

**Sebastian Grzyb**

Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach

## **WYKRYWANIE POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W POMIDORACH I KETCHUPACH**

### **Streszczenie**

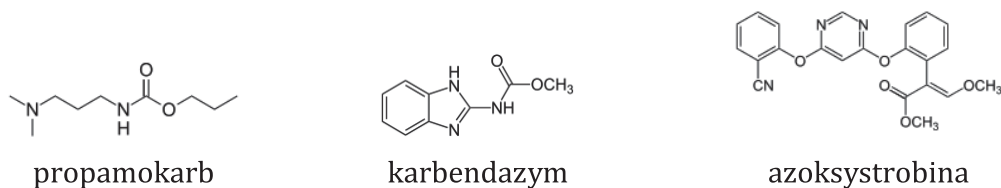
Analizie poddano próby pomidorów i ketchupów w kierunku obecności pozostałości pestycydów. Próby przygotowano wykorzystując metody ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz oraz ekstrakcji do fazy stałej. Analizę chromatograficzną wykonano metodą GC/MS na chromatografie gazowym sprzężonym ze spektrometrem mas. Identyfikacji wykrytych związków dokonano na podstawie porównania czasów retencji odpowiednich wzorców z czasami retencji związków oznaczonych w badanych próbach, a także interpretacji i analizie uzyskanych widm mas. Oprócz związków, które występowały w próbach badanych pomidorów (m.in. lambda-cyhalotryna, karbendazym, propamokarb, tiofanat metylu, boskalid, cyprodynil, dimetomorf, fludioksonil) pestycydy wykryto także we wszystkich pięciu badanych próbach ketchupów (w tym dodatkowo: fungicyd azoksystrobinę i insektycyd lindan). Zawartość pozostałości pestycydów w badanych pomidorach wahała się od 0.015 do 2.15 mg/kg, a w ketchupach od 0.01 do 0.28 mg/kg.

**Słowa kluczowe:** pestycydy, pozostałości, pomidory, ketchupy, GC/MS

### **Wstęp**

O jakości produktów żywnościowych decydują przede wszystkim użyte do ich wywarzania surowce. W produkcji roślinnej, aby zwiększyć plony wykorzystuje się chemiczne środki ochrony roślin, czyli pestycydy, które są bardzo powszechnie stosowane ze względu na ich rozległy zakres działania [Nowacka i in. 2008, 2009, 2010]. Są one jak dotąd najskuteczniejszym sposobem ochrony upraw i produktów pochodzenia roślinnego przed szkodnikami. Docierają do roślin w wyniku bezpośredniego oprysku ich powierzchni oraz przez system korzeniowy, używa się ich też w celu zapobiegania stratom żywności podczas magazynowania i transportu. Wykazują one zdolność do biokumulacji, a niewielkie ich ilości stale kumulują się w organizmie i stają się niebezpieczne [Góralczyk i in. 1998, Biziuk i in. 2001].

Pomidory stanowią jedną z ważniejszych grup roślin warzywnych uprawianych Polsce. Są one jednocześnie powszechnymi składnikami diety konsumenta oraz podstawowymi komponentami szeroko stosowanych w codziennym żywieniu produktów przetworzonych – koncentratu pomidorowego oraz ketchupu. Zarówno warzywa świeże jak i uzyskiwane z nich produkty żywnościowe nie powinny zawierać żadnych substancji szkodliwych dla zdrowia ludzi, w tym stosowanych szeroko w uprawie i przetwórstwie środków ochrony roślin.



**Rysunek 1.** Niektóre pestycydy używane w ochronie pomidorów

## Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiły pomidory z terenu woj. mazowieckiego, zakupione w lokalnych sklepach oraz zebrane z domowego ogródka warzywnego i plantacji ekologicznej. Badaniami objęto warzywa świeże. Wśród badanych ketchupów znalazły się produkty producentów krajowych, które zakupiono w handlu dyskontowym oraz ketchup zakupiony w sklepie z żywnością ekologiczną. Przebadano 14 prób pomidorów oraz 5 prób ketchupów. Procedurę przygotowania prób i parametry metody opracowano w oparciu dane literaturowe [Walorczyk 2007, Leandro i in. 2005, He i in. 2007, Przybylski i in. 2008] i doświadczenia własne.

Odważano po 15 g prób, które następnie poddawano homogenizacji w moździerzu. Ekstrakcję prowadzono trzyetapowo dodając kolejno: 10 ml acetonitrylu i 10 ml acetonu i 10 ml octanu etylu. Po przesączeniu do mieszaniny dodano 5 ml nasyconego roztworu chlorku sodu i ekstrahowano dichlorometanem (3×15 ml). Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym siarczanem magnezu i po przesączeniu odparowano na wyparce obrotowej. Suchą pozostałość rozpuszczono w 10 ml acetonitrylu i oczyszczono poprzez ekstrakcję z żelem krzemionkowym modyfikowanym grupami aminowymi z dodatkiem siarczanu magnezu. Po odwirowaniu i zateżeniu ekstrakt rozpuszczono w mieszaninie aceton/heksan i dozowano do chromatografu.

Próby matryc (ketchupu i pomidorów wolnych od pozostałości) wzbogacano mieszaniną wzorców poszczególnych pestycydów (Accu Standard i Merck) uzyskując wzbogacenia na poziomie 0.01; 0.1; 0.5; 1.0 i 5 mg/kg. Aby obliczyć rzeczywiste stężenie pestycydów w próbach oznaczono wcześniej ich odzyski.

Analizę pozostałości pestycydów wykonano na chromatografie gazowym sprzężonym ze spektrometrem mas GC17A/QP5050A Shimadzu, wykorzystując kapilarną kolumnę chromatograficzną Zebron DB-5MS (30 m, 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m). Parametry chromatografu: temperatura dozownika: 250°C, temperatura interfejsu: 230°C, gaz nośny: hel. Program temperaturowy: 100°C → 20°C/min → 180°C – 4 min → 20°C/min → 220°C – 5 min → 20°C/min → 280°C – 30 min. Objętość nastrzyku 1 $\mu$ l.

Identyfikacji wykrytych związków dokonano na podstawie porównania czasów retencji odpowiednich wzorców oraz badanych prób, a także interpretacji i analizie uzyskanych widm mas.

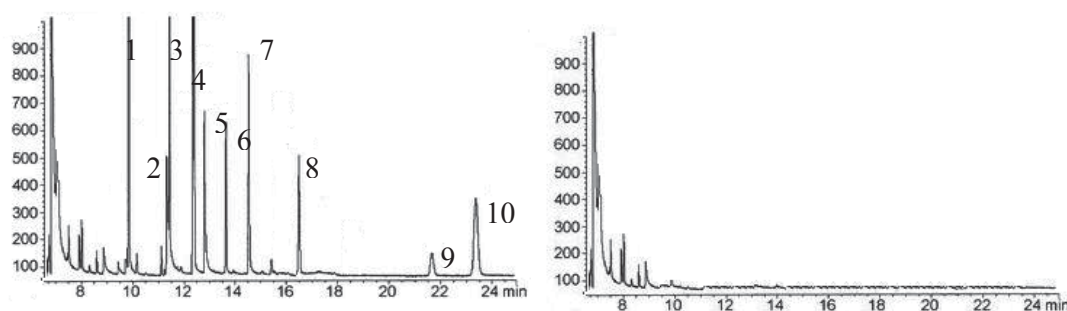
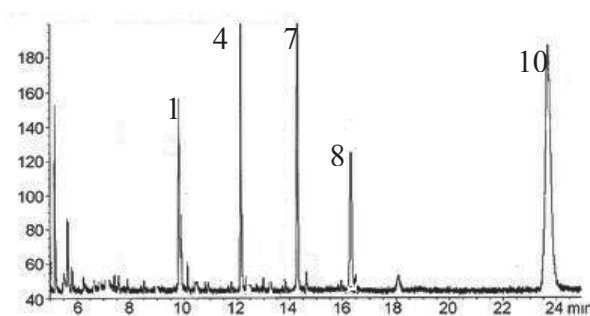
## Wyniki badań

Sumarycznie w badanych próbach pomidorów i ketchupów wykryto pozostałości 10 różnych pestycydów: propamokarb, boskalid, karbendazym, tiofanat metylu, fludioksonil, azoksystrobina, dimetomorf, cyprodynil, lambda-cyhalotryna, lindan (tab. 1).

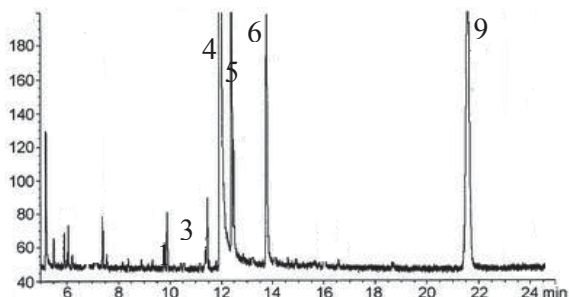
**Tabela 1.** Pestycydy oznaczone w próbach pomidorów i ketchupów, kolejność elucji i najwyższe dopuszczalne stężenia ich pozostałości (MRL, dla pomidorów)

Związek	Kolejność elucji	MRL [mg/kg]	Masa molowa
Azoksystrobina	9	3	403
Boskalid	5	3	343
Cyprodynil	1	1	225
Dimetomorf	4	1	388
Fludioksonil	7	1	248
L-cyhalotryna	10	0.1	450
Lindan	3	1	291
Karbendazym	8	0.3	191
Propamokarb	2	10	188
Tiofanat metylu	6	1	342

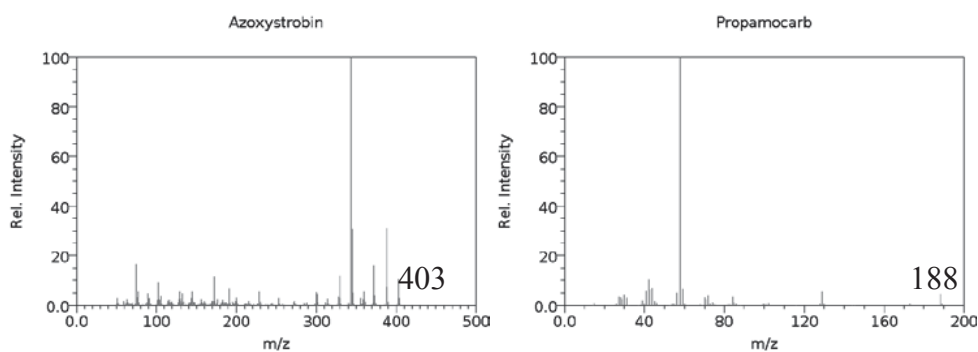
Tylko w jednej z badanych prób pomidorów (z ogródka domowego) nie wykryto żadnych pozostałości środków ochrony roślin. W pozostałych oznaczono zarówno insektycyd lambda-cyhalotrynę (1 próba) oraz fungicydy: karbendazym (4 próby), propamokarb (2 próby), tiofanat metylu (1 próba), boskalid (3 próby), cyprodynil (1 próba), dimetomorf (1 próba) i fludioksonil (1 próba). W dwóch próbach znaleziono pozostałości 2 związków, w jednej – trzech związków i w jednej – pięciu związków występujących jednocześnie. Na rysunku 2 przedstawiono chromatogramy próby pomidorów wzbogaconej mieszaniną wzorców i próby bez pozostałości pestycydów, a na rysunku 3 przykładowy chromatogram jednej z prób.

**Rysunek 2.** Chromatogramy próby pomidorów wzbogaconej mieszaniną wzorców i próby bez pozostałości pestycydów**Rysunek 3.** Chromatogram jednej z prób pomidorów zawierającej pięć pestycydów

We wszystkich pięciu badanych ketchupach wykryto pozostałości pestycydów. Oprócz związków, które występowały w próbach badanych pomidorów, w próbach ketchupów dodatkowo wykryto także fungicyd azoksystrobinę i insektycyd lindan.



**Rysunek 4.** Chromatogram próby jednego z ketchupów zawierającej sześć pestycydów (w tym lindan i azoksystrobinę)



**Rysunek 5.** Przykładowe widma mas zarejestrowane dla azoksystrobiny i propamokarbu

**Tabela 2.** Wyniki oznaczeń pestycydów w próbach pomidorów

Oznaczone związki	Próba (pomidory)	Stężenie [mg/kg]
Karbendazym	1	0.03
	3	0.028
	5	0.02
	6	0.31
Boskalid	3	0.05
	4	0.24
	7	0.09
Propamokarb	2	1.45
	4	2.15
Boskalid Propamokarb	4	0.24 2.15
Karbendazym Boskalid Tiofanat metylu	3	0.028 0.05 0.17
Cyprodynil Dimetomorf Fludioksonil Karbendazym L-cyhalotryna	6	0.015 0.07 0.083 0.31 0.02

Ketchup jednego z producentów zawierał aż sześć związków jednocześnie. Pozostałe ketchupy zawierały po trzy (2 próby) i po dwa z badanych pestycydów (2 próby).

**Tabela 3.** Wyniki oznaczeń pestycydów w próbkach ketchupów

Oznaczone związki	Próba (ketchup)	Stężenie [mg/kg]
Propamokarb Tiofanat metylu	1	0.21 0.07
Propamokarb Karbendazym	2	0.13 0.02
Propamokarb Karbendazym Azoksytrobina	3	0.28 0.02 0.05
Propamokarb Dimetomofr Azoksystrobina	4	0.19 0.02 0.06
Cyprodynil Lindan Dimetomorfol Boskalid Tiofanat metylu Azoksystrobina	5	0.02 0.04 0.02 0.01 0.07 0.09

Zawartość pozostałości pestycydów w badanych pomidorach wahała się od 0.015 do 2.15 mg/kg, w ketchupach zaś była na poziomie niższym od 0.01 do 0.28 mg/kg. We wszystkich próbach poddanych analizie chemicznej w kierunku zawartości pozostałości pestycydów, poza jedną, nie stwierdzono przekroczeń poziomów pozostałości określonych w odpowiednich Rozporządzeniach w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni [Rozporządzenia 2004, 2005, 2007]. Przypadek przekroczenia dotyczył występowania karbendazymu w jednej z prób pomidorów.

## Podsumowanie

Wykazano, że zarówno pomidory jak i ketchupy zawierają pozostałości pestycydów, co świadczy o tym, że procesy produkcyjne w przetwórstwie powinny być dokładniej monitorowane. Należy też zwracać uwagę na odpowiedni dobór surowców. Ze względu na to, że pestycydy należą do związków bardzo toksycznych o długotrwałych skutkach działania, należy monitorować ich obecność w surowcach roślinnych i produktach żywnościowych.

## Piśmiennictwo

1. Biziuk M., 2001: Pestycydy występowanie, oznaczanie i unieszkodliwienie. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
2. Góralczyk K., Ludwicki J. K., Czaja K., Struciński P., 1998: Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce. Rocz. PZH 49(3): 331-339.

3. He Y., Liu Y-H., 2007: *Chromatographia* 65: 581-590.
4. Leandro C.C., Fussell R.J., Keely B.J., 2005: *J. Chromatogr. A* 1085: 207-212.
5. Nowacka A., Gnusowski B., Dąbrowski J., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Barylska E., Ziólkowski A., Chmielewska E., Giza I., Sztwiertnia U., Łozowicka B., Kaczyński P., Sadło S., Rugar J., Szpyrka E., Rogozińska K., Kuźmenko A., 2008: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (2007). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 48(4): 1220-1234.
6. Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska E., Ziólkowski A., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Szpyrka E., Rugar J., Rogozińska K., Machowska A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J., 2009: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (2008). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 49(4): 1903-1917.
7. Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Wójcik A., Raczkowski M., Hołodyńska A., Barylska E., Ziólkowski A., Chmielewska E., Rzeszutko U., Giza I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Szpyrka E., Rugar J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J., Sadło S., 2010. Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (2009). *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 50(4): 1947-1962.
8. Przybylski C., Hommet F., 2008: *J. Chromatogr. A* 1201: 78-90.
9. Rozporządzenie (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni (Dz. Urz. UE, L 70/1, z dnia 16.03.2005 r.).
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 r. Dz. U. Nr 85, poz. 801.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 maja 2007 r. Dz. U. Nr 119, poz. 817.
12. Walorczyk S., 2007: *J. Chromatogr. A* 1165: 200-212.