

JOLANTA WIECZOREK<sup>1</sup>, REGINA CZYRSKA<sup>1</sup>, ZBIGNIEW WIECZOREK<sup>2</sup>, KRYSZYNA SMO CZYŃSKA<sup>1</sup>

## ZAWARTOŚĆ CHLOROWANYCH WĘGLOWODORÓW W ZIARNACH KAWY

THE CONTENTS OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN COFFEE BEANS

<sup>1</sup> Instytut Towaroznawstwa i Oceny Jakości Żywności

<sup>2</sup> Katedra Fizyki i Biofizyki

Uniwersytet Warmińsko – Mazurski w Olsztynie

10 – 957 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1

Kierownik: prof. dr hab. S. S. Smoczyński

*W pracy przedstawiono wyniki badań nad zawartością chlorowanych węglowodorów (g-HCH, DDT i jego głównych metabolitów: DDE i DDD) w zielonych i palonych ziarnach kawy. Do analiz użyto ziaren o różnym stopniu palenia. Stężenie chlorowanych węglowodorów w zielonym i palonym ziarnie kawy oraz w pozostałym po parzeniu osadzie oznaczono przy zastosowaniu jednostopniowej metody z zastosowaniem kwasu siarkowego, wykorzystując chromatografię gazową z detektorem wychwyty elektronów.*

Kawa jest obok papierosów i alkoholu jedną z najbardziej rozpowszechnionych używek we współczesnym świecie [2, 6, 9, 16]. Szczególnie wysokie spożycie kawy naturalnej występuje w krajach skandynawskich, w Finlandii w 1992 roku wyniosło 12,6 kilogramów na osobę [2]. W Stanach Zjednoczonych spożyto w ciągu tego roku 4,7 kilogramów na osobę a w Polsce spożycie kawy naturalnej jest kilka razy niższe i w roku 1997 wyniosło około 1,6 kilograma na osobę. Import do Polski kawy palonej i nie palonej oraz jej substytutów w 1998 roku wyniósł 113,2 tysięcy ton i był nieznacznie wyższy od importu z 1997 roku (111,4 tys. t) [13]. W handlu światowym kawa zajmuje drugie miejsce (w ujęciu wartościowym) po ropie naftowej. Tak duże zainteresowanie tą używką, niesie konieczność zbadania jakie niekorzystne dla zdrowia człowieka związki wnoszą do naszej diety [7, 10–15].

Produkcja zielonego ziarna kawy jest narażona na straty ze względu na szkodniki zwierzęce: owady i roztocza, dlatego podczas jego uprawy i przechowywania stosowane są różne insektycydy [5, 10]. Mimo zakazu stosowania preparatów zawierających DDT związek ten nadal używany jest w niektórych krajach Afryki, Ameryki i Azji. Z raportu UNEP/FAO/WHO (1998) wynika, że wśród krajów biorących udział w światowym monitoringu żywności (GEMS-Food) najwyższe stężenie sumarycznego DDT w środowisku notuje się w Indiach, Gwatemali oraz Meksyku – rejonach uprawy kawy [10, 14, 16, 17, 19].

## MATERIAŁ I METODYKA

Zawartość chloroorganicznego insektycydu p,p'-DDT (1,1,1-trichloro-2,2-di(4-chlorofenylo)etanu) i jego metabolitów p,p'-DDD (1,1-dichloro-2,2-di(4-chlorofenylo)etanu) i p,p'-DDE (1,1-dichloro-2,2-di(4-chlorofenylo)etenu) oraz  $\gamma$ -HCH ( $\gamma$ -heksachlorocykloheksanu) zbadano w 18 różnych gatunkach handlowych kaw zakupionych na rynku krajowym w 1997 i 1998 roku (po 6 z jasno, średnio i ciemno palonych ziaren, pochodzących od różnych producentów), w okresie przydatności do spożycia oraz w 4 rodzajach zielonego ziarna kawy kawowca *Coffea arabica*, *Coffea canephora* var. *robusta*, pochodzących z dwóch partii towaru. Z każdego gatunku kawy palonej i każdego rodzaju zielonego ziarna pobrano do analiz po trzy próbki. Łącznie, pod kątem pozostałości związków chloroorganicznych, zbadano 54 próbki kawy palonej pochodzącej z obrotu handlowego i 12 próbek kawy zielonej. Dwa rodzaje ziarna zielonego kawy, w których stwierdzono szczególnie wysokie stężenie pestycydów chloroorganicznych, poddano w warunkach laboratoryjnych procesowi palenia w temperaturze 220°C przez 25 minut i podobnie jak poprzednio badania przeprowadzono dla trzech próbek z każdego z tych rodzajów ziarna poddanego procesowi palenia w warunkach laboratoryjnych.

Dziesięciogramowe próbki zmielonych ziaren kawy palonej lub zielonej poddano procesowi ekstrakcji za pomocą eteru naftowego w aparacie *Soxhleta*. Z otrzymanego tłuszczu chlorowane węglowodory wyodrębniono metodą uproszczoną opisaną przez *Amarowicza* i wsp. [1]. Napary kawy naturalnej przygotowano zgodnie z recepturą dla jednostek gastronomicznych. 12 g kawy naturalnej zalano 200 ml wody destylowanej o temp. ok. 95°C zgodnie z BN-77/8136-12 [9]. Pozostały po zlianiu naparu osad kawy suszono do stałej masy w temp. 105°C i następnie zastosowano tą samą metodę oznaczenia chlorowanych węglodorów, jak w przypadku próbek ziarna kawy palonego i zielonego. Do rozdzielania i identyfikacji badanych związków zastosowano metodę chromatografii gazowej przy użyciu aparatu firmy PYE 4600 Unicam z detektorem wychwytu elektronów i kolumną szklaną (1,5 m x 4 mm) wypełnioną chromosorbem W/A/W DMSC 80/100 mesh oraz fazą ciekłą 5% DC-11. Gazem nośnym był argon o przepływie 60 cm<sup>3</sup>/min. Temperatury rozdzielania wynosiły: kolumna – 411 K, detektor – 523 K i odparowywacz – 498 K. Do rejestracji oznaczeń użyto rejestratora firmy Philips 10 mV. Związki identyfikowano porównując czasy retencji pików na chromatogramach prób i standardów.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnie stężenia chlorowanych węglodorów:  $\gamma$ -HCH, DDT i jego metabolitów w tłuszczu zielonych ziaren kawy przedstawiono w tabeli I. W tłuszczu ziaren *Coffea arabica* i *Coffea canephora* var. *robusta*, pochodzących z partii pierwszej stwierdzono wysokie stężenie DDT i jego metabolitów: DDE i DDD. W ziarnie kawy Robusta stężenie  $\Sigma$ DDT wyniosło 471,1  $\mu$ g/kg tłuszczu i było prawie trzykrotnie wyższe od wykrytego w Arabice. Główny udział wniosła obecność DDT i jego metabolitu DDD. Tymczasem druga partia zielonych ziaren zawierała prawie dziesięć razy mniej  $\gamma$ -HCH i DDE, podczas gdy praktycznie nie stwierdzono obecności DDT i DDD. Ostatecznie  $\Sigma$ DDT w pierwszej partii była kilkadziesiąt razy większa niż w drugiej. Zarówno w pierwszej jak i w drugiej partii stwierdzono większą obecność pestycydów chloroorganicznych w zielonym ziarnie kawy Robusta. Przedstawione wyniki wskazują na stałą obecność insektycydów chloroorganicznych w zielonym ziarnie kawy i ogromnym rozrzucie ich stężeń w zależności od partii surowca. Obecność tych związków w próbkach zielonej kawy wskazuje na to, że w uprawie kawowca bądź w trakcie przechowywania ziaren, są one stosowane. Dodatkowo, ocena morfologii zielonych ziaren wykazała, obok licznych uszkodzeń mechanicznych i mikrobiologicznych, w około 10% ziaren

Tabela I. Zawartość chlorowanych węglowodorów w zielonym ziarnie kawy (mg/kg tłuszczu kawy)  
The contents of chlorinated hydrocarbons in green coffee beans (mg/kg of fat)

Rodzaj kawy	liczba zbadanych próbek	$\gamma$ -HCH	DDE	DDD	DDT	$\Sigma$ DDT
Arabica partia 1	3	9,2 $\pm$ 1,4	32,3 $\pm$ 5,9	10,8 $\pm$ 1,6	127,5 $\pm$ 30,0	170,6 $\pm$ 36,9
Arabica partia 2	3	0,9 $\pm$ 0,3	3,2 $\pm$ 0,7	< g.w.	< g.w.	3,2 $\pm$ 0,7
Robusta partia 1	3	14,6 $\pm$ 23,6	41,6 $\pm$ 23,6	29,5 $\pm$ 15,6	400,0 $\pm$ 127,5	471,1 $\pm$ 158,4
Robusta partia 2	3	1,8 $\pm$ 0,7	6,7 $\pm$ 2,2	0,1 $\pm$ 0,1	< g.w.	6,8 $\pm$ 2,3

< g.w. – poniżej granicy wykrywalności wynoszącej 0,1  $\mu$ g/kg

$\pm$  – odchylenie standardowe

liczne perforacje i kanaliki wskazujące na obecność owadów w świeżym ziarnie [16]. Kawa palona z takiego surowca nie spełnia wymagań zawartych w Polskiej Normie [8].

Dane literaturowe wskazują, że w praktyce rolniczej krajów strefy zwrotnikowej i podzwrotnikowej powszechnie stosowane są insektycydy chloroorganiczne i tak np. w Indiach lindan jest rozpylany na pola uprawne w dawce 0,26 kg na hektar [10]. Insektycyd ten powszechnie stosowany jest do ochrony agroekosystemów w krajach afrykańskich [18]. Z kolei pozostałości DDT i jego metabolitów stwierdzono we wszystkich pobranych do badań próbkach gleby pochodzących z prowincji Imailia w Egipcie [3]. Stąd niektóre partie owoców i warzyw oraz surowców pochodzenia roślinnego z ciepłych stref klimatycznych mają podwyższone poziomy pozostałości tych związków. Wskazują na to badania pozostałości insektycydów chloroorganicznych w owocach tropikalnych [4, 14] i kawie [7].

W kawach palonych zakupionych w placówkach handlowych wykryto obecność  $\gamma$ -HCH, DDE i śladowe ilości DDD, nie stwierdzono obecności DDT. W tabeli II przedstawiono uzyskane wyniki grupując badane gatunki kaw według sposobu palenia. W tłuszczu ziaren jasno palonej kawy stwierdzono o około 60% wyższe stężenie  $\gamma$ -HCH i SDDT w porównaniu do ziaren kawy średnio i ciemno palonej. W tłuszczu ziaren kawy palonej w warunkach laboratoryjnych wykryto niewielkie stężenie  $\gamma$ -HCH oraz śladowe ilości DDD i DDT. Na wartość sumy DDT w ziarnie palonym miała wpływ przede wszystkim zawartość DDE.

Różnice w stężeniach pestycydów chloroorganicznych wykrytych w tłuszczu ziaren zakupionych w sklepach i palonych w warunkach laboratoryjnych wynikają z różnic technologicznych takich jak: grubość warstwy surowca, czas działania wysokiej temperatury, tempo schładzania. Niskie poziomy pozostałości chlorowanych węglowodorów w tłuszczu palonych w warunkach laboratoryjnych ziaren kawy wskazują, iż wysoka temperatura w procesie palenia powoduje około 98 procentowy ubytek tych związków. Wynika z tego, iż proces palenia kawy stanowi swoistego rodzaju zabezpieczenie konsumentów przed przedostaniem się do ich organizmu pozostałości DDT. Podobne

Tabela II. Zawartość chlorowanych węglowodorów w jasno, średnio i ciemno palonym ziarnie kawy (mg/kg tłuszczu kawy).  
The contents of chlorinated hydrocarbons in brightly, average and darkly burnt coffee beans (mg/kg of fat).

Rodzaj kawy	liczba zbadanych próbek	$\gamma$ -HCH	DDE	DDD	DDT	$\Sigma$ DDT	
Jasno palona	18	1,8 $\pm$ 0,7	4,0 $\pm$ 1,0	0,1 $\pm$ 0,1	< g.w.	4,1 $\pm$ 1,0	
Średnio palona	18	1,2 $\pm$ 0,5	2,5 $\pm$ 0,5	0,1 $\pm$ 0,1	< g.w.	2,6 $\pm$ 0,5	
Ciemno palona	18	1,2 $\pm$ 0,4	2,6 $\pm$ 0,8	0,1 $\pm$ 0,1	< g.w.	2,7 $\pm$ 0,8	
palona w warunkach laboratoryjnych	Arabica partia 1	3	0,8 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,9	0,2 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,1	2,8 $\pm$ 0,9
	Robusta partia 1	3	0,9 $\pm$ 0,4	4,8 $\pm$ 0,9	0,3 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,4	5,5 $\pm$ 1,3

<g.w. – poniżej granicy wykrywalności wynoszącej 0,1  $\mu$ g/kg

$\pm$  – odchylenie standardowe

Tabela III. Zawartość chlorowanych węglowodorów w osadzie z kawy (fusach) po zlanii naparu (mg/kg tłuszczu kawy) oraz ich procentowy udział w osadzie w odniesieniu do palonego ziarna.  
The contents of chlorinated hydrocarbons after removed brew of coffee in sediment of coffee (mg/kg of fat) and their participation in sediment with reference to burnt coffee beans.

Rodzaj kawy	$\gamma$ -HCH	DDE	DDD	DDT	$\Sigma$ DDT	$\gamma$ -HCH (%)	$\Sigma$ DDT (%)	
Jasno palona	1,6 $\pm$ 0,6	3,8 $\pm$ 1,0	< g.w.	< g.w.	3,8 $\pm$ 1,0	89	93	
Średnio palona	1,1 $\pm$ 0,4	2,4 $\pm$ 0,4	< g.w.	< g.w.	2,4 $\pm$ 0,4	92	92	
Ciemno palona	1,1 $\pm$ 0,4	2,5 $\pm$ 0,8	< g.w.	< g.w.	2,5 $\pm$ 0,8	92	93	
palona w warunkach laboratoryjnych	Arabica partia 1	0,7 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,5	0,1 $\pm$ 0,1	< g.w.	2,5 $\pm$ 0,5	88	89
	Robusta partia 1	0,8 $\pm$ 0,3	4,5 $\pm$ 0,9	0,2 $\pm$ 0,1	0,3 $\pm$ 0,1	5,0 $\pm$ 1,0	89	91

<g.w. – poniżej granicy wykrywalności wynoszącej 0,1  $\mu$ g/kg

$\pm$  – odchylenie standardowe

zależności zauważono podczas procesu odwaniania olejów roślinnych w temperaturze 220 – 240°C i ciśnieniu 5 mm Hg, gdzie ubytek DDT i  $\gamma$ -HCH wyniósł od 76 do 100% [5].

Po zaparzeniu drobno zmielonych ziaren kawy palonej pozostałości chlorowanych węglowodorów oznaczono w tłuszczu z osadu pozostałym po zlanii naparu (tabela III). Średnia zawartość tłuszczu w mielonym ziarnie kawy wyniosła 12%, natomiast w osadzie po zlanii naparu 10,6%. Oznaczone stężenie chlorowanych węglowodorów było tylko nieco niższe od tego, które oznaczono w palonym ziarnie i stanowiło dla  $\gamma$ -HCH 90% a dla SDDT około 92 % stężenia tych związków w ziarnie palonym. DDT i jego metabolit DDD w niewielkich ilościach wykryto w tłuszczu z osadu pozostałym po zlanii naparu sporządzonego z kawy Robusta pochodzącej z pierwszej partii surowca.

#### WNIOSKI

1. Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w zielonym ziarnie kawy stwierdzono w stężeniach wskazujących na możliwość stosowania tych związków do ochrony roślin w krajach strefy zwrotnikowej i podzwrotnikowej.
2. Wysoka temperatura stosowana podczas procesu palenia kawy eliminuje prawie w całości chlorowane węglowodory z gotowego produktu, dlatego też poziom skażenia surowego ziarna pozostałościami tych związków ma niewielki wpływ na stężenia oznaczane w palonym ziarnie.
3. Palenie kawy w wyższej temperaturze wpływa na znaczne obniżenie zawartości DDT i jego metabolitów w porównaniu do oznaczanych w kawach jasno palonych.
4. Pozostałości chlorowanych węglowodorów po sporządzeniu naparu pozostają w osadzie, stąd też picie kawy, nawet w dużych ilościach, nie powinno mieć wpływu na zwiększenie dziennego pobrania tych związków.

J. Wieczorek, R. Czyrska, Z. Wieczorek, K. Smoczyńska

#### THE CONTENTS OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN COFFEE BEANS

##### Summary

Chlorinated hydrocarbons ( $\gamma$ -HCH, DDT and their analogous metabolites) were determined in coffee beans. Four sorts of green coffee beans and 18 sorts of burnt coffee beans were used in the research. The method was based on extraction of fat and its destruction with concentrated sulphuric acid. Chlorinated hydrocarbons were extracted with n-hexane, separated and quantitatively determined by gas chromatography.

The presence of chlorinated hydrocarbons was detected in green coffee beans and, in smaller quantities, in burnt coffee beans. The concentration of chlorinated hydrocarbons was lower in medium and darkly burnt coffee beans than lightly burnt coffee. The level of DDT and its metabolites in final product decreased after coffee burning at higher temperatures. After brewing the grind coffee beans the remains of chlorinated hydrocarbons were detected in coffee-grounds at concentration to those found in coffee beans. Drinking of natural coffee does not influence an increase of intake the chlorinated hydrocarbons by human beings.

#### PIŚMIENNICTWO

1. *Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z.*: Szybka metoda wyodrębniania chlorowanych węglowodorów z tłuszczu. *Rocz. PZH* 1986, 37, 542–545.
2. *Białkowska M.*: Czy picie kawy jest szkodliwe? *Gosp. Dom.* 1992, 2, 5–7.
3. *El Marsafy A.*: Assessment of some hazardous contaminants in Ismailia governorate. *Egypt. J. Agricult. Res.* 1999, 77, 1045–1058.

4. Góralczyk K., Ludwicki J. K., Czaja K., Struciński P.: Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce. Roczn. PZH 1998, 49, 331–339.
5. Góralczyk K., Struciński P.: Kumulacja persystentnych związków chloroorganicznych na poszczególnych poziomach piramidy troficznej. Ekol. Tech. 1996, 4, 14–18.
6. Hrankowski H.: Kawa – surowiec, technologia. Wydaw. Nauk. – Tech., Warszawa 1976.
7. Hura C., Leanca M., Rusu L., Hura B.A., Leng G.: Risk assessment of pollution with pesticides in food in the Eastern Romania area (1996–1997). Toxicol. Lett. 1999, 107, 103–107.
8. Kawa palona. PN-93/A-76100.
9. Kawa surowa. Ocena właściwości naparu. BN-77/8136–12.1
10. Kishore P., Rai G.: Evaluation of different insecticides against shoot fly *Atherigona approximata* Mall. and stem borer *Chilo partellus* Swinh. infesting pearl millet. J. Entomol. Res. 1999, 23, 161–163.
11. Ludwicki J. K., Góralczyk K., Czaja K.: Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w żywności w latach 1986–1990. Roczn. PZH 1992, 43, 21–31.
12. Nikonorow M.: Zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne żywności. Wyd. Nauk. – Tech., Warszawa 1980.
13. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej. Główny Urząd Statystyczny 1999.
14. Sanghi R., Tewari V.: Monitoring of Pesticide Residues in Summer Fruits and Vegetables From Kanpur, India. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2001, 67: 587–593.
15. Sikora T.: Chemiczne skażenia ludności. Przem. Spoż. 1992, 46, 138–142.
16. Smulkowski J.: Szkodniki artykułów spożywczych. Szkodniki ziarna kawowego. Centrala Spożywcza, Warszawa 1967.
17. UNEP/FAO/WHO: Global Environmental Monitoring System. Assessment of chemical contaminants in food. Report on the results of the UNEP/FAO/WHO programme on health – related environmental monitoring WHO London 1988.
18. Wiktelius S., Chiverton. P.A., Maguenni H., Bennaceur M., Ghezal F., Umeh E.D.N., Egwuatu R.I., Minja E., Makusi R., Tukahirwa E., Tinzaara W., Deedat Y.: Effects of insecticides on non-target organisms in African agroecosystems: a case for establishing regional testing programmes. Agricult. Ecosys. Environ. 1999, 75, 121–131.
19. Zaroni B., Pagliarini E.: Coffee Ultrafiltration: Composition and Shelf-life of the Permeate. Lebensm. Wiss.u Technol. 1992, 25, 275–279.

Otrzymano: 2000.10.20