

KATARZYNA DYJAK, EWA MICHOTA-KATULSKA, MAGDALENA ZEGAN

PILOTAŻOWE BADANIA POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDÓW W WYBRANYCH ŚWIEŻYCH ZIOŁACH I WARZYWACH PRZYPRAWOWYCH ZAKUPIONYCH W KRAJOWYCH SUPERMARKETACH

Streszczenie

Obserwuje się wzrost zainteresowania konsumentów doprawianiem potraw świeżymi ziołami, spożywanymi nie tylko ze względów smakowych, ale również z uwagi na ich walory prozdrowotne. Uznano za celowe przeprowadzenie pilotażowej oceny wybranych świeżych ziół i warzyw przyprawowych zakupionych w krajowych supermarketach poprzez ustalenie w nich zakresu jakościowego pozostałości pestycydów – w aspekcie ich dopuszczalności oraz zawartości w odniesieniu do ustalonych wartości NDP (Najwyższej Dopuszczalnej Pozostałości). Próbki bazylii, koperku, natki pietruszki, szczypiorku, melisy, lubczyku, kolendry oraz mięty poddano analizie chromatograficznej w laboratorium Polskiego Centrum Akredytacji. Wykazano, że 91,7 % próbek zawierało w swoim składzie pozostałości środków ochrony roślin, w tym w dwóch próbkach stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej wartości NDP, a także niezgodność w wykorzystaniu pestycydów z obowiązującymi regulacjami prawnymi. Wskazuje to na konieczność stałego monitorowania pozostałości pestycydów w surowcach roślinnych, w tym w świeżych ziołach i warzywach przyprawowych. Celem sformułowania bardziej szczegółowych wniosków, a także określenia zależności pomiędzy obecnością danego pestycydu a gatunkiem świeżego zioła oraz miejscem jego zakupu konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań obejmujących większą liczbę prób. Prowadzenie tego rodzaju badań ma szczególnie istotne znaczenie ze względu na bezpieczeństwo zdrowotne konsumenta. Wydaje się jednak, że korzyści wynikające ze spożywania świeżych ziół w zwyczajowych ilościach są bardziej istotne niż ryzyko, jakie niesie ze sobą ich zanieczyszczenie pozostałościami pestycydów (na poziomie wykazanym w badaniach własnych).

Słowa kluczowe: środki ochrony roślin, świeże zioła, pozostałości w żywności, pestycydy

Wprowadzenie

Pestycydy należą do różnorodnych grup związków chemicznych, zarówno syntetycznych, jak i naturalnych, a powszechność ich stosowania wiąże się z rozległym

*Mgr K. Dyjak, dr inż. E. Michota-Katulaska, dr inż. M. Zegan, Zakład Żywnienia Człowieka, Wydz. Nauki o Zdrowiu, Warszawski Uniwersytet Medyczny, ul. Żwirki i Wigury 61, 00-001 Warszawa.
Kontakt: kchmiel57@wp.pl*

zakresem ich działania [16]. Dzięki pestycydom można wpływać się na jakość i bezpieczeństwo żywności, m.in. poprzez unieszkodliwianie chwastów i szkodników, a także poprzez zmniejszenie ryzyka zachorowania na choroby, które są przenoszone przez gryzonie [12]. Korzystanie z pestycydów, w tym środków ochrony roślin, nie może być jednak bezkrytyczne, ponieważ dowiedziono negatywnego wpływu tych związków na zdrowie i życie człowieka [8, 27]. Środki ochrony roślin dostają się do organizmu różnymi drogami m.in. pokarmową, oddechową, przez skórę i, o ile jednorazowe narażenie na niewielką dawkę może nie wywołać w organizmie niekorzystnych skutków, o tyle przewlekła ekspozycja powoduje kumulację i może okazać się w przyszłości zagrożeniem dla człowieka [12]. O pozostałościach pestycydów w roślinach decyduje niewłaściwe ich stosowanie przez rolników, w tym używanie nadmiernych ilości bądź nieprzestrzeganie okresów karencji.

Obecnie obserwuje się wzrost zainteresowania konsumentów doprawianiem potraw za pomocą świeżych ziół i warzyw przyprawowych, które spożywane są także ze względu na ich walory prozdrowotne [2, 23]. Konieczne jest więc monitorowanie zawartości pestycydów zwłaszcza w zielonych częściach roślin.

Celem pracy była pilotażowa ocena 8 świeżych ziół i warzyw przyprawowych: bazylii, koperku, szczypiorku, natki pietruszki, melisy, lubczyku, kolendry i mięty, zakupionych w krajowych supermarketach – poprzez ustalenie w nich zakresu jakościowego pozostałości pestycydów w kontekście ich dopuszczalności oraz zawartości w odniesieniu do ustalonych NDP.

Material i metody badań

Oznaczenia pozostałości środków ochrony roślin w wybranych świeżych ziołach zlecono do wykonania w laboratorium, które uzyskało certyfikat Polskiego Centrum Akredytacji, będący potwierdzeniem spełnienia wymagań PN-EN ISO/IEC 17025:2005 [17]. Badania zostały przeprowadzone na przełomie marca i kwietnia 2015 r. jako badanie pilotażowe, aby wyeliminować wady w zasadniczej procedurze badawczej i skonstruować poprawny plan badania głównego. Kryterium włączenia stanowił rodzaj produktu, a także miejsce zakupu w lokalizacji miejskiej. Analizie poddano świeże zioła i warzywa przyprawowe: bazylię, koperek, natkę pietruszki, szczypiorek, melisę, lubczyk, kolendrę oraz miętę. Po przeanalizowaniu danych literaturowych [1, 3, 10, 31] oraz wytycznych zawartych w aktach prawnych [25, 33, 34] pobrano po 4 próbki każdego surowca z trzech supermarketów. Miejsca zakupu zakodowano jako próbki numer: 1, 2, 3, gdzie 1 – oznacza produkty z supermarketu 1. (bazylia, koperek, natka pietruszki, szczypiorek), 2 – produkty z supermarketu 2. (bazylia, melisa, lubczyk, kolendra), 3 – produkty z supermarketu 3. (bazylia, szczypiorek, mięta, koperek). Łącznie pobrano 12 próbek. Produkty były analizowane pod względem obecności (analiza jakościowa) i zawartości (analiza ilościowa) pestycydów.

Oznaczano:

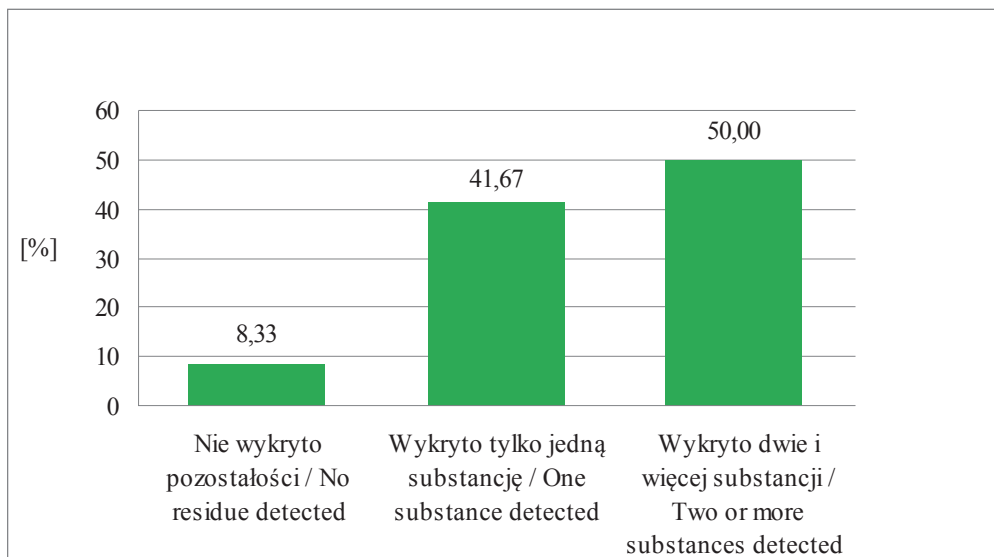
- 1) pozostałości ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu metodą GC/FPD według PN-EN 12396-2:2002 [18],
- 2) pozostałości pestycydów z wykorzystaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas przy użyciu GC/MS – MS – B według PN-EN 15662:2008 [19],
- 3) pozostałości pestycydów z wykorzystaniem chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas przy użyciu LC – MS/MS – D według PN-EN 15662:2008 [20].

Jako rozpuszczalnika do ekstrakcji próbek używano acetonitrylu. Otrzymany ekstrakt poddawano analizie chromatograficznej. W celu przeprowadzenia analizy pestycydów (innych niż ditiokarbaminiany) używano chromatografu gazowego z detektorem masowym Agilent (GS/MS) (Agilent, USA) oraz chromatografu cieczowego Agilent z podwójnym detektorem masowym (LC-MS/MS) (Agilent, USA). Do oznaczania ditiokarbaminianów stosowano chromatograf gazowy Agilent wyposażony w detektor fotopłomieniowy (FPD), który charakteryzował się zdolnością wykrywania siarki oraz detektor wychwytu elektronów – μ ECD. Pozostałości środków ochrony roślin zostały oznaczone jako ogólna suma ditiokarbaminianów wyrażonych w przeliczeniu na zawartość disiarczku węgla (CS_2). Za granicę oznaczalności przyjęto 0,050 mg/kg w przeliczeniu na CS_2 . Otrzymane wyniki porównano z wartościami NDP określonymi w Rozporządzeniu WE Nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. z późniejszymi zmianami [24, 26]. Poprawność stosowania danego środka ochrony roślin w poszczególnych uprawach została zweryfikowana na podstawie wykazu środków dozwolonych do stosowania, zamieszczonego na stronie internetowej Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi [11].

Uzyskane wyniki opracowano przy użyciu programu Microsoft Excel 2010 (Microsoft). Z uwagi na badanie pilotażowe i związaną z tym ograniczoną liczbę badanych próbek nie przeprowadzono analizy statystycznej.

Wyniki i dyskusja

Badaniami objęto świeże zioła i warzywa przyprawowe: bazylię, koperek, natkę pietruszki, szczypiorek, melisę, lubczyk, kolendrę oraz miętę. Spośród przebadanych próbek tylko w jednej nie wykryto pozostałości pestycydów: był to koperek 3, co stanowiło łącznie 8,3 %. W pozostałych próbkach wykryto jedną lub więcej substancji (rys. 1).



Rys. 1. Rozkład próbek, w których wykryto pozostałości pestycydów (n = 12)

Fig. 1. Distribution of samples with detected pesticide residues (n = 12)

Tabela 1. Zawartość pozostałości pestycydów w ziołach i warzywach przyprawowych

Table 1. Content of pesticide residues in herbs and seasoning vegetables

Nazwa produktu Name of product	Nazwa pestycydu Name of pesticide	Zawartość pestycydu Content of pesticide [mg/kg]	NDP / MRL [mg / kg]
Bazylia 1 Basil 1	Azoksystrobina Azoxystrobin	1,702	70
	BAC Benzalkoniumchloride	0,021	0,1
	Spinosad	0,026	10
	Boskalid / Boscalid	0,010	50
	Difenokonazol Difenoconazole	0,046	2
Bazylia 2 Basil 2	Azoksystrobina Azoxystrobin	0,62	70
	Acetamipryd Acetamiprid	0,44	3
	Propamocarb	0,009	30
Bazylia 3 Basil 3	Piperonylobutoksyd Piperonyl butoxide	> 2,00	brak / none
	Permetryna Permethrin	0,160	0,05

Koperek 1 Dill 1	Propamokarb Propamocarb	0,006	0,05
	Azoksystrobina Azoxystrobin	0,290	0,3
	Tebukonazol Tebuconazole	0,103	1,5
	Spiroksyamina Spiroxamine	0,021	0,1
	Chlorpyrifos	0,206	5
	Pendimetalina Pendimethalin	0,174	0,1
	Difenokonazol Difenoconazole	0,038	0,3
Natka pietruszki 1 Parsley 1	Linuron	0,015	1
	Azoksystrobina Azoxystrobin	46,9	70
	Mepanipiryum	0,045	0,02
	Pirywikarb Pirimicarb	0,713	5
	Chlorpyrifos	0,020	0,05
	Difenokonazol Difenoconazole	26,1	10
	Deltametryna Deltamethrin	0,786	0,5
Szczypiorek 1 Dill 1	Azoksystrobina Azoxystrobin	0,310	70
	Difenokonazol Difenoconazole	0,018	2
	BAC Benzalkoniumchloride	0,015	0,1
	Pendimetalina Pendimethalin	0,025	0,6
Szczypiorek 3 Dill 3	Piperonylobutoksyd Piperonyl butoxide	0,021	brak / none
Melisa 2 Lemon Balm 2	BAC Benzalkoniumchloride	0,067	0,1
Lubczyk 2 Lovage 2	Azoksystrobina Azoxystrobin	0,022	70
Kolendra 2 Coriander 2	Flonikamid Fonicamid	0,027	0,05
Mięta 3 Mint 3	Piperonylobutoksyd Piperonyl butoxide	0,180	brak / none

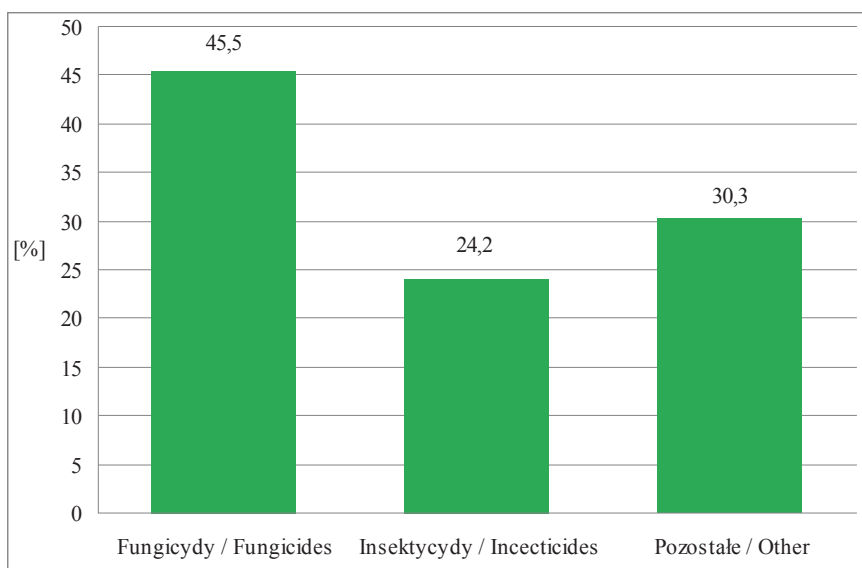
Objaśnienia / Explanatory notes:

NDP – Najwyższa Dopuszczalna Pozostałość / MRL – Maximum Residue Limit; n = 11

Wśród analizowanych próbek ziół stwierdzono obecność 18 substancji aktywnych (tab. 1). W dwóch analizowanych próbkach, czyli w koperku i w natce pietruszki z pierwszego supermarketu stwierdzono przekroczenie NDP. W koperku 1 oznaczone stężenie pendimetaliny wyniosło 0,174 mg/kg przy NDP – 0,1 mg/kg, natomiast w natce pietruszki 1 oznaczone stężenie mepanipiryumu wyniosło 0,045 mg/kg przy NDP – 0,02 mg/kg, difenokonazolu – 26,1 mg/kg przy NDP – 10 mg/kg, deltametryny – 0,786 mg/kg przy NDP – 0,5 mg/kg (tab. 1).

Pod względem zastosowania oznaczonych substancji zaklasyfikowano je do grup: fungicydów, insektycydów, substancji biobójczych stosowanych do dezynfekcji, herbicydów, aficydów i pestycydów synergetyków (rys. 2).

W badaniach wykazano, że w każdym z wybranych supermarketów wystąpiła próbka świeżego zioła lub warzywa przyprawowego zawierająca w składzie pozostałość pestycydu, który nie jest dopuszczony do obrotu w Polsce. W przypadku supermarketu 1. stwierdzono pozostałość niedopuszczonego do obrotu pestycydu w próbce świeżej bazylii 1 (BAC – benzalkoniumchloride) i w szczypiorku 1 (BAC). W supermarkecie 2. pozostałości pestycydów wykazano w próbce melisy 2 (BAC), a w supermarkecie 3. – w próbkach: szczypiorku 3 (piperonylobutoksyd), bazylii 3 (piperonylobutoksyd, permetryna) i mięty 3 (piperonylobutoksyd).



Rys. 2. Udział poszczególnych grup pestycydów wykrytych w badanych próbkach w zależności od zastosowania (n = 11)

Fig. 2. Content of individual groups of pesticides detected in tested samples depending on their usage (n = 11)

Pozostałości pestycydów dopuszczonych do ochrony danej rośliny wykazano jedynie w dwóch analizowanych próbkach roślinnych z supermarketu 1. W przypadku pozostałych próbek wykryto pozostałości pestycydów, które nie są dopuszczone do ochrony danego produktu. Szczegółową analizę pozostałości pestycydów w badanych próbkach pod względem ich dopuszczenia do obrotu w Polsce i ochrony danego produktu przedstawiono w tab. 2. Porównania dopuszczenia danych środków ochrony roślin do stosowania w przypadku konkretnych produktów dokonano na podstawie wykazu środków dozwolonych do stosowania, zamieszczonego na stronie internetowej Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi [11].

Tabela 2. Wykaz pozostałości pestycydów wykrytych w przebadanych próbkach i ich dopuszczenie do stosowania w Polsce (n = 11)

Table 2. List of pesticide residues detected in tested samples and their approval for use in Poland (n = 11)

Nazwa produktu Name of product	Nazwa pestycydu Name of pesticide	Dopuszczenie do obrotu w Polsce Approved for use in Poland	Dopuszczenie do ochrony danego produktu Approved for protection of given product
Bazylia 1 Basil 1	Azoksystrobina Azoxystrobin	tak / yes	nie / no
	BAC Benzalkoniumchloride	nie / no	nie / no
	Spinosad	tak / yes	nie / no
	Boskalid / Boscalid	tak / yes	tak / yes
	Difenokonazol Difenoconazole	tak / yes	nie / no
Bazylia 2 Basil 2	Azoksystrobina Azoxystrobin	tak / yes	nie / no
	Acetamipryd Acetamiprid	tak / yes	nie / no
	Propamocarb	tak / yes	nie / no
Bazylia 3 Basil 3	Piperonylobutoksyd Piperonyl butoxide	nie / no	nie / no
	Permetryna / Permethrin	nie / no	nie / no
Koperek 1 Dill 1	Propamokarb Propamocarb	tak / yes	nie / no
	Azoksystrobina Azoxystrobin	tak / yes	nie / no
	Tebukonazol Tebuconazole	tak / yes	nie / no
	Spiroksyamina Spiroxamine	tak / yes	nie / no
	Chlorpiryfos	tak / yes	nie / no
	Pendimetalina Pendimethalin	tak / yes	nie / no
	Difenokonazol Difenoconazole	tak / yes	nie / no

Natka pietruszki 1 Parsley 1	Linuron	tak / yes	nie / no
	Azoksystrobina Azoxystrobin	tak / yes	nie / no
	Mepanipiryum	tak / yes	nie / no
	Pirykaryb / Pirimicarb	tak / yes	nie / no
	Chlorpiryfos	tak / yes	nie / no
	Difenokonazol Difenoconazole	tak / yes	nie / no
	Deltametryna Deltamethrin	tak / yes	nie / no
Szczypiorek 1 Dill 1	Azoksystrobina Azoxystrobin	tak / yes	tak / yes
	Difenokonazol Difenoconazole	tak / yes	tak / yes
	BAC Benzalkoniumchloride	nie / no	nie / no
	Pendimetalina Pendimethalin	tak / yes	nie / no
Szczypiorek 3 Dill 3	Piperonylobutoksyd Piperonyl butoxide	nie / no	nie / no
Melisa 2 Lemon Balm 2	BAC Benzalkoniumchloride	nie / no	nie / no
Lubczyk 2 Lovage 2	Azoksystrobina Azoxystrobin	tak / yes	nie / no
Kolendra 2 Coriander 2	Flonikamid Flonicamid	tak / yes	nie / no
Mięta 3 Mint 3	Piperonylobutoksyd Piperonyl butoxide	nie / no	nie / no

Zaobserwowano tendencję pomiędzy ilością substancji aktywnych a miejscem zakupu analizowanych próbek świeżych ziół i warzyw przyprawowych. Najbardziej zanieczyszczone pozostałościami pestycydów były próbki pobrane z supermarketu 1., najmniej – z supermarketu 3. Wykazano, że występowały różnice pomiędzy liczbą substancji aktywnych oznaczonych w próbkach poszczególnych świeżych ziół. Najwięcej substancji aktywnych oznaczono w próbkach warzyw przyprawowych: w koperku i w natce pietruszki.

Przeprowadzone badania pilotażowe miały na celu określenie pozostałości pestycydów w świeżych ziołach i warzywach przyprawowych zakupionych w trzech wybranych supermarketach. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że 91,67 % próbek zawierało w składzie pozostałości pestycydów. Podczas urzędowej kontroli obecności środków ochrony roślin przeprowadzonej przez zespół ekspertów w 2011 r. pozostałości pestycydów wykazano w 21,7 % badanych próbek [13], natomiast rok później pozostałości pestycydów wykryto w 17 % badanych próbek [14]. W ponownej analizie przeprowadzonej w 2013 r. zaobserwowano znaczny wzrost liczby próbek, w których wykryto obecność pestycydów. Zanieczyszczone próbki stanowiły już

32,4 % [15]. Szpyrka i wsp. [28] w 2012 r. wykazali, że 12 % próbek płodów rolnych pobranych z terenów południowo-wschodniej Polski zawierało w swoim składzie pozostałości środków ochrony roślin. Ponowna analiza w 2013 r. pozwoliła na wykrycie pozostałości pestycydów w 27,9 % próbek [29]. W płodach rolnych pochodzących z regionów Polski południowo-wschodniej w latach 2010 - 2013 Szpyrka [30] wykazał, że 9,1 % wszystkich próbek zanieczyszczonych pestycydami stanowiły zioła. W badaniach własnym grupą pestycydów najczęściej oznaczaną były fungicydy – 45,5 %, natomiast co czwartym oznaczanym środkiem ochrony roślin był insektycyd (24,2 %). Fungicydy dominowały w próbkach pochodzących z krajowej produkcji pierwotnej, przebadanych przez Nowacką i wsp. [13] w 2011 r., gdyż stanowiły 63,9 %, a insektycydy – 32,5 %. Podobne wyniki otrzymano w kolejnych latach: 2012 r. – fungicydy: 73 %, insektycydy i akarycydy: 22,9 % [14], 2013 r. – fungicydy: 66,4 %, insektycydy i akarycydy: 30,3 % [15]. Również w badaniach prowadzonych przez Szpyrkę i wsp. [28, 29] fungicydy występowały jako najczęstsze pozostałości pestycydów. Przeprowadzone badania własne potwierdziły konieczność prowadzenia monitoringu pozostałości pestycydów w żywności, gdyż w przypadku dwóch próbek stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych limitów NDP: w próbce koperku 1 oznaczona zawartość pendimetaliny wyniosła 0,174 mg/kg (NDP – 0,1 mg/kg), natomiast w natce pietruszki 1 zawartość mepanipiryumu wyniosła 0,045 mg/kg (NDP – 0,02 mg/kg), difenokonazolu – 26,1 mg/kg (NDP – 10 mg/kg), deltametryny – 0,786 mg/kg (NDP – 0,5 mg/kg). Przekroczenie dopuszczalnych poziomów pestycydów wykazały także Nowacka i wsp. [13, 14, 15]: 0,6 % próbek w 2011 r., 0,4 % próbek w 2012 r., 2 % próbek w 2013 r., następnie Szpyrka i wsp. [29] (0,7 % próbek), Łozowicka i wsp. [9] (21,1 %), Pszczolińska i wsp. [22] (1,33 % – chlorpiryfos i diazynon). Na podstawie analizy wybranych surowców roślinnych z województwa lubelskiego przeprowadzonej w 2009 r. przez Mazurkiewicza i Czerneckiego [10] stwierdzono, że aż 94,5 % badanych próbek było zanieczyszczonych pestycydami, z czego 61,5 % stanowiły próbki z pozostałościami przekraczającymi NDP. Przekroczeń NDP nie stwierdzili: Kucharski i Domaradzki [7] (w latach 2000 – 2008), Głodek i wsp. [4, 5] (w latach 2005 – 2008), Podbielska i wsp. [21] (w latach 2011 – 2013), Szpyrka i wsp. [28] (w 2012 r.) oraz Wanwimolruk i wsp. [32]. Badania własne wskazują na konieczność prowadzenia stałego monitoringu używanych środków ochrony roślin, gdyż w każdym z analizowanych supermarketów wystąpiła próbka świeżego zioła lub warzywa uprawowego zawierająca w składzie pozostałość pestycydu, który nie został dopuszczony do użycia w Polsce. Były to: supermarket 1. – bazylia 1 (BAC), szczypiorek 1 (BAC), supermarket 2. – melisa (BAC), supermarket 3. – szczypiorek 3 (piperonylobutoksyd), bazylia 3 (piperonylobutoksyd, permetryna), mięta 3 (piperonylobutoksyd). Pozostałości pestycydów dopuszczonych do ochrony danego produktu wykazano jedynie w dwóch analizowanych próbkach z supermarketu 1.: w bazylii 1 – boskalid

i w szczypiorku 1 – azoksystrobinę i difenokonazol. W pozostałych próbkach oznaczono pozostałości pestycydów, które nie są dopuszczone do ochrony danego produktu. Urzędowa kontrola pozostałości pestycydów w płodach rolnych pobranych na terenie całego kraju, prowadzona w latach 2011 – 2013, wykazała, że co roku, pomimo stałego monitoringu, w produktach rolnych można wykryć pestycydy niedozwolone: w 2011 r. – 2,5 % próbek, w 2012 r. – 2,2 % próbek, w 2013 r. – 6,5 % próbek [13 - 15]. W badaniach Gnusowskiego [6], prowadzonych w 2010 r., problem obecności niedozwolonych środków ochrony roślin dotyczył 0,7 % próbek – 1 próbka otrąb pszennych zawierała pozostałości malationu. W 2013 r. na płodach rolnych pochodzących z południowo-wschodniej Polski Szpyrka [29] wykazał obecność niedozwolonego pestycydu – bifentryny w 2 próbkach: jabłek i kapusty pekińskiej. W próbkach pobranych w latach 2011 - 2012 z terenu województwa opolskiego i śląskiego wykryto trzy substancje aktywne środków ochrony roślin, które były niedopuszczone do stosowania w przypadku danych produktów (marchew: propikonazol, diazynon 2011 r., seler: chlorpiryfos 2012 r.) [22].

Wnioski

1. Stwierdzenie pozostałości pestycydów w przebadanych próbkach świeżych ziół i warzyw przyprawowych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na przekroczenia najwyższych dopuszczalnych pozostałości, a także obecność w zdecydowanej większości próbek substancji czynnych niedopuszczonych do stosowania w Polsce lub ochrony danego gatunku rośliny, zwraca uwagę na konieczność stałego monitoringu tych produktów, zwłaszcza sprzedawanych w supermarketach, w aspekcie występowania w nich tego rodzaju zanieczyszczeń.
2. Celem sformułowania bardziej szczegółowych wniosków, a także określenia zależności pomiędzy obecnością danego pestycydu a gatunkiem świeżego zioła lub warzywa przyprawowego oraz miejscem jego zakupu konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań obejmujących większą liczbę prób. Prowadzenie tego rodzaju badań ma istotne znaczenie ze względu na bezpieczeństwo zdrowotne konsumenta. Tym niemniej zgodnie z obecnym stanem wiedzy wydaje się, że korzyści zdrowotne, a także sensoryczne wynikające ze spożycia świeżych ziół i warzyw przyprawowych w zwyczajowych ilościach przekraczają ryzyko, jakie niesie ze sobą zanieczyszczenie ich pozostałościami pestycydów.

Literatura

- [1] Akoto O., Andoh H., Darko G., Eshun K., Osei-Fosu P.: Health risk assessment of pesticides residue in maize and cowpea from Ejura, Ghana. *Chemosphere*, 2013, 92 (1), 67-73.
- [2] Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M.: Biological effects of essential oils – A review. *Food Chem. Toxicol.*, 2008, 46, 446-475.

- [3] Chen M.F., Chen J.F., Syu J.J., Pei C., Chien H.P.: Insecticide residues in head lettuce, cabbage, Chinese cabbage, and broccoli grown in fields. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, 62 (16), 3644-3648.
- [4] Głodek E., Ślącza J., Rudy M., Gil M.: Pozostałości pestycydów chloroorganicznych w ziarnie pszenicy i ryżu. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010, 4, 539-544.
- [5] Głodek E., Ślącza J., Rudy M., Gil M.: Badania pozostałości pestycydów chloroorganicznych w nektarynkach i brzoskwiniach przeprowadzone na rynku podkarpackim w latach 2005-2008. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010, 4, 545-550.
- [6] Gnusowski B., Nowacka A., Rzeszutko U., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Szpyrka E., Rogozińska K., Rupa J., Machowska A., Słowik-Borowiec M., Kuźmenko A., Szala J.: Badania pozostałości środków ochrony roślin w paszach pochodzenia roślinnego w roku 2010. *Post. Ochr. Roślin*, 2012, 52 (1), 119-122.
- [7] Kucharski M., Domaradzki K.: Pozostałości herbicydów w wybranych roślinach uprawnych – badania z lat 2000-2008. *Fragm. Agron.*, 2009, 26 (4), 74-80.
- [8] Kwiatkowska M., Jarosiewicz P., Bukowska B.: Glifosat i jego preparaty – toksyczność, narażenie zawodowe i środowiskowe. *Medycyna Pracy*, 2013, 64 (5), 717-729.
- [9] Łozowicka B., Kaczyński P., Jankowska M., Rutkowska E., Hryńko I.: Pesticide residues in raspberries (*Rubus idaeus* L.) and dietary risk assessment. *Food Addit. Contam. Part B Surveill.*, 2012, 5 (3), 165-171.
- [10] Mazurkiewicz J., Czerniecki T.: Zawartość pozostałości pestycydów chloroorganicznych w wybranych mrożonych warzywach z rynku lubelskiego. *Acta Agrophysica*, 2011, 17 (1), 151-163.
- [11] Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. [on line]. Dostęp w Internecie [11.11.2015]: <http://www.minrol.gov.pl>
- [12] Mruczyk K.: Badania poziomu pozostałości pestycydów w roślinnych produktach spożywczych pochodzących z terenu województwa lubuskiego. *Nauka Przyr. Technol.*, 2012, 6 (2), 1-9.
- [13] Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski A., Przewoźniak M., Swoboda W., Rzeszutko U., Domańska I., Jurys J., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hryńko I., Szpyrka E., Rupa J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Szala J., Szponik M., Michel M.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2011). *Post. Ochr. Roślin*, 2012, 52 (4), 1106-1116.
- [14] Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska-Kulas A., Frąckowiak D., Wójcik A., Ziółkowski A., Przewoźniak M., Swoboda W., Rzeszutko U., Domańska I., Pszczolińska K., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hryńko I., Szpyrka E., Rupa J., Rogozińska K., Kurdziel A., Słowik-Borowiec M., Szala J., Szponik M.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2012). *Prog. Plant Prot.*, 2014, 54 (2), 219-230.
- [15] Nowacka A., Gnusowski B., Walorczyk S., Drożdżyński D., Raczkowski M., Hołodyńska A., Frąckowiak D., Ziółkowski A., Przewoźniak M., Rzeszutko U., Domańska I., Pszczolińska K., Łozowicka B., Kaczyński P., Rutkowska E., Jankowska M., Hryńko I., Szpyrka E., Rupa J., Matyaszek A., Kurdziel A., Podbielska M., Słowik-Borowiec M., Szponik M.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych (rok 2013). *Prog. Plant Prot.*, 2015, 55 (4), 423-439.
- [16] Piotrowski J.K.: Podstawy toksykologii. WNT, Warszawa 2006, ss. 319-355.
- [17] PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [18] PN-EN 12396-2:2002. Żywność o niskiej zawartości tłuszczu. Oznaczanie pozostałości ditiokarbaminianów i disiarczku tiuramu. Część II: Metoda z wykorzystaniem chromatografii gazowej.
- [19] PN-EN 15662:2008. Żywność pochodzenia roślinnego. Oznaczanie pozostałości pestycydów metodą GC-MS i/lub LC-MS(MS) po uprzedniej ekstrakcji i rozdziale acetonitrylem oraz oczyszczaniu

- metodą dyspersyjnej SPE. Metoda QuEChERS. z wykorzystaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mass – Technika GC/MS – MS przy użyciu GC/MS – MS – B.
- [20] PN-EN 15662:2008. Żywność pochodzenia roślinnego. Oznaczanie pozostałości pestycydów metodą GC-MS i/lub LC-MS(/MS) po uprzedniej ekstrakcji i rozdziale acetonitrylem oraz oczyszczaniu metodą dyspersyjnej SPE. Metoda QuEChERS z wykorzystaniem chromatografii cieczowej ze spektrometrią mass – Technika LC – MS/MS przy użyciu LC – MS/MS – D.
- [21] Podbielska M., Szpyrka E., Matyaszek A., Kurdziel A., Rupa J., Słowik-Borowiec M.: Pozostałości ditiokarbaminianów w owocach, warzywach i ziołach z terenu południowo-wschodniej Polski w latach 2011-2013. *Prog. Plant Prot.*, 2014, 54 (3), 293-297.
- [22] Pszczolińska K., Rzeszutko U., Domańska I., Wlazło J., Rolnik J.: Wyniki badań pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych z terenów województw śląskiego i opolskiego w latach 2011-2012. *Post. Ochr. Roślin*, 2013, 53 (3), 582-585.
- [23] Rather I.A., Awasthi P., Mahajan V., Bedi Y.S., Vishwakarma R.A., Gandhi S.G.: Molecular cloning and functional characterization of an antifungal PR-5 protein from *Ocimum basilicum*. *Gene*, 2015, 558 (1), 143-151.
- [24] Rozporządzenie (WE) Nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG. *Dz.U. L 70 z 16.3.2005*.
- [25] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. w sprawie pobierania próbek żywności w celu oznaczania poziomów pozostałości pestycydów. *Dz.U. 2007 nr 207 poz. 1502*.
- [26] Rozporządzenie Komisji (UE) NR 600/2010 z dnia 8 lipca 2010 r. zmieniające załącznik I do rozporządzenia (WE) nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do dodania i zmiany przykładów powiązanych odmian lub innych produktów, do których stosuje się te same NDP. *Dz. U. UE. L 174/18*.
- [27] Rzeszutek J., Popok S., Matysiak M., Czajka M., Sawicki K., Kruszewski M., Kapka-Skrzypczak L.: Zmiany epigenetyczne spowodowane ekspozycją na pestycydy. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 2014, 95 (3), 561-567.
- [28] Szpyrka E., Kurdziel A., Matyaszek A., Podbielska A., Rupa J., Słowik-Borowiec M.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych z terenu południowo-wschodniej Polski (rok 2012). *Post. Ochr. Roślin*, 2013, 53 (2), 402-406.
- [29] Szpyrka E., Kurdziel A., Matyaszek A., Podbielska M., Rupa J., Słowik-Borowiec M.: Pozostałości środków ochrony roślin w płodach rolnych z terenu południowo-wschodniej Polski (rok 2013). *Prog. Plant Prot.*, 2014, 54 (3), 283-287.
- [30] Szpyrka E.: Assessment of consumer exposure related to improper use of pesticides in the region of southeastern Poland. *Environ. Monit. Assess.*, 2015, 187 (1), 4140-4148.
- [31] Telo G.M., Senseman S.A., Marchesan E., Camargo E.R., Jones T., McCauley G.: Residues of thiamethoxam and chlorantraniliprole in rice grain. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63 (8), 2119-2126.
- [32] Wanwimolruk S., Kanchanamayoon O., Phopin K., Prachayasittikul V.: Food safety in Thailand 1: It is safe to eat watermelon and durian in Thailand. *Environ. Health Prev. Med.*, 2015, 20 (3), 204-215.
- [33] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. w sprawie sposobu pobierania próbek żywności w celu oznaczania poziomów pozostałości pestycydów oraz procedury stosowane przy pobieraniu próbek. Załącznik nr 1. *Dz. U. 2007 r. Nr 207, poz. 1502*.
- [34] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 października 2007 r. (poz. 1502) w sprawie kryteriów dla metod analitycznych, sposób podawania i interpretacji wyników analiz oraz sposoby transportu

i przechowywania próbek przed przystąpieniem do analizy. Załącznik nr 2. Dz. U. 2007. Nr 207, poz. 1502.

PILOT STUDIES ON PESTICIDE RESIDUES IN SELECTED FRESH HERBS AND SEASONING VEGETABLES PURCHASED IN INTERNAL SUPERMARKETS

S u m m a r y

There is an increase in the consumer interest in seasoning dishes with fresh herbs, which are consumed not only for their flavour but, also, because of their health benefits. It was considered advisable to carry out a pilot assessment study on some selected fresh herbs and seasoning vegetables purchased in internal supermarkets by determining the range of quality of pesticide residues in terms of their acceptability and content with respect to the set values of MRLs (Maximum Residue Levels). Samples of basil, dill, parsley, chives, lemon balm, lovage, coriander, and mint were analyzed using chromatography in a laboratory in the Polish Centre for Accreditation. It was shown that 91.7 % of the samples contained residues of plant protection agents; furthermore, in two samples, the content of those residues was reported to exceed MRL (Maximum Residue Limit) and the use of pesticides was found to be incompatible with the legal regulations in force. This fact suggests the indispensability of consistent monitoring of pesticide residues in plant-based foods, particularly in fresh herbs and seasoning vegetables. In order to draw more detailed conclusions as well as to determine the correlation between the occurrence of a given pesticide and the species of fresh herb, and the place of purchasing it, it is essential to carry on further studies using a larger quantity of samples. It is particularly important to conduct this type of research studies in view of the consumer health safety. It seems, however, that the benefits resulting from consuming usual quantities of fresh herbs are more important than the risk posed by their contamination with pesticide residues (at the level as shown in the authors' own studies).

Key words: plant protection agents, fresh herbs, residues in food, pesticides 