

OCENA ZANIECZYSZCZENIA WYBRANYCH GATUNKÓW MIODU ZWIĄZKAMI Z GRUPY TRWAŁYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH

EVALUATION OF CONTAMINATION OF SOME TYPES OF HONEY WITH SELECTED PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs)

Agata Witczak, Artur Ciemniak

Katedra Toksykologii, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Słowa kluczowe: *miód, polichlorowane bifenylole (PCB), pestycydy chloroorganiczne*
Key words: *honey, polychlorinated biphenyls (PCB), organochlorine pesticides*

STRESZCZENIE

Wprowadzenie. Miód jest synonimem zdrowej żywności. Jego jakość jest m.in. związana ze stanem środowiska. Pomimo zaprzestania produkcji i stosowania, w środowisku wykrywa się nadal pozostałości trwałych węglowodorów chlorowanych. Część z nich jest klasyfikowana jako związki rakotwórcze dla człowieka. Ciągłe narażenie pszczół na działanie różnego rodzaju środków chemicznych nie pozostaje bez wpływu na wytwarzany przez nie produkt. Z tego względu znajomość stopnia zanieczyszczenia miodu może mieć istotne znaczenie dla zdrowia człowieka.

Cel badań. Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia miodu związkami należącymi do trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Material i metody. Badaniom poddano sześć rodzajów miodu oraz zebrane po okresie kwitnienia kwiatostany rzepaku i glebę z pól położonych w okolicy miejscowości Przybysław i Pęczeryno w województwie zachodniopomorskim.

Zakres badań obejmował oznaczanie zawartości pestycydów chloroorganicznych: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, heptachlor, aldryna, dieldryna, endryna, izomer B epoksydu heptachloru, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD; non-orto (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169), mono-orto (PCB 105, PCB 114, PCB 156, PCB 157) oraz kongenerów wskaźnikowych PCB (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180). Oznaczenia wykonano metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

Wyniki. Spośród analizowanych pestycydów chloroorganicznych w miodach największe stężenie notowano dla heptachloru (3,89 ng/g m.m.), natomiast zawartość kongenerów wskaźnikowych kształtowała się w zakresie od ilości śladowych poniżej LOQ do 0,02 ng/g m.m. Zawartości kongenerów non- i mono-orto PCB w miodach były stosunkowo niskie, osiągając maksymalnie 0,02 ng/g m.m.

Wnioski. Zawartości analizowanych związków chloroorganicznych w badanym materiale zależały od miejsca pobrania próbek, przy czym najwyższe stężenia notowano w kwiatostanach rzepaku. Stwierdzono znacznie większe zanieczyszczenie gleby i kwiatostanów rzepaku pochodzących z okolicy Pęczeryna, jednak nie miało to wyraźnego wpływu na zawartość związków w miodzie. Najmniej zanieczyszczeń chloroorganicznych zawierał miód gryczany. Zawartości oznaczanych związków w badanych miodach były na niskim poziomie i nie stanowiły zagrożenia dla zdrowia konsumentów.

ABSTRACT

Background. Honey is a synonymous of healthy food. Its quality is associated with the state of the environment. Although persistent chlorinated hydrocarbons are no longer produced nor used, their residues are still detected in the environment. Some of these compounds are carcinogenic to humans. Continuous exposure of bees to various types of chemicals impacts also their products. Therefore, knowledge of the degree of contamination of honey may have important implications for human health.

Objective. The aim of this study was to assess the degree of honey contamination with POPs.

Material and methods. Six species of honey were analyzed, as well as rape inflorescences and soil coming from the villages Pęczeryno and Przybysław in Western Pomerania, Poland. The scope of investigation included organochlorine pesticides:

Adres do korespondencji: Agata Witczak, Katedra Toksykologii, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 71-459 Szczecin, ul. Papieża Pawła VI 3, tel. +48 91 4496550, e-mail: agata.witczak@zut.edu.pl

α -HCH, β -HCH, γ -HCH, heptachlor, aldrin, dieldrin, endrin, heptachlor epoxid isomer B, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD, dioxin-like non-ortho PCB congeners (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169), dioxin-like mono-ortho PCB congeners (PCB 105, PCB 114, PCB 156, PCB 157) and indicator PCB congeners (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180). Chromatographic separation was performed using gas chromatography (HP 6890) coupled with mass spectrometry (HP 5973).

Results. Among the analyzed organochlorine pesticides the highest concentration in honeys was noticed for heptachlor (3.89 ng/g mm). The content of indicator PCB congeners in honey ranged from below LOQ values to 0.02 ng/g w.w. The content of non- and mono-ortho PCB congeners in honey were relatively low, reaching a maximum 0.02 ng/g w.w.

Conclusions. The content of the analyzed organochlorine compounds in the material depended on the location of sampling sites, and the highest concentrations were found in rape inflorescences.

The soil and rape inflorescences from Pęczeryno were the most contaminated with POPs, but it had no clear impact on the content of the compounds in honey. Buckwheat honey was significantly ($p < 0,05$) least contaminated with POPs. The content of the examined POPs in honeys was low and safe for consumers health.

WSTĘP

Miód jest synonimem zdrowej żywności. Wykazuje cenne właściwości terapeutyczne, odżywcze, a także profilaktyczne i lecznicze [26]. Pomimo wielu korzyści miód może być zanieczyszczony związkami chemicznymi, w tym pestycydami chloroorganicznymi i polichlorowanymi bifenylami, co jest wynikiem skażenia gleb i roślin.

Substancje te są często oznaczane w miodach. Należy zauważyć, że pszczoły są szczególnie wrażliwe na działanie pestycydów, co jest uważane za jedną z przyczyn padania rojów. Identyfikowano w nich pestycydy fosforoorganiczne [7]. Intensywne stosowanie DDT i jego pochodnych spowodowało, że ich pozostałości oraz szereg innych pestycydów chloroorganicznych, pomimo zakazu stosowania, do chwili obecnej stwierdza się w wielu produktach pszczelich [3, 10, 31].

Zawartość pestycydów i polichlorowanych bifenyli w organizmach pszczół, miodach i innych produktach pszczelich zależy od wielu czynników. Są to między innymi: lokalizacja pasieki [19, 23, 25], rasa pszczół [33] oraz ilość i rodzaj zabiegów agrotechnicznych.

Największą zawartość chlorowanych węglowodórów w produktach pszczelich stwierdzono w pierdze, pyłku, a najmniej w miodzie [23, 33]. W przypadku polichlorowanych bifenyli największy poziom notowano w wosku, propolisie, pyłku, a najmniej w miodzie [1, 4, 13, 19].

Celem niniejszej pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia miodu związkami należącymi do trwałych zanieczyszczeń organicznych, w porównaniu do kwiatostanów rzepaku i gleby, pochodzących z obszaru województwa zachodniopomorskiego, z miejscowości Przybysław i Pęczeryno, w których znajdowały się pasieki.

W badanym materiale oznaczano:

- pestycydy chloroorganiczne: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, heptachlor, aldryna, dieldryna, endryna, izomer B epoksydu heptachloru, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD;

- dioksynopodobne (dL) non-orto (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169) i mono-orto (PCB 105, PCB 114, PCB 156, PCB 157) kongenery PCB;
- kongenery wskaźnikowe PCB (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180).

MATERIAŁ I METODY

Przedmiot badań stanowiły wybrane gatunki miodów, kwiatostany rzepaku oraz gleby z obszaru uprawy, pochodzące z dwóch pasiek położonych w miejscowościach Przybysław i Pęczeryno w województwie zachodniopomorskim. Próbkę pobrano w okresie od maja do sierpnia 2008 roku (tabela 1). Próbkę zbiorczą dla każdego rodzaju miodu wynosiła 500 g.

A. Miód

Oznaczanie zawartości kongenerów PCB i pestycydów chloroorganicznych w miodzie stwarza wiele problemów, stanowi on trudną matrycę [8, 14, 20, 21, 22].

Z każdej próbki zbiorczej do analizy pobierano po trzy naważki o masie około 30 g, z których jedną, w celu prawidłowej identyfikacji związków, wzbogacano roztworem 7 kongenerów wskaźnikowych (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180; MEN 0813, LGC Promochem) i 8 kongenerów toksycznych (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169, PCB 105, PCB 114, PCB 156, PCB 157; PCB Mix-8 CERTAN, LGC Promochem, NE 90152) oraz roztworem 13 pestycydów chloroorganicznych (Chlorinated Pesticides Mix, SUPELCO, nr 4-9151: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, heptachlor, aldryna, dieldryna, endryna, izomer B epoksydu heptachloru, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD).

Próbkę następnie rozpuszczano w 150 ml gorącej wody destylowanej. Ekstrakcję badanych związków, wspomaganą wytrząsaniem, prowadzono w trzech etapach w rozdzielaczu z użyciem rozpuszczalników: I. n-heksan (100 ml), II. n-heksan (50 ml) i III. heksan-aceton 2:1 (50 ml).

W przypadku powstawania uciążliwej emulsji i piany niwelowano ją dodając 10 ml alkoholu izopropylowego. Uzyskaną próbkę zagęszczano do 2 ml, a następnie do oczyszczania stosowano 7 ml roztworu stężonego kwasu siarkowego z dodatkiem 7% SO₃. Górną frakcję przenoszono do probówek, przemywano wodą dejonizowaną, a w kolejnym etapie osuszano na złożu bezwodnego siarczanu sodu. próbki ponownie za-
 tężano w strumieniu azotu do objętości 0,5 ml i poddano rozdzielowi chromatograficznemu w aparacie GCMS HP 6890/5973 z kolumną ZB – 5MS (30 m; 0,25mm - ID; 0,25 µm – FT). Detektor mas pracował w trybie SIM (Tab. 2). W celu określenia odzysku, do wszystkich próbek dodawano znaną ilość surogatu Pesticides Surrogate Spike Mix (Nr-kat. 4-8460, SUPELCO, USA) zawierającego dekachlorobifenyl. Odzysk surogatu wahał się w granicach 82,6% - 94,5%. Uzyskane średnie wartości odzysku dla pestycydów chloroorganicznych mieściły się w przedziale od 64,4% dla β-HCH do 117,6% dla op'-DDT, natomiast kongenerów PCB od 78,6% (PCB 52) do 104,2% (PCB 180).

B. Kwiatostany rzepaku

Do analizy zawartości pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli pobierano 4 g kwiatostanów rzepaku, przenoszono do gilz z bibuły filtracyjnej i poddawano ekstrakcji w aparacie Soxhleta (8 godzin) z użyciem mieszaniny heksan/acetone w stosunku objętościowym 2:1 (120 ml). Dalsze postępowanie kontynuowano jak dla próbek miodu.

C. Gleba

Do analizy określającej zawartość pestycydów chloroorganicznych i PCB pobierano 30 g liofilizowanej gleby i przenoszono do kolb stożkowych z korkiem na szlif o pojemności 200 ml. Tok postępowania analitycznego obejmował ekstrakcję badanych związków wspomaganą wytrząsaniem i ultradźwiękami z użyciem mieszaniny heksanu z acetonem w stosunku objętościowym 2:1 (60 ml). Dalsze przygotowanie próbek było analogiczne do miodu.

WYNIKI I DYSKUSJA

Przeprowadzone badania wykazały obecność pestycydów chloroorganicznych oraz polichlorowanych bifenyli w glebie, kwiatostanach rzepaku i miodzie.

Spośród analizowanych pestycydów chloroorganicznych w miodach największe stężenie notowano dla heptachloru. Jego zawartość wahała się od ilości poniżej LOQ w miodzie gryczanym z Przybysławia do 3,89 ng/g m.m. w miodzie lipowo-gryczano-spadzowym z Pęczierzyna (tabela 3).

Tabela 1. Charakterystyka badanego materiału
Characteristics of the analyzed material

Miejsce pobrania próbek	Rodzaj materiału	Czas pobrania próbek
Przybysław, gm. Krzęcin	Miód rzepakowy	maj 2008
	Miód lipowo-gryczano-spadzowy	czerwiec 2008
	Miód wielokwiatowy	lipiec 2008
	Miód gryczany	sierpień 008
	Kwiatostany rzepaku	po okresie kwitnienia 2008
Pęczierzyna, gm. Brzeźno	Gleba	po okresie kwitnienia 2008
	Miód rzepakowy	czerwiec 2008
	Miód lipowo-gryczano-spadzowy	lipiec 2008
	Kwiatostany rzepaku	po okresie kwitnienia 2008
	Gleba	po okresie kwitnienia 2008

Tabela 2. Parametry pracy chromatografu GCMS HP 6890/5973
Operating parameters of chromatograph GCMS HP 6890/5973

Parametry pracy chromatografu	Oznaczone związki	
	pestycydy chloroorganiczne	kongenery PCB
Tryb nastrzyku próbek	pulsed splitless	pulsed splitless
Objętość nastrzyku	2µl	2µl
Gaz nośny	hel	hel
Przepływ przez kolumnę	0,8 ml/min	1,1, ml/min
Program temperatury pieca kolumny	120 °C (0,5 min)→5°C /min do 220°C	130°C (0,5 min)→7°C/min do 200°C
	(5 min)→5°C/min do 280°C (10 min)→wygrzewanie kolumny 290°C (7 min)	(5 min)→14°C/min do 280°C (10min)→wygrzewanie kolumny 290°C (5 min)

Zawartości kongenerów non- i mono-orto PCB w miodach były stosunkowo niskie, osiągając maksymalnie 0,02 ng/g m.m. (tabela 5). Suma kongenerów wskaźnikowych (tabela 4) wahała się w granicach od 0,03 ng/g m.m. w miodzie lipowo-gryczano-spadzowym z Pęczierzyna do 0,08 ng/g m.m. w miodzie rzepakowym z Przybysławia.

Spośród pestycydów chloroorganicznych najwyższą zawartość w glebie stwierdzono dla pp`DDT w okolicy Pęczierzyna (23,10 ng/g m.m), nie stwierdzono natomiast obecności izomeru B epoksydu heptachloru.

Biorąc pod uwagę sumę kongenerów wskaźnikowych (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180) większe zanieczyszczenie gleby zanotowano w okolicy Pęczierzyna (0,51 ng/g

Tabela 3. Zawartość pestycydów chloroorganicznych
Contents of organochlorine pesticides

Produkt	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	Σ HCH	Heptachlor	aldryna	izomer B		endryna	pp'-DDD	op'-DDT	pp'-DDT	Σ DDT
							epoksydu heptachloru	epoksydu heptachloru					
Zawartość w ng/g m.m.													
Miód rzepakowy	0,05±0,01	0,09±0,00	0,04±0,01	0,18	3,51±0,03	2,27±0,29	< LOQ	0,03±0,00	0,16±0,02	0,03±0,00	0,05±0,00	0,10±0,01	0,18
Miód lipowo-gryczano-spadziowy	0,04±0,00	0,17±0,00	0,15±0,02	0,36	3,89±0,15	0,11±0,00	< LOQ	0,05±0,00	0,20±0,01	0,04±0,00	0,04±0,01	0,07±0,00	0,15
Kwiatostany rzepaku*	0,12±0,00	14,72±0,81	0,76±0,01	15,6	25,1±1,3	< LOQ	0,06±0,00	2,81±0,16	4,97±0,13	0,98±0,14	4,04±0,06	10,2±0,9	15,22
Gleba*	0,11±0,00	0,19±0,01	0,65±0,01	0,95	3,32±0,15	0,16±0,01	< LOQ	3,82±0,28	0,47±0,03	3,37±0,76	6,27±0,57	23,1±0,3	32,74
Miód rzepakowy	0,03±0,00	0,04±0,00	0,04±0,01	0,11	3,19±0,11	2,62±0,07	< LOQ	0,03±0,01	0,17±0,02	< LOQ	< LOQ	0,04±0,01	0,04
Miód lipowo-spadziowy	0,03±0,00	0,10±0,01	0,04±0,00	0,17	3,22±0,21	0,71±0,11	< LOQ	< LOQ	0,15±0,02	0,03±0,00	0,06±0,00	0,06±0,00	0,15
Miód wielokwiatowy	< LOQ	0,04±0,01	0,08±0,01	0,12	2,50±0,29	0,03±0,01	< LOQ	0,06±0,00	0,13±0,01	< LOQ	< LOQ	0,05±0,01	0,05
Miód gryczany	< LOQ	0,14±0,01	0,08±0,01	0,22	< LOQ	0,02±0,00	< LOQ	0,08±0,01	0,07±0,01	0,03±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01	0,11
Kwiatostany rzepaku*	0,13±0,00	12,08±0,19	0,88±0,02	13,09	29,9±0,6	5,38±0,20	< LOQ	0,31±0,05	5,57±0,60	0,73±0,05	3,30±0,30	7,03±0,89	11,06
Gleba*	< LOQ	0,40±0,16	0,40±0,04	0,8	3,12±0,09	0,09±0,01	< LOQ	1,76±0,01	0,15±0,02	0,46±0,02	1,29±0,04	2,94±0,22	4,69

granica oznaczalności LOQ = 0,03 ng/g m.m.); *zawartości w ng/g suchej masy

Tabela 4. Zawartość kongenerów wskaźnikowych PCB
Contents of indicator PCB congeners

Produkt	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	Σ PCB	Sucha masa %
Miód rzepakowy	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,06	79,4 ± 0,4
Miód lipowo-gryczano-spadziowy	0,02 ± 0,00	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,03	75,0 ± 0,3
Kwiatostany rzepaku*	1,27 ± 0,07	1,53 ± 0,13	0,42 ± 0,07	0,09 ± 0,00	0,29 ± 0,04	0,09 ± 0,07	0,14 ± 0,01	3,83	87,3 ± 0,5
Gleba*	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,11 ± 0,00	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,00	0,51	99,3 ± 0,2
Miód rzepakowy	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,08	78,5 ± 2,2
Miód lipowo-gryczano-spadziowy	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,06	76,6 ± 1,0
Miód wielokwiatowy	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,06	74,4 ± 1,6
Miód gryczany	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04	75,9 ± 0,6
Kwiatostany rzepaku*	0,68 ± 0,00	0,77 ± 0,08	0,28 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,24 ± 0,03	0,12 ± 0,01	0,02 ± 0,00	2,24	89,0 ± 1,9
Gleba*	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	< LOQ	0,04 ± 0,00	< LOQ	0,17	99,2 ± 0,0

granica oznaczalności LOQ = 0,01 ng/g m.m.); *zawartości w ng/g suchej masy

Tabela 5. Zawartość kongenerów non- i mono-orto PCB
Contents of non- and mono-orto PCB congeners

Produkt	PCB 81 ^a	PCB 77 ^a	PCB 105 ^b	PCB 114 ^b	PCB 126 ^a	PCB 156 ^b	PCB 157 ^b	PCB 169 ^a	Σ non-orto PCB	Σ mono-orto PCB
	Zawartość w ng/g m.m.									
Pęczeryzno	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	0,01	0,02
Miod lipowo-gryczano-spadziowy	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	0,01	0,02
Kwiatostany rzepaku*	0,81 ± 0,32	0,35 ± 0,02	0,54 ± 0,00	0,20 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,01	1,27	1,01
Gleba*	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,09	0,03
Miod rzepakowy	0,01 ± 0,001	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03	0,02
Miod lipowo-gryczano-spadziowy	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01
Miod wielokwiatowy	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,03
Miod gryczany	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	0,90	0,54
Kwiatostany rzepaku*	0,61 ± 0,06	0,20 ± 0,05	0,34 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,07 ± 0,01	0,01	0,02
Gleba*	< LOQ	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	0,01 ± 0,00	< LOQ	< LOQ	0,01	0,02

granica oznaczalności LOQ = 0,01 ng/g m.m.); ^a – non-orto PCB; ^b – mono-orto PCB; *zawartości w ng/g suchej masy

s.m) w porównaniu do gleby z Przybysławia (0,17 ng/g s.m) (tabela 4). Najwyższe zawartości (0,04 ng/g s.m.) odnotowano w glebie z Pęczeryzno, dla kongenerów PCB 77 i PCB 169 (tabela 5).

Kwiatostany rzepaku odznaczały się istotnie wyższym ($p < 0,05$) stężeniem badanych pestycydów chloroorganicznych w porównaniu do gleby i zawartości tych związków w miodach. W największych ilościach wykryto heptachlor, którego zawartość wahała się od 25,10 ng/g s.m. (Pęczeryzno) do 29,90 ng/g s.m. (Przybysław) (tabela 3). Natomiast największą zawartość sumy HCH oraz DDT wykryto w kwiatostanach rzepaku z Pęczeryzno (tabela 3).

Podobnie jak w przypadku pestycydów chloroorganicznych, kwiatostany rzepaku odznaczały się istotnie wyższym stężeniem badanych kongenerów PCB w porównaniu do gleby i miodów. Spośród kongenerów wskaźnikowych największą zawartość stwierdzono dla PCB 52 w kwiatostanach rzepaku z Pęczeryzno (1,76 ng/g s.m), a spośród kongenerów toksycznych dla kongeneru PCB 81 (0,81 ng/g s.m.) (tabela 4 i 5). Suma kongenerów wskaźnikowych mieściła się w przedziale od 2,51 ng/g s.m. (Przybysław) do 4,39 ng/g s.m. (Pęczeryzno), co świadczy o większym skażeniu okolic Pęczeryzno w porównaniu do Przybysławia.

Według statystyk Polskiego Stowarzyszenia Pszczelarzy Zawodowych, średnia roczna produkcja miodu w latach 2002 – 2011 wyniosła 16,2 tys ton. Rekordowe zbiory (23 tys. ton) odnotowano w 2011 r. Spożycie miodu (0,62 kg/osobę) w Polsce zalicza się jednak do najniższych w Europie. Produkcja i konsumpcja miodu w Polsce, w porównaniu z innymi krajami Unii Europejskiej jest kilkakrotnie niższa. Dla porównania w Niemczech jest szacowana na 2 kg/osobę, a w Grecji 3,5 kg/osobę [18, 27, 32]. Pomimo wielu zalet miodu, autorzy zwracają uwagę na kumulowanie się zanieczyszczeń chemicznych, w tym pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli w miodach, a także w pszczołach. Według *Herrera* i in. [12], średnia zawartość insektycydów w miodzie pochodzącym z Hiszpanii, wahała się w granicach od 0,17 ng/g (heptachlor) do 7,90 ng/g (α -HCH), dla kongenerów PCB pomiędzy 0,28 ng/g (PCB 180) a 25,40 ng/g (PCB 28). Niższe zawartości przedstawił *Erdogrul* [10] w miodach pochodzących z Turcji, od 0,04 ng/g dla heptachloru do 0,68 ng/g dla γ -HCH. Spośród kongenerów wskaźnikowych, w największych ilościach stwierdził obecność PCB 52 (1,26 ng/g), natomiast w najmniejszym stężeniu PCB 118 (0,10 ng/g). Z badań *Fernandez-Muino* i wsp. [11] wynika, że w miodzie pochodzącym z Hiszpanii najczęściej występowały: lindan, od ilości poniżej LOQ do 161 ng/g, aldryna (1 – 50 ng/g) i DDT (1 – 60 ng/g) (tabela 6).

Wyniki uzyskane w badaniach własnych korespondowały z uzyskanymi przez powyższych autorów [10,

Tabela 6. Zawartość węglowodorów chlorowanych w produktach pszczelich
Contents of chlorinated hydrocarbons in the products of bee

Materiał badawczy	Związki	Uzyskane wyniki	Literatura	Ilość próbek	Liczba próbek zanieczyszczonych [%]
Miód (Indie)	HCH	nw – 2,97 ng/g	[6]	51	17,64
	DDT	nw – 3,052 ng/g			13,72
Miód (Rumunia)	Endryna	62 – 1620 ng/g	[9]	Miód z 18 regionów Rumunii	61
	Dieldryna	25 ng/g			1 próbka
	DDT i metabolity	3 – 14 ng/g			11
Miód (Turcja)	Suma HCH	0,71 – 2,47 ng/g	[10]	9	Nie podano
	Heptachlor	0,04 ng/g			
	Aldryna	0,06 ng/g			
	Dieldryna	0,36 ng/g			
	PCB 52	1,26 ng/g			
	PCB 138	0,10 ng/g			
Miód (Galicja)	HCH	śl - 161 ng/g	[11]	101	47
	Heptachlor	śl - 57 ng/g			29
	Aldryna	1-150 ng/g			36
	Dieldryna	śl - 13 ng/g			9
	Endryna	7 ng/g (w 1 próbce)			1
	pp'DDT	1-61 ng/g			18
Miód (Hiszpania)	Aldryna	0,57 ng/g	[12]	111	9,91
	Dieldryna	0,34 ng/g			13,51
	Endryna	0,44 ng/g			4,5
	HCH	8,89 ng/g			52,25 (α HCH)
	PCB 28	25,40 ng/g			58,56
	PCB 180	0,28 ng/g			3,6
Miód (okolice Olsztyna)	HCH	6,5 – 39 ng/g	[23]	15	Nie podano
	DDE	4,1 – 9 ng/g			
Pierzga (okolice Olsztyna)	HCH	47,0 – 50,0 ng/g	[23]	15	Nie podano
	DDE	12,0 – 22,0 ng/g			
Miód wielokwiatowy (warmińsko-mazurskie)	HCH	0,1 – 5 ng/g lipidów	[24]	45	100
	DDT i metabolity	0,1 – 7 ng/g lipidów			69
Miód (Puszcza Piska)	Suma DDT	11 ng/g lipidów	[33]	Miód i pierzga z 3 pasiek	Nie podano
Pierzga (Puszcza Piska)	HCH	36 ng/g lipidów	[33]	Miód i pierzga z 3 pasiek	Nie podano
	DDT i metabolity	362 ng/g lipidów			

11, 12]. Istotnie wyższym ($p < 0,05$) stężeniem spośród pestycydów chloroorganicznych w miodach odznaczał się heptachlor ($< LOQ - 3,89$ ng/g m.m.). Podobnie jak w glebach, również w miodzie nie stwierdzono obecności izomeru B epoksydu heptachloru. W przypadku związków toksycznych z grupy polichlorowanych bifenyli, tak jak u *Herrera* i wsp. [12], dominował PCB 52, dla którego średnia zawartość w badanych miodach wyniosła 0,01 ng/g m.m. Miody z Pęczeryna zawierały wyższe stężenia badanych insektycydów, natomiast, biorąc pod uwagę kongenery PCB, istotnie wyższe zawartości notowano w miodach z Przybysławia.

Badania *Romaniuka* i wsp. [23] dowiodły, że w miodzie z okolic Olsztyna w największych ilościach występowały pozostałości HCH, a spośród metabolitów DDT – DDE. W późniejszych badaniach autorzy stwierdzili spadek zanieczyszczenia miodu związkami z grupy HCH (0,1 – 5,0 ng/g) i DDT (0,1 – 6,8 ng/g) [24]. W porównaniu do wyników uzyskanych w latach wcześniejszych [23, 33], w miodzie uzyskano też kilkukrotnie niższe sumy pozostałości HCH oraz DDT i jego metabolitów, odpowiednio 0,20 ng/g m.m. i 0,17 ng/g m.m. (tabela 6).

Badania wykonane w niniejszej pracy wykazały największą kumulację pestycydów chloroorganicznych i kongenerów PCB w kwiatostanach rzepaku, znacznie mniej w glebach, zaś najmniej w miodach, jednakże we wszystkich tych matrycach poziomy zawartości były niskie. Na wyższą wartość w kwiatostanach rzepaku (Σ HCH – 13,09 – 15,60 ng/g s.m.; Σ DDT – 11,06 – 15,22 ng/g s.m) przypuszczalnie wpłynęło stosowanie tych środków w przeszłości w ochronie upraw przed szkodnikami (np. preparatu Azotox). Możliwe jest również przedostawanie się, w kodestylacji z parą wodną, związków toksycznych z opadami lub pyłami przenoszonymi z wiatrem z innych rejonów. Również stare i nieszczelne mogilniki oraz dzikie wysypiska, których inwentaryzację w Polsce zaczęto dopiero po 2000 roku, mogły przyczynić się do redystrybucji tych związków do gleby i wód gruntowych [2, 15].

Zawartości pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli w miodzie zależą także od usytuowania pasieki, rasy pszczół czy rodzaju upraw (roślin), co potwierdza, iż miód stanowi naturalny wskaźnik (bioindykator) zanieczyszczenia środowiska.

Badania wykazały zwiększoną tendencję kwiatostanów rzepaku do kumulacji związków chloroorganicznych. Są to rośliny oleiste (zawartość tłuszczu w kwiatostanach rzepaku – około 7%), co sprzyja gromadzeniu się związków lipofilnych. W kwiatostanach rzepaku istotne różnice stwierdzono w przypadku następujących związków: β -HCH, γ -HCH, aldryny, dieldryny, p,p'-DDE, PCB 114, PCB 156 oraz PCB 180 (tabela 3), przy czym kwiatostany z Pęczeryzna okazały się w większym stopniu skażone niż pochodzące z okolic Przybysławia.

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki wskazują, iż stężenia związków z grupy TZO w glebie z okolic Pęczeryzna i Przybysławia należą do stosunkowo niskich w porównaniu do badań krajowych [15] oraz innych krajów [9, 11, 16, 17]. Zawartość Σ HCH w glebie z Tajlandii, podobną do wykazanej w niniejszej pracy, stwierdzili *Thao* i wsp. [28], zaś inni autorzy notowali obecność sumy pestycydów z grupy HCH w ilościach kilkakrotnie większych [15, 17] (tabela 7).

Tabela 7. Porównanie zawartości związków chloroorganicznych w glebie (ng/g s.m.)

The comparison of organochlorine compounds in soil (ng/g dry matter)

Miejsce	Σ HCH	Σ DDT	Σ PCB	Źródło
Polska	0,16 – 27	35 – 1700	2,3 – 12	[15]
Indie	0,42 – 86000	0,85 – 4400	-	[16]
Irlandia	0,24 – 4,0	0,02 – 90	1,3 – 6,6	[17]
Tajlandia	0,44 – 1,6	0,50 – 2,3	3,1 – 6,2	[28]

W glebie nie stwierdzono istotnych różnic ($p < 0,05$) pomiędzy badanymi obszarami, w przypadku β -HCH,

heptachloru, endryny oraz o,p'-DDD. Biorąc pod uwagę kongenery PCB, istotnych różnic nie znaleziono dla PCB 52, PCB 81, PCB 77, PCB 138, PCB 126, PCB 156 (tabela 4, 5). Gleba z Pęczeryzna charakteryzowała się istotnie wyższym ($p < 0,05$) stężeniem badanych pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli w porównaniu do gleby z Przybysławia.

Nieznaczne ilości pestycydów chloroorganicznych i kongenerów PCB nadal występują w glebie i wodzie [5, 29], skąd z sokami roślin wędrują do liści, kwiatów (pyłku), a następnie do organizmu pszczół (szczególnie podczas zapylania roślin) i miodu. Jednakże zawartości analizowanych toksycznych związków kształtowały się na niskim poziomie, a biorąc pod uwagę niewielkie spożycie miodu w Polsce, można stwierdzić, iż produkt ten nie stanowi zagrożenia dla zdrowia człowieka.

WNIOSKI

1. Zawartości analizowanych związków chloroorganicznych w badanym materiale zależały od miejsca pobrania próbek, przy czym najwyższe stężenia notowano w kwiatostanach rzepaku.
2. Stwierdzono znacznie większe zanieczyszczenie gleby i kwiatostanów rzepaku pochodzących z okolicy Pęczeryzna, jednak nie miało to wyraźnego wpływu na zawartość związków w miodzie.
3. Najmniej zanieczyszczeń chloroorganicznych zawierał miód gryczany.
4. Zawartości oznaczanych związków w badanych miodach kształtowały się na niskim poziomie, nie stanowiąc zagrożenia dla konsumentów.

PIŚMIENNICTWO

1. *Anderson J.F., Wojtas M.A.*: Honey bees contaminated with pesticides and polychlorinated biphenyls. *J. Econ. Entomol.* 1986, 79, 1200-1205.
2. *Beyer A., Biziuk M.*: Przegląd metod oznaczania pozostałości pestycydów i polichlorowanych bifenyli w próbkach żywności. *Ecological Chemistry and Engineering* 2007, 14 (3), 35-58.
3. *Blasco C., Lino C.M., Pic'o Y., Pena A., Font G., Silveira M.I.N.*: Determination of organochlorine pesticide residues in honey from the central zone of Portugal and the Valencian community of Spain. *Journal of Chromatography A* 2004, 1049, 155-160.
4. *Bogdanov S.*: Contaminants of bee products. *Apidologie*, 2006, 37, 1-18.
5. *Bojakowska I., Gliwicz T.*: Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski. *Przegląd Geologiczny* 2005, 53 (8), 649-655.
6. *Choudhary A., Sharma D.*: Pesticides residues in honey samples from Himachal Pradesh (India). *Bull Environ Contam Toxicol* 2008, 80, 417-422.

7. Das Y.K., Kaya S.: Organophosphorus Insecticide Residues in Honey Produced in Turkey . Environmental Monitoring and Assessment 2009, 168 (1-4), 277-283.
8. Debayle D., Dessalces G., Grenier-Loustalot M.F.: Multi-residue analysis of traces of pesticides and antibiotics in honey by HPLC-MS-MS. Anal. Bioanal. Chem. 2008, 391, 1011-1020.
9. Dobrinas S., Birghila S., Coatu V.: Determination of organochlorine and polycyclic aromatic hydrocarbons pesticides in honey from different regions in Romania. Chemicals as Intentional and Accidental Global Environmental Threats 2006, 413-415.
10. Erdogrul E.: Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. Food Control 2007, 18, 866-871.
11. Fernandez-Muino M.A., Sancho M.T., Simal-Gandara J., Creus-Vidal J.M., Huidobro J. F., Simal-Lozano J.: Organochlorine pesticide residues in Galician (NW Spain) honeys. Apidologie 1995, 26, 33-38.
12. Herrera A., Perez-Arquillue C., Ponchello P., Bayarri S., Lazaro R., Yague C., Arino A.: Determination of pesticides and PCBs in honey by solid-phase extraction cleanup followed by gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection. Anal. Bioanal. Chem. 2005, 381, 695-701.
13. Jan J., Cerne K.: Distribution of some organochlorine compounds (PCB, CBz, and DDE) in beeswax and honey. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1993, 51, 640-646.
14. Jimenez J.J., Bernal J.L., Del Nozal M.J., Toribio L., Martin M.T.: Gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection in the analysis on pesticides in honey after elution from a Florosil column Influence of the honey matrix on the quantitative results. J. Chromatogr. A 1998, 823, 381-387.
15. Kawano M., Brudnowska B., Falandyś J., Wakimoto T.: Polichlorowane bifenylole i pestycydy chloroorganiczne w glebach w Polsce. Roczn. Państ. Zakł. Hig. 2000, 51 (1), 15-28.
16. Kawano M., Ramesh A., Thao V.D., Tatsukawa R.: Persistent organochlorine insecticide residues in some paddy, upland and urban soils in India. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1992, 48, 163-174.
17. McGrath D.: Organic micropollutant and trace element pollution of Irish soils. Sci. Total. Environ. 1995, 164, 125-133.
18. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Konferencja prasowa Marka Sawickiego z udziałem Prezydenta Polskiego Związku Pszczelarskiego Tadeusza Sabata. „Pszczelarstwo i rynek miodu w Polsce”. Materiały informacyjne. Warszawa 14.03.2012r. www.minrol.gov.pl/pol/Ministerstwo/Biuro-Prasowe, dostęp z 9.07.2012.
19. Morse R.A., Culliney T.W., Gutenmann W.H., Littmann C.B., Lisk D.J.: Polychlorinated biphenyls in honey bees. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1987, 38, 271-276.
20. Rezić I., Horrat Aicides A. J.M., Babić S., Kastelan-Macan M.: Determination of pesticides in honey by ultrasonic solvent extraction and thin-layer chromatography. Ultrasonics Sonochemistry 2005, 12, 477-481.
21. Rissato S.R., Galhiane M.S., De Almeida M.V., Gerenutti M., Apon M.B.: Multiresidue determination of pesticides in honey samples by gas chromatography – mass spectrometry and application in environmental contamination. Food Chemistry 2007, 101, 1719-1726.
22. Rissato S.R., Galhiane M.S., Knoll F.R.N., Apon B.M.: Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron – capture and mass spectrometry detection. J. Chromatogr. A 2004, 1048, 153-159.
23. Romaniuk K., Sokół R., Bah M., Spodniewska A.: Próba wykorzystania pszczół i produktów pszczelich do oceny skażenia środowiska chlorowanymi węglowodorami. Med. Wet. 1996, 52 (12), 773-775.
24. Romaniuk K., Spodniewska A., Kur B.: Chlorowane węglowodory w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego. Med. Wet. 2003a, 59 (10), 926-929.
25. Romaniuk K., Spodniewska A., Kur B.: Pozostałości chlorowanych węglowodorów w pierdze z pasiek województwa warmińsko-mazurskiego. Med. Wet. 2003b, 59 (11), 1023-1026.
26. Szczęsna T.: Problemy z jakością miodu na rynku krajowym. Pasięka 2003, 3, 5-7.
27. Szot E.: Wszystko o miodzie, pszczołach i pszczelarzach. Boss Rolnictwo 2001, 38, 609.
28. Thao V.D., Kawano M., Tatsukawa R.: Persistent organochlorine residues in soils from tropical and sub-tropical asian countries. Environ. Pollut. 1993, 81, 61-71.
29. Tomza-Marciniak A., Witczak A.: Distribution of endocrine-disrupting pesticides in water and fish from the Oder river, Poland. Acta Ichthyologica et Piscatoria 2001, 40 (1), 1-9.
30. Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fielder H., Hakansson H., Hanberg A., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama Ch., Tritscher A., Tuomitso J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E.: The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. Toxicol. Sci. 2006, 93 (2), 223-241.
31. Vetter W., Roberts D.: Revisiting the organohalogen associated with 1979-samples of Brazilian bees (*Eufriesea purpurata*). Scien. Total Environ. 2007, 377, 371-377.
32. Winiarski M.: Czy szybki wzrost konsumpcji miodu w Polsce jest możliwy. Pasięka 2005, 6 (14), 37-39.
33. Witkiewicz W., Romaniuk K., Witkiewicz A.: Chlorowane węglowodory w roślinach entomofilnych i produktach pszczelich. Med. Wet. 2000, 56 (12), 782-784.

Otrzymano: 03.11.2011

Zaakceptowano do druku: 15.06.2012