0,0008 0,02 <sup>b,**</sup>	0,0001 0,0002 0,0001÷0,0005 0,02b,**	0,0001 0,0003 0,0001÷0,0006 0,02b
<b>HERBATA ZIELONA (GREEN TEA)</b>							
g.o. <sup>1</sup> średnia <sup>2</sup> zakres <sup>3</sup> NDP <sup>4a,b</sup>	7	0,0001 0,0005 0,0001÷0,0018 0,01a	0,001 0,001 0,001 0,1–0,2a,*	0,001 0,003 0,001÷0,008 0,2 <sup>a</sup>	0,0001 0,0003 0,0002÷0,0005 0,02b,**	0,0001 0,0001 0,0001÷0,0002 0,02b,**	0,0001 0,0003 0,0001÷0,0009 0,02b
<b>HERBATKI OWOCOWE (FRUIT TEAS)</b>							
g.o. <sup>1</sup> średnia <sup>2</sup> zakres <sup>3</sup> NDP <sup>4a,b</sup>	7	0,0001 0,0004 0,0001÷0,0018 0,01a	0,001 0,001 0,001÷0,003 0,1–0,2a,*	0,001 0,003 0,001÷0,008 0,2a	0,0001 0,0004 0,0002÷0,0009 0,02b,**	0,0001 0,0001 0,0001÷0,0002 0,02b,**	0,0001 0,0001 0,0001÷0,0002 0,02b

<sup>1</sup> – granica oznaczalności

<sup>2</sup> – średnia arytmetyczna

<sup>3</sup> – zakres

<sup>4</sup> – najwyższe dopuszczalne pozostałości (NDP); <sup>a</sup> – podane wg rozporządzenia MZiOS [14]; <sup>b</sup> – wg Dyrektyw Wspólnoty Europejskiej [4]

\* – w rozporządzeniu MZiOS [14] NDP podane jest dla każdego izomeru HCH oddzielnie i wynosi odpowiednio dla α- i β – 0,2 mg/kg, a dla γ – 0,1 mg/kg produktu

\*\* – NDP wyrażone jako suma heptachloru i epoksydu heptachloru [4]

### Herbata czarna

Herbata czarna stanowi w Polsce około 80% spożywanej herbaty i z tego względu poziomy badanych związków w tym produkcie stanowiły zasadniczy przedmiot badań. We wszystkich przebadanych próbkach poziomy badanych związków były bliskie granicy oznaczalności metody i około dwa rzędy wielkości mniejsze od NDP dla poszczególnych związków. Mimo to, we wszystkich badanych próbkach stwierdzano pozostałości HCB i  $\Sigma$ DDT. Heptachloru nie wykryto w 1 próbce, a  $\Sigma$ HCH zaledwie w 2 próbkach. Obecność aldryny stwierdzono w 71%, a epoksydu heptachloru w 33% próbek. Podobne rezultaty otrzymał *Fernandez* [5], który badał pozostałości związków chloroorganicznych w herbacie czarnej znajdującej się w obrocie handlowym w Hiszpanii.

Należy zaznaczyć, że stężenia związków chloroorganicznych stwierdzane w niniejszych badaniach były znacznie niższe od stężeń tych związków wykrywanych przez Górskiego w badaniach pilotowych przeprowadzonych 14 lat wcześniej [8].

### Herbata zielona

Herbata zielona zdobywająca coraz większą popularność w naszym kraju została również objęta badaniami monitoringowymi pod kątem zawartości pozostałości insektycydów chloroorganicznych. Poziomy tych związków stwierdzone w herbacie zielonej były podobne do stężeń w herbacie czarnej, co sugeruje, że zarówno fermentacja, jak i przechowywanie, stanowiące podstawowe etapy procesu przygotowywania liści herbaty do spożycia, nie wpływają w zasadniczy sposób na poziomy badanych związków.

### Herbatki owocowe

Herbatki owocowe *de facto* nie zawierają liści gatunku *Camellia sinensis*, lecz są mieszkankami suszonych i sproszkowanych owoców (jabłek, malin, jeżyn, owoców cytrusowych itp.), a także kwiatów i liści różnych roślin (mięty, hibiskusa, rumianku, lipy itp.). Wzrastające ich spożycie, w szczególności przez dzieci spowodowało, że zostały one również włączone do niniejszych badań monitorowych. Stwierdzane w tych badaniach stężenia były zbliżone do granicy oznaczalności metody dla poszczególnych związków i podobne lub niższe od poziomów wykrywanych przez *Fernandeza* w próbkach herbatek z rumianku i lipy [5].

## PODSUMOWANIE

Wyniki badań monitoringowych herbaty wykazały, że mimo stałej obecności związków chloroorganicznych w różnych elementach środowiska, a także ciągłego ich stosowania w rejonach, gdzie uprawiane są krzewy herbaciane – w przebadanych próbkach zarówno czarnej jak i zielonej herbaty stężenia badanych związków były niskie, zbliżone do granicy oznaczalności metody. Stężenia te były nawet nieco niższe od poziomów tych związków stwierdzanych w Belgii w badaniach monitoringowych żywności, w tym również herbaty [1, 2].

W przypadku herbatek owocowych otrzymane wyniki były zgodne z przewidywaniami, ponieważ wcześniej prowadzony monitoring żywności pochodzenia roślinnego [6, 10, 11], a także badania poziomów tych związków w miąższu i skórkach owoców cytrusowych [7] wykazały przekroczenia NDP jedynie w przypadku niewielkiego odsetka przebadanych próbek.

K. Góralczyk, D. Wawrzyńczak, J. K. Ludwicki

## ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN TEA

## Summary

Organochlorine pesticides still exist as environmental pollutants in many countries. In this paper, the results of monitoring of organochlorine pesticides in teas taken from the Polish market in 1998 year are presented. The monitoring included analysis of organochlorine insecticides and their metabolites ( $\Sigma$ DDT,  $\Sigma$ HCH, HCB, Heptachlor, Epoxide heptachlor, and Aldrin) in samples of black and green tea, and fruit tea.

The mean concentration of the organochlorine compounds in the black tea ranged from 0,0002 to 0,003 mg/kg of product, and in the green and fruit teas from 0,0001 to 0,003 mg/kg of product depending on the pesticide. In no case the violation of the Maximum Residues Limits was observed. The results obtained in this monitoring did not differ from the results reported by the other authors.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Dejonckheere W., Steurbaut W., Drieghe S., Verstraeten R., Braeckman H.*: Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits, and other selected food items in Belgium, 1991–1993., *J. AOAC Int.* 1996, 79, 97–110.
2. *Dejonckheere W., Steurbaut W., Drieghe S., Verstraeten R., Braeckman H.*: Pesticide residue concentrations in the Belgian total diet, 1991–1993., *J. AOAC Int.*, 1996, 79, 520–528.
3. Commission Recommendation (96/738/EC) of 2 December 1996 concerning a coordinations of inspections in 1997 to ensure compliance with maximum levels of pesticide residues in and on certain products of plant origin, including fruit and vegetables., *Official Journal of the European Communities*, 24.12.1996, No L 335, 54–56.
4. Council Directive 93/58/EEC of 29 June 1993 amending Annex II to Directive 76/895/EEC relating to the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on fruit and vegetables and the Annex to Directive 90/642/EEC relating to the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on products of plant origin, including fruit and vegetables, and providing for the establishment of a first list of maximum levels., *Official Journal of the European Communities*, 23.08.1993, No L 211, 6–39.
5. *Fernandez N., Sierra M., Garcia J.J., Diez M.J., Teran M.T.*: Organochlorine pesticide residues in black tea, camomille, and linden. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1993, 50, 479–485.
6. *Góralczyk K., Ludwicki J.K., Czaja K., Struciński P.*: Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce. *Roczn. PZH* 1998, 49, 331–339.
7. *Góralczyk K., Ludwicki J.K., Struciński P., Czaja K.*: Poziomy insektycydów chloroorganicznych w skórkach i miąższu owoców cytrusowych w Polsce w latach 1996–1997. *Roczn. PZH* 1999, 50, 25–31.
8. *Górski T.*: Pesticide residues in teas consumed in Poland. *Roczn. PZH* 1985, 36, 433–437.
9. *Longnecker M.P., Rogan W.J., Lucier G.*: The human effects of DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (Polichlorinated Biphenyles) and an overview of organochlorines in public health. *Annual Rev. Public Health* 1997, 18, 211–244.
10. *Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.*: Badania monitorowe środków spożywczych w zakresie pozostałości pestycydów (1986–1990). *Wyd. Metod. PZH* 1992.
11. *Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.*: Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w żywności w latach 1986–1990., *Roczn. PZH*, 1992, 43, 21–31.
12. *Ludwicki J.K., Góralczyk K.*: Organochlorine pesticides and PCB in human adipose tissue in Poland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1994, 52, 400–403.

13. Rocznik Statystyczny 1997, GUS.
14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 kwietnia 1997 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin., Dziennik Ustaw z dnia 30 kwietnia 1997 r., Nr 43, poz. 273.
15. *Wan H., Xia H., Chen Z.*: Extraction of pesticide residues in tea by water during the infusion process. *Food Addit. Contam.* 1991, 8, 497–500.
16. *Wolff M.S., Toniolo P.G.*: Environmental organochlorine exposure as a potential etiologic factor in breast cancer. *Environ. Health Perspect.* 1995, 103, 141–145.

Otrzymano: 1999.09.20