

Chlorowane węglowodory w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego

KONSTANTY ROMANIUK, ANNA SPODNIIEWSKA*, BARBARA KUR**

Katedra Parazytologii i Chorób Inwazyjnych Wydziału Medycyny Weterynaryjnej UWM, ul. Oczapowskiego 13, 10-718 Olsztyn

*Katedra Toksykologii Weterynaryjnej i Środowiskowej Wydziału Medycyny Weterynaryjnej UWM, ul. Oczapowskiego 14, 10-718 Olsztyn

**Instytut Towaroznawstwa i Oceny Jakości Żywności Wydziału Nauki o Żywności UWM, Plac Cieszyński 1, 10-726 Olsztyn

Romaniuk K., Spodniewska A., Kur B.

Chlorinated hydrocarbons in honey from the Warmia and Mazury voivodship

Summary

Investigations of HCH and DDT content were carried out on honey received from beekeepers from 45 randomly selected districts of the Warmia and Mazury voivodship. Samples originated mostly from northern and central parts of the voivodship. HCH was found in honey from all districts, while DDT and products of its degradation were detected only in 31. HCH content in honey was vestigial. For instance, in honey from 31 districts HCH concentration amounted to 0.0001 – 0.0020 µg/g of lipid matter (l. m.); in 9 it was 0.0022 – 0.0030 µg/g l. m. and 0.0034 – 0.050 µg/g l. m. in five districts. The greatest content of HCH was found in honey from Braniewo (0.0050 µg/g l.m.) and Korsze (0.0043 µg/g l. m.) districts, and the least in districts situated in the south of the voivodship and in the Great Lakes region. The total amount of DDT in the examined honey was also very low. DDT was not found in 14 districts and in the others its content ranged from 0.0001 to 0.0068 µg/g l.m. The greatest amount of DDT and products of its degradation was noted in honey from Olecko (0.0068 µg/g l.m.), Budry (0.0060 µg/g l.m.), Braniewo (0.0044 µg/g l.m.) and Jonkowo (0.0034 µg/g l.m.) districts. Low HCH and DDT content in honey from the Warmia and Mazury voivodship testifies to insignificant concentrations of these pesticides in the environment. Therefore honey from Warmia and Mazury is a safe product for human consumption.

Key words: honey, HCH, DDT, Warmia and Mazury voivodship

Spośród wcześniej stosowanych pestycydów w ochronie roślin i weterynarii najczęściej były chlorowane węglowodory, głównie HCH i DDT. Związki te, w Polsce i większości krajów świata, od kilkunastu lat nie są używane do zwalczania szkodników upraw i pasożytów zwierząt. Mimo zaprzestania stosowania tych związków nadal wykrywa się ich pozostałości w glebie, roślinach, tkankach zwierząt (3, 6), mleku (5, 9) i produktach pasiecznych (7, 8, 10). Smoczyński i wsp. (9) podają, że tylko w ART w Olsztynie, w okresie od 1968 do 1995 r. poddano analizie ponad 21 tysięcy próbek produktów spożywczych, z czego 5600 stanowiło mleko surowe i mleko w proszku, a pozostałe – różne produkty mleczarskie. Stwierdzono, że zawartość sumy DDT w mleku krowim w latach 70. wahała się w granicach 0,4-0,8 mg/kg. Spadek nastąpił dopiero po 1995 r. W latach 1979-1986 poddano analizie mleko kobyce pobrane od położnic w 4. dniu po porodzie. W 1986 r. zawartość sumy DDT w tłuszczu tego mleka wynosiła 2 mg/kg i chociaż była 10-krotnie niższa od wyników uzyskanych w 1976 r., nadal przekraczała granice dopuszczalnego dziennego spożycia ustalonego przez WHO. Według Niewiadowskiej (4) na przestrzeni 27 lat w tkankach świń nastą-

pił 25-krotny spadek poziomu sumy DDT, a w tkankach była i mleku krowim – 10-krotny. Najwyższe ilości DDT (2,2-2,5 mg/kg) występują nadal w tkance tłuszczowej człowieka. Pietrzak-Fiećko i wsp. (5) wykazali, że mleko ludzkie, krowie i kłaczy zawiera pozostałości HCH oraz DDT i jego metabolity. W tłuszczu mleka kobycego znajdują się kilkakrotnie wyższe poziomy HCH i kilkunastokrotnie wyższe poziomy sumy DDT w porównaniu z mlekiem zwierząt. Zawartość chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mleka kobycego i zwierzęcego w porównaniu z wynikami z lat 70. jest kilka lub kilkanaście razy niższa.

Badania Romaniuka i wsp. (7, 8) oraz Witkiewicza i wsp. (10) wykonane na pszczołach, czerwiu pszczołim i trutowym oraz roślinach entomofilnych, wykazały obecność chlorowanych węglowodorów w badanym materiale. Stwierdzono m.in., że w Puszczy Pińskiej, gdzie brakuje gospodarstw wielkotowarowych i dużych upraw przemysłowych roślin entomofilnych, zarówno u pszczoł, jak i czerwia występuje HCH i DDE – główny metabolit DDT. Zawartość tych pestycydów nie była jednakowa. Zależała od roku badań, rasy pszczoł i położenia pasieki. Wykazano, że u pszczoł i czerwia jest niewielka zawartość chloro-

Tab. 1. Pozostałości HCH i DDT oraz produktów jego rozpadu w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego

Gmina	Zawartość chlorowanych węglowodorów w µg/g substancji lipidowej				
	HCH	DDE	DDD	DDT	Suma DDT
Olsztynek	0,0001	0	0	0	0
Dobre Miasto	0,0003	0,0006	0	0,0011	0,0017
Olsztyn Miasto	0,0003	0,0004	0	0,0007	0,0011
Piecki	0,0006	0	0	0	0
Srokowo	0,0007	0,0014	0	0	0,0014
Gietrzwałd	0,0008	0,0019	0	0	0,0019
Lubomino	0,0008	0,0001	0	0	0,0001
Mikołajki	0,0008	0,0009	0	0	0,0009
Olsztyn gmina	0,0008	0,0025	0	0	0,0025
Lubawa	0,0009	0,0018	0	0,0001	0,0019
Węgorzewo	0,0009	0,0001	0	0	0,0001
Pisz	0,0010	0,0019	0	0	0,0019
Reszel	0,0010	0,0028	0	0,0001	0,0029
Ruciane Nida	0,0010	0,0014	0	0,0001	0,0015
Biskupiec	0,0011	0,0019	0	0	0,0019
Młynary	0,0011	0	0	0	0
Barciany	0,0012	0,0001	0	0	0,0001
Jeżorzany	0,0012	0	0	0	0
Jonkowo	0,0012	0,0034	0	0	0,0034
Mragowo	0,0012	0,0018	0	0	0,0018
Sępólno	0,0012	0,0021	0	0	0,0021
Stawiguda	0,0012	0,0019	0	0	0,0019
Świątki	0,0015	0	0	0	0
Pieniężno	0,0016	0,0018	0	0	0,0018
Purda	0,0016	0	0	0	0
Górowo Iłowieckie	0,0017	0,0001	0	0	0,0001
Kętrzyn	0,0017	0	0	0	0
Bisztynek	0,0018	0	0	0	0
Orneta	0,0018	0,0001	0	0	0,0001
Susz	0,0020	0,0001	0	0	0,0001
Wydminy	0,0020	0,0013	0	0	0,0013
Budry	0,0022	0,0060	0	0	0,0060
Kisielice	0,0022	0	0	0	0
Olecko	0,0024	0,0028	0	0,0044	0,0068
Pasłęk	0,0024	0,0010	0	0	0,0010
Giżycko	0,0026	0,0021	0	0	0,0021
Lidzbark Warm.	0,0028	0	0	0	0
Nowe Miasto Lub.	0,0028	0,0018	0	0,0001	0,0019
Hawa	0,0030	0,0003	0	0,0001	0,0004
Zalewo	0,0030	0	0	0	0
Ryn	0,0034	0	0	0	0
Małyty	0,0037	0,0001	0	0	0,0001
Miłomłyn	0,0040	0	0	0	0
Korsze	0,0043	0	0	0	0
Braniewo	0,0050	0,0044	0	0	0,0044

wanych węglowodorów, większa występuje w pyłku, a największa w pierzdze. Śladowe ilości chlorowanych węglowodorów wykryto w miodzie.

Celem badań było określenie HCH i DDT w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego, uznawanego często za „zielone płuca Polski”.

Material i metody

Badania przeprowadzono w 2002 r. na miodzie wielokwiatowym pochodzącym z losowo wybranych pasiek ze 102 gmin województwa warmińsko-mazurskiego. Próbkę miodu badano na zawartość HCH i DDT metodą Amarowicza i wsp. (1). Rozdziału wyekstrahowanych związków dokonano metodą chromatografii gazowej wg ogólnie przyjętych zasad dla tego typu oznaczeń.

Objęte badaniami gminy znajdowały się głównie na północy województwa, 10 gmin położonych było na zachodzie, 5 wokół Olsztyna i kilka w rejonie Wielkich Jezior, a jedna na wschodzie (Olecko). Większość gmin to rejony byłego województwa olsztyńskiego, gdzie do 1989 r. prowadzono intensywną uprawę roślin entomofilnych, przede wszystkim rzepaku ozimego. Na uprawy te stosowano znacznie większe ilości pestycydów niż w gminach położonych na południu i południowym zachodzie województwa. Należy dodać, że w rejonie Puszczy Piskiej stosowano jeszcze do połowy lat osiemdziesiątych chlorowane węglowodory przeciwko inwazji mniszki brudnicy.

Wyniki i omówienie

Badania pozostałości HCH wykazały, że występują one we wszystkich 45 próbkach miodu (tab. 1), natomiast DDT wykryto w miodzie z 31 gmin (tab. 2).

Zawartość chlorowanych węglowodorów w miodzie była śladowa, np.: w przypadku HCH w miodzie z 31 gmin znajdowało się 0,0001-0,002 µg/g substancji lipidowej, w 9 gminach 0,0021-0,003 µg/g s. l. i w 5 gminach 0,0031-0,005 µg/g s. l. Najwyższą zawartość HCH wykryto w miodzie z gminy Braniewo i Korsze, a najniższą w pasiekach położonych w gminach na południu województwa i w rejonie Wielkich Jezior (ryc. 1). W badanych próbkach miodu, DDT i produkty jego rozpadu występowały także w bardzo małych ilościach. W 14

gminach DDT i DDE w ogóle nie stwierdzono. W miodzie z 31 pozostałych gmin DDT i jego produkty rozpadu występowały w ilości 0,0001-0,0068 µg/g s. l. Największą zawartość DDT i produktów jego rozpadu stwierdzono w miodzie z gminy Olecko, Budry, Braniewo i Jonkowo (ryc. 2).

Niska zawartość HCH oraz DDT w miodzie świadczy o małej ich koncentracji w środowisku i zmniejszającej się ich emisji do środowiska z ościennych krajów, a nawet kontynentów, gdzie nadal stosuje się je w ochronie roślin i zwalczaniu moskitów (Azja, Afryka).

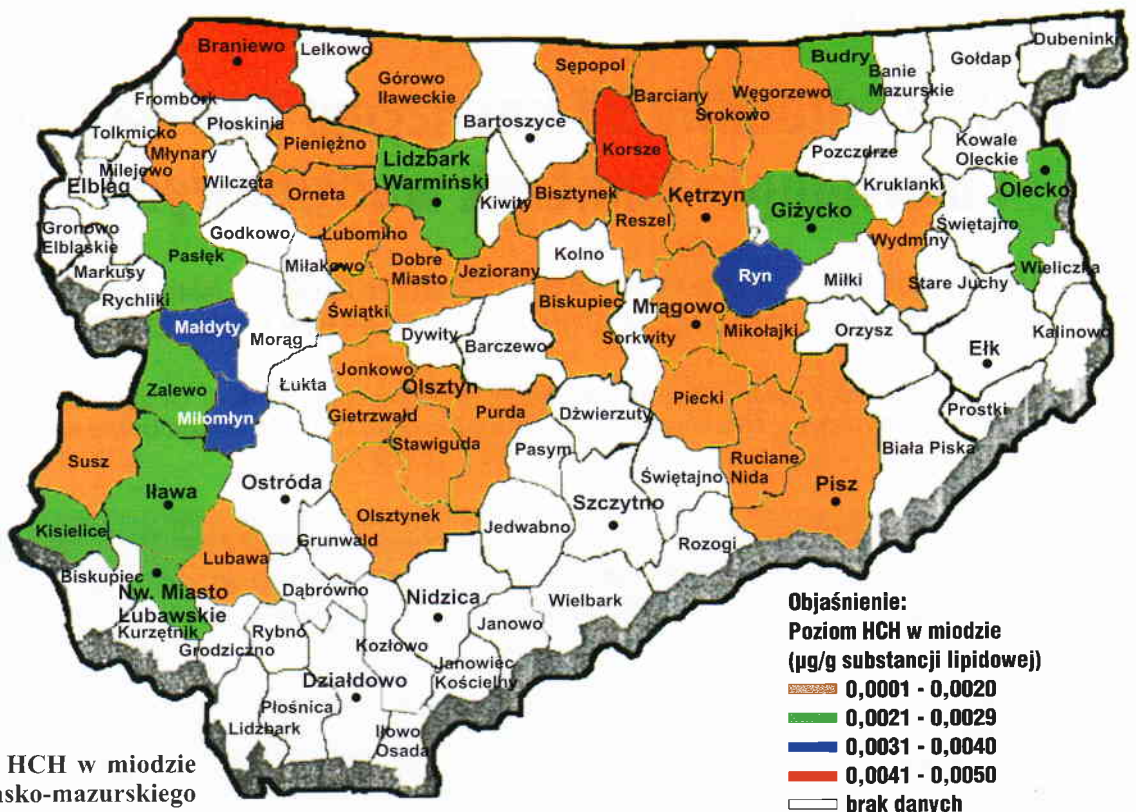
Stwierdzone w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego pozostałości HCH i DDT nie stanowią zagrożenia dla ludzi. Dopuszczalne dzienne pobranie pestycydów przez człowieka wynosi: dla HCH od 0 do 0,008 mg/kg masy ciała na dobę, a dla sumy DDT od 0 do 0,02 mg/kg masy ciała na dobę. Najwyższe dopuszczalne normy pozostałości pestycydów w żywności reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 20 kwietnia 1997 r. (Dziennik Ustaw 43, poz. 273). Przyjmując, że statystyczny mieszkaniec Polski zjada rocznie około 2 kg miodu, co daje ponad 5 g dziennie, to przy stwierdzonej zawartości chlorowanych węglowodórów miód z Warmii i Mazur nie stanowi zagrożenia dla człowieka. Należy go traktować jako bezpieczny produkt spożywczy dla ludzi i mieć nadzieję, że z każdym rokiem ilość HCH i DDT będzie się w nim zmniejszać.

Piśmiennictwo

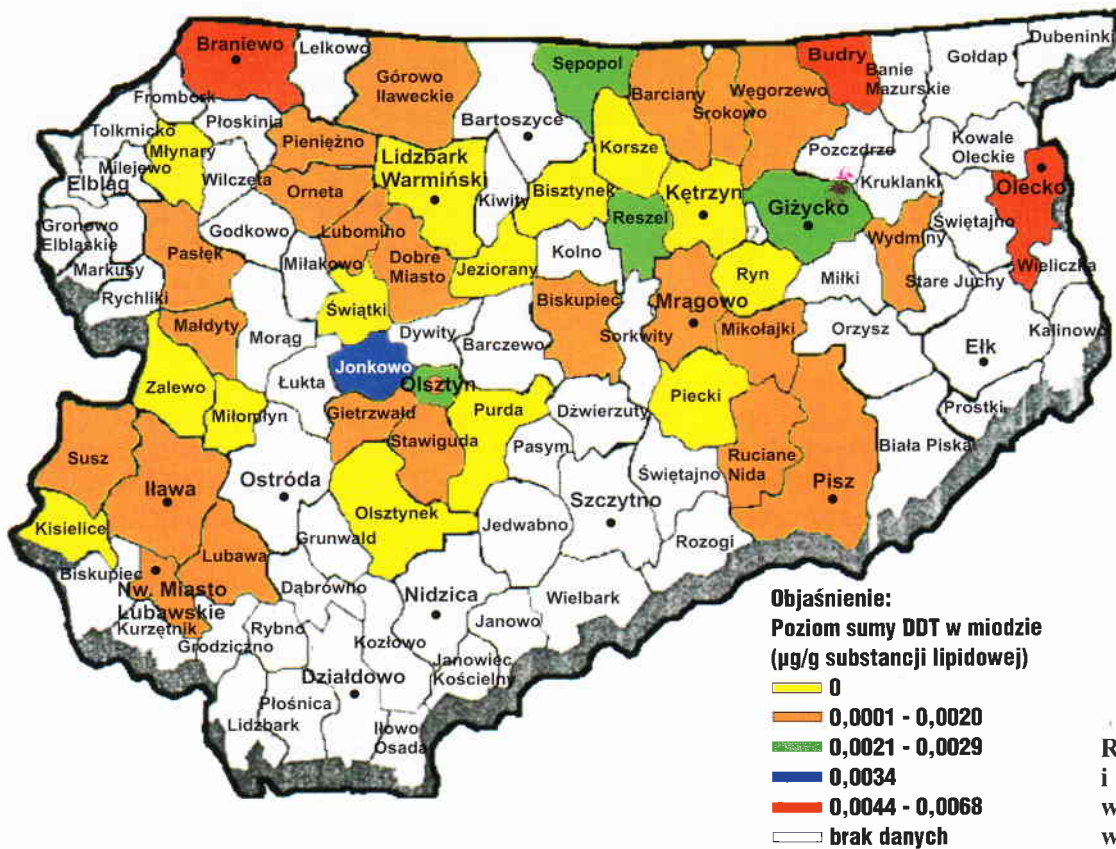
1. Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z.: Szybka, metoda wyodrębniania chlorowanych węglowodórów z tłuszczu. Roczniki PZH, 1986, 37, 542-545.
2. Dziennik Ustaw – Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin. Dz. U. Nr 43 z 30 kwietnia 1997 r., poz. 273.
3. Juszkiewicz P. T., Niewiadowska A.: Pozostałości pestycydów i polichlorowanych dwufenyli w tkance zwierząt, mleku, jajach i środowisku w świetle 15-letnich badań. Medycyna Wet. 1984, 40, 323-327.
4. Niewiadowska A.: Monitoring pozostałości DDT w żywności zwierzęcego pochodzenia. Mat. Konf. „DDT – obecny stan wiedzy”, Olsztyn 18.12.1996, s. 17-24.
5. Pietrzak-Fiecko R., Tomczyński R., Smoczyński S.: Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w mleku ludzkim i zwierzęcym. Medycyna Wet. 2000, 56, 715-717.
6. Prost E.: Pozostałości chemiczne i biologiczne w tkankach zwierzęcych. Medycyna Wet. 1982, 38, 5-11.

Tab. 2. Pozostałości DDT i produktów jego rozpadu oraz HCH w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego

Gmina	Zawartość chlorowanych węglowodórów w µg/g substancji lipidowej				
	Suma DDT	DDE	DDD	DDT	HCH
Olsztynek	0	0	0	0	0,0001
Piecki	0	0	0	0	0,0006
Młynary	0	0	0	0	0,0011
Jeziorany	0	0	0	0	0,0012
Światki	0	0	0	0	0,0015
Purda	0	0	0	0	0,0016
Kętrzyn	0	0	0	0	0,0017
Bisztynek	0	0	0	0	0,0018
Kisielice	0	0	0	0	0,0022
Lidzbark Warm.	0	0	0	0	0,0028
Zalewo	0	0	0	0	0,0030
Ryn	0	0	0	0	0,0034
Miłomłyn	0	0	0	0	0,0040
Korsze	0	0	0	0	0,0043
Lubomino	0,0001	0,0001	0	0	0,0008
Węgorzewo	0,0001	0,0001	0	0	0,0009
Barciany	0,0001	0,0001	0	0	0,0012
Górowo Iłowieckie	0,0001	0,0001	0	0	0,0017
Orneta	0,0001	0,0001	0	0	0,0018
Susz	0,0001	0,0001	0	0	0,0020
Pastęk	0,0001	0,0001	0	0	0,0024
Małdyty	0,0001	0,0001	0	0	0,0037
Ława	0,0004	0,0003	0	0,0001	0,0030
Mikołajki	0,0009	0,0009	0	0	0,0008
Olsztyn Miasto	0,0011	0,0004	0	0,0007	0,0003
Wydminy	0,0013	0,0013	0	0	0,0020
Srokowo	0,0014	0,0014	0	0	0,0007
Ruciane Nida	0,0015	0,0014	0	0,0001	0,0010
Dobre Miasto	0,0017	0,0006	0	0,0011	0,0003
Mrażowo	0,0018	0,0018	0	0	0,0012
Pieniężno	0,0018	0,0018	0	0	0,0016
Gietrzwałd	0,0019	0,0019	0	0	0,0008
Lubawa	0,0019	0,0018	0	0,0001	0,0009
Pisz	0,0019	0,0019	0	0	0,0010
Biskupiec	0,0019	0,0019	0	0	0,0011
Stawiguda	0,0019	0,0019	0	0	0,0012
Nowe Miasto Lub.	0,0019	0,0018	0	0,0001	0,0028
Sępólno	0,0021	0,0021	0	0	0,0012
Giżycko	0,0021	0,0021	0	0	0,0026
Olsztyn gmina	0,0025	0,0025	0	0	0,0008
Reszel	0,0029	0,0028	0	0,0001	0,0010
Jonkowo	0,0034	0,0034	0	0	0,0012
Braniewo	0,0044	0,0044	0	0	0,0050
Budry	0,0060	0,0060	0	0	0,0022
Olecko	0,0068	0,0028	0	0,0044	0,0024



Ryc. 1. Występowanie HCH w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego



Ryc. 2. Występowanie DDT i produktów jego rozpadu w miodzie z województwa warmińsko-mazurskiego

7. Romaniuk K., Spodniewska A.: Miód i produkty pszczele jako wskaźniki skażenia środowiska naturalnego, Mat. Konf. Naukowo-Promocyjnej „Lepsza żywność”, Olsztyn-Kortowo 21-23.06.1996, s. 33-40.
8. Romaniuk K., Spodniewska A., Romaniuk B.: Zawartość chlorowanych węglowodorów w organizmie pszczół, miodzie i pierzdie. Biul. Nauk. UWM, 2001, 13, 103-106.
9. Smoczyński S., Skibniewska K., Górzyska B., Osmólski M.: DDT w żywności w świetle badań Zakładu Higieny Żywności i Żywienia AR-T w Olsztynie. Mat. Konf. „DDT – obecny stan wiedzy”, Olsztyn 18.12.1996, s. 25-43.

10. Witkiewicz W., Romaniuk K., Witkiewicz A.: Chlorowane węglowodory w roślinach entomofilnych i produktach pszczelich. Medycyna Wet. 2000, 58, 782-784.
11. Żebrowska-Rasz H.: Zanieczyszczenia chemiczne w tkankach zwierząt i żywności pochodzenia zwierzęcego. Przegl. Hod. 1992, 61, 1-5.

Adres autora: prof. dr hab. Konstanty Romaniuk, ul. Słoneczna 42, 10-710 Olsztyn