

STANISŁAW SADŁO, EWA SZPYRKA, KRYSZYNA ROGOZIŃSKA, JULIAN RUPAR

WYSTĘPOWANIE POZOSTAŁOŚCI NIEKTÓRYCH PESTYCYDÓW W MIĘCIE PIEPRZOWEJ *MENTHA PIPERITA L.* W LATACH 2003-2005

OCCURRENCE OF SOME PESTICIDES RESIDUES IN PEPPERMINT *MENTHA PIPERITA L.* IN 2003-2005

Instytut Ochrony Roślin
Terenowa Stacja Doświadczalna
35-101 Rzeszów, ul. Langiewicza 28
Kierownik: dr Z. Kaniuczak

Mięta pieprzowa jest jednym z ważniejszych surowców zielarskich, uprawianych na terenie południowo-wschodniej Polski, przeznaczonym na eksport do krajów Unii Europejskiej. W pracy przedstawiono wyniki badania pozostałości pestycydów w mięcie pieprzowej w latach 2003-2005.

Słowa kluczowe: pozostałości pestycydów, mięta, *Mentha Piperita*
Key words: pesticide residues, peppermint, *Mentha Piperita*

WSTĘP

Terenowa Stacja Doświadczalna Instytutu Ochrony Roślin w Rzeszowie od ponad trzydziestu lat zajmuje się badaniem pozostałości pestycydów w materiale roślinnym. Badania te dotyczyły głównie owoców i warzyw, a w ostatnich latach także pozostałości pestycydów w surowcach zielarskich, zwłaszcza przeznaczonych na eksport do krajów Unii Europejskiej.

Celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie występowania pozostałości niektórych pestycydów w mięcie pieprzowej *Mentha Piperita L.* oraz ocena ich pobrania wraz z herbatką ziołową miętową przez konsumenta.

MATERIAŁ I METODY

Zakres kontroli pozostałości pestycydów

W mięcie pieprzowej badano pozostałości diazynonu (substancja aktywna preparatów: Basudin 25 EC, Diazinon 250 EC, Diazol 250 EC, Diazol 500 EW), dimetoatu (Bi 58 Nowy, Danadim 400 EC), fenitrotonu (Owadofos 540 EC, Sumithion 500 EC), fosalonu (Zolone 350 EC), ditiokarbaminianów (Dithane M-45 80 WP, Dithane Neo Tec 75 WG, Dithane 455 SC, Penncozeb 80 WP, Penncozeb 455 SC, Vondozeb 75 WG), tetrakonazolu (Domark 100 EC), triadimefonu (Bayleton 5 WP),

terbacylu (Sinbar 80 WP), prometryny (Azogard 50 WP), propyzamidu (Kerb 50 WP i Kerb 500 SC) oraz fluazyfopu-P-butylowego (Fusilade Forte 150 EC) zalecanych do ochrony mięty pieprzowej [5]. Jednak z uwagi na fakt wykrywania pozostałości chloropiryfosu (Nurelle D 550 EC czy Dursban 480 EC) oraz toliofluanidu (Euparen Multi 50 WP i 50 WG), także i te substancje aktywne, mimo iż nie są one zalecane do ochrony mięty pieprzowej, uwzględniono w badaniach.

Oznaczanie pozostałości pestycydów metodą chromatografii gazowej

20 g rozdrobnionych suszonych liści mięty odważano do kolby Erlenmayera o obj. 250 ml, dodawano 200 ml mieszaniny aceton – eter naftowy 1:9 (v/v) i pozostawiano na 0,5 godziny. Po tym czasie zawartość kolbki wytrząsano na wytrząsarce mechanicznej przez 1 godzinę, a następnie sączono pod normalnym ciśnieniem przez bezwodny siarczan sodu umieszczony na sączku. Do dalszej analizy pobierano 100 ml (10 g próbki) uzyskanego przesącza, który następnie odparowywano do sucha za pomocą wyparki obrotowej Rotavapor-R firmy Büchi w temperaturze poniżej 40°C a pozostałość przenoszono ilościowo mieszaniną eter etylowy – eter naftowy 3:7 na kolumnę florisilową [4]. Pestycydy eluowano 30 ml mieszaniny eter etylowy – eter naftowy 3:7 (v/v) i zbierano oddzielnie trzy 10 ml frakcje, a następnie 70 ml mieszaniny aceton – eter naftowy 1:9 (v/v). Frakcje analizowano oddzielnie na chromatografii gazowej Hewlett Packard 5890 wyposażonym w detektor NP (kolumna HP-5 MS; program temperatur: temperatura początkowa 100°C – 1 min. → 10°C/min. → 260°C – 4 min.; łączny czas analizy 21 minut) w zakresie liniowości jego wskazań a uzyskane wyniki potwierdzano na chromatografii gazowej Agilent 6890 wyposażonym w detektor NP i kolumnę DB-1701. Pozostałości pestycydów wyrażano w mg danej substancji/kg mięty.

Metodą chromatograficzną oznaczano pozostałości chloropiryfosu, diazynonu, dimetoatu, fenitrotionu, fluazyfopu-P-butylowego, fosalonu, prometryny, propyzamidu, toliofluanidu, triadimefonu (oraz produktu jego rozkładu – triadimenolu), terbacylu i tetrakonazolu.

Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów

Ditiokarbaminiany w próbce mięty oznaczano poprzez ich rozkład w środowisku kwaśnym w obecności chlorku cyny (II) do CS₂ i przeprowadzenie do błękitu metylenowego, który następnie analizowano w roztworze wodnym [1]. Umożliwiało to oznaczenie pozostałości ditiokarbaminianów powyżej 0,2 mg CS₂/kg. Aby oznaczyć pozostałości ditiokarbaminianów w zakresie od 0,04 do 0,20 mg CS₂/kg błękit metylenowy ekstrahowano dwukrotnie dichlorometanem (2×2,5 ml) i oznaczano na spektrometrze Unicam Helios przy długości fali 662 nm, stosując dichlorometan jako roztwór odniesienia [3]. Pozostałości mankozebu wyrażano w mg CS₂/kg mięty.

Ocena narażenia konsumenta na pozostałości niektórych pestycydów znajdujących w próbkach mięty pieprzowej

Narażenie krótkoterminowe szacuje się przez porównanie jednorazowego lub jednodniowego pobrania pozostałości danego pestycydu do wielkości jego ostrej dawki referencyjnej (Acute Reference Dose; ARfD), a w razie jej braku do akceptowanego dziennego pobrania (Acceptable Daily Intake; ADI). Za akceptowane przyjmuje się pozostałości, dla których narażenie krótkoterminowe nie przekracza 100% ARfD. Narażenie szacuje się dla konsumentów dorosłych i dzieci. W tabelach I-III zamieszczono 90. percentyle pozostałości umożliwiające oszacowanie chronicznego narażenia konsumenta.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W latach 2003-2005 łącznie przebadano 511 próbek mięty pieprzowej przeznaczonej na eksport do krajów Unii Europejskiej, a uzyskane wyniki oceniano w odniesieniu do norm obowiązujących w Unii Europejskiej dla herbatki miętowej. Najczęściej wykrywano pozostałości chloropiryfosu (16% analizowanych próbek), a następnie terbacylu (11%), ditiokarbaminianów (10%) oraz diazynonu (5%). Ponad 20% przebadanych próbek zawierało pozostałość jednego z insektycydów fosforoorganicznych.

Najwyższe pozostałości chloropiryfosu, terbacylu, ditiokarbaminianów i diazynonu wyniosły odpowiednio: 1,46 mg/kg, 0,25 mg/kg, 16,3 mg/kg i 0,74 mg/kg (tabele I-III). Około 14% próbek zawierało pozostałości na poziomie wyższym od najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości przyjętych dla herbaty [2], które z wyjątkiem fosalonu i toli-lofluanidu kształtują się na identycznym poziomie zarówno w Polsce jak i krajach Unii Europejskiej.

27 próbek zawierało pozostałości wielokrotne przy czym najczęściej jedną z substancji stanowiły ditiokarbaminiany (tabela IV).

Tabela I. Występowanie pozostałości pestycydów w mięcie pieprzowej w roku 2003
Occurrence of pesticide residues in *Mentha piperita L.* in 2003

Związek	N	n	Pozostałość [mg/kg]				
			Średnia ± s	Najwyższa	90. percentyl	GO	NDP
Chloropiryfos	120	41	0,14±0,24	1,46	0,10	0,02	0,1
Diazynon	120	20	0,08±0,16	0,74	0,03	0,01	0,05
Fenitroton	120	0	-	-	<0,02	0,02	0,5
Fosalon	120	0	-	-	<0,10	0,10	1
Prometryna	120	0	-	-	<0,05	0,05	brak
Propyzamid	120	0	-	-	<0,05	0,05	0,05
Ditiokarbaminiany	38	16	1,22±1,52	4,10	1,89	0,04	0,1

N – liczba analizowanych próbek

n – liczba próbek z pozostałościami

s – odchylenie standardowe

GO – Granica Oznaczalności

NDP – Najwyższy Dopuszczalny Poziom Pozostałości

Tabela II. Występowanie pozostałości pestycydów w mięcie pieprzowej w roku 2004
Occurrence of pesticide residues in *Mentha piperita L.* in 2004

Związek	N	n	Pozostałość [mg/kg]				
			Średnia±s	Najwyższa	90. percentyl	GO	NDP
Chloropiryfos	176	25	0,12±0,22	1,07	0,05	0,02	0,1
Diazynon	176	4	0,08±0,08	0,19	<0,01	0,01	0,05
Fenitroton	176	0	-	-	<0,02	0,02	0,5
Fosalon	176	0	-	-	<0,10	0,10	1
Prometryna	176	0	-	-	<0,05	0,05	brak
Propyzamid	176	0	-	-	<0,05	0,05	0,05
Triadimefon + Triadimenol	176	1	0,97	-	<0,05	0,05	0,2
Ditiokarbaminiany	176	11	0,57±0,34	1,36	<0,04	0,04	0,1

Tabela III. Występowanie pozostałości pestycydów w mięcie pieprzowej w roku 2005
Occurrence of pesticide residues in *Mentha piperita L.* in 2005

Związek	N	n	Pozostałość [mg/kg]				
			Średnia±s	Najwyższa	90. percentyl	GO	NDP
Chloropiryfos	215	17	0,06±0,06	0,24	<0,02	0,02	0,1
Diazynon	215	4	0,04±0,05	0,11	<0,01	0,01	0,05
Fenitroton	215	2	0,02-0,02	-	<0,02	0,02	0,5
Fosalon	215	0	-	-	<0,10	0,10	1
Prometryna	215	2	0,05±0,01	0,06	<0,05	0,05	brak
Propyzamid	215	0	-	-	<0,05	0,05	0,05
Triadimefon + Triadimenol	215	0	-	-	<0,05	0,05	0,2
Dimetoat	215	3	0,05±0,03	0,08	<0,02	0,02	0,05
Terbacyl	215	24	0,10±0,06	0,25	0,05	0,05	brak
Tetrakonazol	215	1	0,02	-	<0,02	0,02	brak
Tolilfluamid	215	1	0,15	-	<0,02	0,02	brak
Fluazyfop-P-	215	0	-	-	<0,05	0,05	brak
Ditiokarbaminiany	215	15	3,20±4,87	16,30	<0,04	0,04	0,1

Tabela IV. Występowanie wielokrotnych pozostałości pestycydów w mięcie pieprzowej
Occurrence of multiple pesticide residues in *Mentha Piperita L.*

Nazwa substancji aktywnej	n	Pozostałość [mg/kg]
Diazynon + chloropiryfos	7	0,03+0,04; 0,03+0,04; 0,01+0,08; 0,06+0,02; 0,02+0,05; 0,02+0,02; 0,02+0,05
Diazynon + Ditiokarbaminiany	1	0,01+0,21
Chloropiryfos + Ditiokarbaminiany	8	0,06+2,70; 0,05+0,38; 0,21+0,77; 0,15+0,13; 0,05+0,06; 0,24+4,10; 0,11+0,23; 0,02+0,07
Dimetoat + Ditiokarbaminiany	1	0,05+4,83
Prometryna + Ditiokarbaminiany	1	0,05+0,30
Terbacyl + Ditiokarbaminiany	2	0,08+0,83; 0,05+0,77
Terbacyl + chloropiryfos	2	0,06+0,07; 0,05+0,03
Terbacyl + diazynon + Ditiokarbaminiany	1	0,25+0,11+0,07
Diazynon +chloropiryfos + Ditiokarbaminiany	3	0,03+0,11+4,01; 0,03+0,05+0,13; 0,03+0,02+0,69
Ditiokarbaminiany + triadimenol + triadimefon	1	1,65+0,68+0,29

n – liczba próbek z pozostałościami

Pozostałości chloropiryfosu i diazynonu w suszonej mięcie pieprzowej w latach 2003-2005 zawierały się w szerokim zakresie od 0,02 do 1,46 mg/kg. Insektycydy te wykrywano w ponad 20% badanych próbek a zatem możliwe było oszacowanie także 90. percentyla ich pozostałości wykorzystywanego do oceny narażenia chronicznego konsumenta.

Na stosunkowo wysokim poziomie wykrywano pozostałości ditiokarbaminianów (w 2005 roku: 16,3 mg/kg), co jest rezultatem wysokiej skutecznej dawki preparatów grzybobójczych opartych na mankozebie oraz terminu ostatniego zabiegu. Jednak tylko w roku 2003 wykrywano je na tyle często, aby można było obliczyć ich 90. percentyl.

Spśród herbicydów najczęściej wykrywano pozostałości terbacylu, włączonego do programu kontroli dopiero w 2005 roku, z reguły jednak na niskim poziomie ($\leq 0,25$ mg/kg).

WNIOSKI

1. W badanych próbkach mięty pieprzowej najczęściej wykrywano pozostałości chloropiryfosu (16%), terbacylu (11%), ditiokarbaminianów (10%) oraz diazynonu (5%).

2. Około 14% analizowanych próbek zawierało pozostałości na poziomie wyższym od najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości obowiązujących w UE dla herbaty.

3. Jednorazowe pobranie pozostałości chloropiryfosu, terbacylu, diazynonu i ditiokarbaminianów przez konsumenta, przy założeniu spożycia 4,5 g mięty pieprzowej (3 torebki herbatki) dziennie, kształtowało się na poziomie wielokrotnie niższym od akceptowanego dziennego pobrania (ADI).

4. Kontrola pozostałości pestycydów w mięcie pieprzowej wydaje się być uzasadniona.

S. Sadło, E. Szpyrka, K. Rogozińska, J. Rupa

OCCURRENCE OF SOME PESTICIDES RESIDUES IN PEPPERMINT *MENTHA PIPERITAL.* IN 2003-2005

Summary

The aim of this paper was to present occurrence of pesticides residues in peppermint *Mentha Piperita* in 2003-2005 and to estimate of their intakes by consumer. Gas chromatographic and spectroscopy methods were used. The most frequently found were chlorpyrifos residues (16% analysed samples) followed by terbacyl (11%), dithiocarbamates (10%) and diazinon (5%). Residues in 14% analysed samples exceeded the European Union Maximum Residue Levels established for tea. Assuming consumption of peppermint on the level of 4.5 g (three bags) per day, short-term intake by adult and child consumer was a few times lower than Acceptable Daily Intake.

PIŚMIENNICTWO

1. Chmiel Z.: Spektrometryczne oznaczanie śladowych pozostałości dwutiokarbaminianów w materiale roślinnym. *Chemia Analityczna* 1979, 24, 505-512.
2. EU MRLs http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/resources/publications_en.htm
3. Sadło S., Szpyrka E., Rogozińska K., Rupa J.: Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów w owocach i warzywach na poziomie 0,01 mg/kg. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 2003, 43 (2), 895-897.

4. *Valverde-Garcia A., Gonzalez-Pradas E., Aguilera-des Real A.*: Analysis of Buprofezin Residues in Vegetables. Application to the Degradation Study on Eggplant Grown in a Greenhouse. *J. Agric. Food Chem.* 1993, 41 (12), 2319-2323.
5. Zalecenia Ochrony Roślin na lata 2004/05. Część IV Rośliny Ozdobne, rośliny zielarskie. Instytut Ochrony Roślin, Zakład Upowszechniania, Wydawnictw i Współpracy z Zagranicą, Poznań 2003, IV, 192-195.