

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i pozostałości środków ochrony roślin w sokach brzoźowych z terenu rolniczego

Polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticide residues in birch tree sap from an agricultural area

Maciej Bilek^{1 (a, b, d)}, Anna Sadowska-Rociek^{2 (c, d)}, Kinga Stawarczyk^{3 (a, d)},
Michał Stawarczyk^{4 (d)}, Ewa Cieślak^{2 (a, d)}

¹ Katedra Inżynierii Produkcji Rolno-Spożywczej, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski; kierownik Katedry: prof. dr hab. inż. S. Sosnowski

² Małopolskie Centrum Monitoringu Żywności, Katedra Technologii Gastronomicznej i Konsumpcji, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie; kierownik Katedry: prof. dr hab. inż. E. Cieślak

³ Zakład Botaniki, Pozawydziałowy Zamiejscowy Instytut Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych, Uniwersytet Rzeszowski; kierownik Zakładu: dr hab. Ł. Łuczaj

⁴ Zakład Ekotoksykologii, Pozawydziałowy Zamiejscowy Instytut Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych, Uniwersytet Rzeszowski; kierownik Zakładu: dr hab. S. Sadło

(a) koncepcja

(b) zebranie materiału do badań

(c) badania laboratoryjne

(d) opracowanie tekstu i piśmiennictwa

STRESZCZENIE

Wstęp. Drzewne pobierane są wczesną wiosną, zarówno przez indywidualnych konsumentów do bezpośredniego spożycia, jak również jako surowiec do produkcji napojów dla przemysłu spożywczego. W Polsce najpopularniejszym sokiem drzewnym na przestrzeni wieków był i nadal pozostaje sok brzoźowy, będący źródłem wielu składników odżywczych. W związku z rozwojem cywilizacji, pogarszającym stan środowiska naturalnego, istnieje coraz większe ryzyko skażenia soków drzewnych przez substancje szkodliwe. Celem niniejszej pracy było oznaczenie zawartości 13 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz pozostałości 40 środków ochrony roślin w sokach drzewnych.

Materiał i metody. Sok brzoźowy pobrano z 20 osobników gatunku brzoza zwisła (*Betula pendula* Roth.), rosnących na terenie rolniczym w południowo-wschodniej Polsce. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz pozostałości środków ochrony roślin oznaczono z wykorzystaniem techniki GC/MS.

Wyniki. Analiza wykazała obecność śladowych ilości pięciu pestycydów, tzn. metiokarbu, propoksuru, karbarylu, parationu oraz 4,4'-DDD. W sokach brzoźowych odnotowano także zawartość lekkich, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tj. fluorenu, fenantrenu, pirenu, chryzenu, oraz w sokach pojedynczych osobników: antracenu, benzo[a]antracenu i acenaftylenu.

Wnioski. Biorąc pod uwagę obowiązujące normy, soki brzoźowe pochodzące z terenów rolniczych nie stwarzają ryzyka zdrowotnego pod względem zawartości pozostałości środków ochrony roślin oraz wielopierścieniowych

węglowodorów aromatycznych, należy jednak spodziewać się znacznego zagrożenia dla zdrowia konsumentów w przypadku pobierania soków brzoźowych z terenów o bardziej intensywnym stopniu antropopresji.

Słowa kluczowe: sok brzoźowy; wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA); pozostałości środków ochrony roślin

ABSTRACT

Introduction. Tree saps are tapped in early spring, both by individual consumers for direct consumption, and as a raw material for the production of beverages by the food industry. In Poland, for centuries and today, the most common has been birch tree sap - the source of nutrients. As a result of the developing civilization, which destroys natural environment, there is an increasing risk of contamination of tree saps by harmful substances. The objective of this work was to estimate the presence of 13 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and residues of 48 chemical plant protection products in spring saps.

Material and methods. Birch tree sap was tapped from 20 silver birch trees (*Betula pendula* Roth.) that grow in an agricultural area in the south-east part of Poland. The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons and residues of chemical plant protection products was examined using GC/MS technique.

Results. Birch sap analysis revealed trace amounts of methiocarb, propoxur, carbaryl, parathion and 4,4'-DDD

in the samples. So called light PAHs, that is, fluorene, phenanthrene, pyrene, chrysene, and in individual cases: anthracene, benzo[a]anthracene and acenaphthylene were also found in the sap.

Conclusions. Taking into account the standards, fresh birch saps tapped from trees growing in the agricultural

area do not pose any health risk for consumers, although serious health risk should be expected in the case of birch sap collected from areas of intense anthropopressure.

Key words: birch tree sap; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); pesticide residue

WSTĘP

Świeży sok brzoźowy – oskoła – to tradycyjny napój spożywany od wieków w Europie, Azji i Ameryce Północnej. Sok brzoźowy, po przefermentowaniu, w wielu krajach konsumowany jest w formie orzeźwiających napojów alkoholowych, produkuje się z niego także syrop brzoźowy. Wedle medycyny ludowej, sok brzoźowy pity na czczo ma właściwości moczopędne, sprawdza się w walce z chorobami nerek, żołądka i wątroby, w szkorbutcie, kamicy żółciowej, w stanach anemii i dermatozach [1]. Celowość wielu z tych zastosowań potwierdziły współczesne badania, prowadzone na zwierzętach i liniach komórkowych [2]. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych technik analitycznych zidentyfikowano szereg związków, mogących odpowiadać za właściwości prozdrowotne soku brzoźowego [2, 3].

W obecnie prowadzonych badaniach, dotyczących składu chemicznego soków brzoźowych, niewielu autorów zwraca uwagę na obecność substancji o szkodliwych dla ludzkiego organizmu właściwościach. Oprócz metali ciężkich [4] i anionów nieorganicznych [5] w sokach drzewnych należy spodziewać się obecności również innych związków. Celem niniejszych badań była analiza jakościowa i ilościowa próbek soków brzoźowych pod kątem zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych (WWA) i chemicznych środków ochrony roślin.

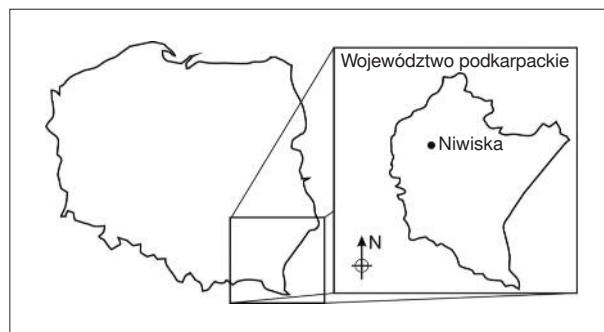
WWA adsorbowane są przez rośliny z zanieczyszczonego powietrza, gleby, czy też wód gruntowych, przez co mogą gromadzić się w różnych ich organach: liściach [6–8], korzeniach [8, 9], korze, w łyku, na poziomie miazgi oraz ksylemu w rocznych przyrostach pierścieniowych [10, 11]. Udowodniono, że WWA mogą przemieszczać się z korzeni do liści [12, 13], prawdopodobnie transportowane wraz z wiosennym sokiem drzewnym, stanowiąc równocześnie potencjalne zagrożenie dla konsumentów.

Chemiczne środki ochrony roślin również mogą stanowić zanieczyszczenie w sokach drzewnych [14]. Związki te są adsorbowane przez rośliny, nie tylko przez liście, ale także poprzez system korzeniowy, wchłanianie z gleby, czy też z wód podziemnych [15]. Udowodniono, że pestycydy przy nanoszeniu na glebę wokół systemu korzeniowego, czy też

na skutek spływu wraz z wodami powierzchniowymi, pobierane są przez korzenie i kolejno transportowane do nadziemnych części drzewa [16]. Może to stanowić niebezpieczeństwo dla konsumentów spożywających soki pozyskiwane z obszarów zanieczyszczonych.

MATERIAŁ I METODY

Próbki soków drzewnych pobierane były zimą 2014, w dniach 24–28 lutego, w południowo-wschodniej Polsce, w województwie Podkarpackim, w rolniczej gminie Niwiska, pozbawionej zakładów przemysłowych i uczęszczanych dróg, pokrytej w blisko połowie lasami i włączonej w całości w obszar chronionego krajobrazu (Ryc. 1). Pobieranie prowadzono w czasie występowania wyżu barycznego, przy bezchmurnym niebie i słabym wietrze. Podczas pobierania próbek nie występowały opady atmosferyczne, średnia temperatura wynosiła 10°C w ciągu dnia, a w nocy nie spadała poniżej –1°C.



Ryc. 1. Lokalizacja punktów poboru

Fig. 1. Sampling points location

Wytypowano do badań cztery grupy drzew z gatunku *Betula pendula*, liczące po pięć osobników, łącznie 20 drzew. Miejsca pobierania próbek dobrano ze względu na różny stopień antropopresji: czasowo wypasany nieużytek znajdujący się w odległości 50 metrów od pól uprawnych i 20 metrów od drogi gminnej (dalej nazywane: „Pastwisko”); teren, stanowiący około 50 m² wokół intensywnie funkcjonującego gospodarstwa rolnego, przez który przepływa niewielki ciek wodny zbierający ścieki

z gospodarstwa (dalej: „Gospodarstwo”); las – oddalony o ok. 1500 metrów od dróg i 400 metrów od zabudowań (dalej: „Las”) oraz obszar znajdujący się w odległości 10 metrów od pola uprawnego i 40 metrów od drogi gminnej (dalej: „Pole uprawne”).

Próbki soków, bezpośrednio po pobraniu, zamrażano w temperaturze -20°C , a następnie, po zebraniu całej partii, przetransportowano do Małopolskiego Centrum Monitoringu Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, gdzie były rozmrażane i poddawane analizom. Zawartość pozostałości środków ochrony roślin oraz wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych oznaczono wykorzystując metodę QuEChERS oraz technikę chromatografii gazowej wykorzystując chromatograf gazowy Varian 4000 MS sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS). Próbki przygotowywano i oznaczano zgodnie z metodą opisaną przez Sadowską-Rociek i wsp. 2013 (Tab. I) [17]. Analizę jakościową i ilościową wykonano w trybie monitorowania wybranych jonów (tryb SIS, *Selected Ion Storage*), w zakresie 45–500 m/z.

WYNIKI

Na każdym stanowisku, podczas przeprowadzonej analizy soków drzewnych, spośród czterdziestu oznaczanych pozostałości chemicznych środków ochrony roślin (Tab. I, Ryc. 2), stwierdzono obecność pięciu pestycydów, tj. metiokarbu, propoksuru, karbarylu, parationu i 4,4'-DDD, w ilościach poniżej granicy oznaczoności tych związków zastosowanej metody analitycznej (Tab. II).

W wyniku analiz soków drzewnych pod kątem występowania wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych, spośród trzynastu badanych (Tab. I), nie odnotowano występowania ciężkich WWA, liczących pięć i więcej skondensowanych pierścieni. Wykazano natomiast występowanie lekkich WWA (Ryc. 3). Fenantren, fluoren, piren, chryzen wykryto prawie we wszystkich badanych próbkach. Ponadto w niektórych próbkach stwierdzono obecność acenaftyleny, antracenu i benzo(a)antracenu – głównie w próbkach ze stanowiska „Pastwisko”. Najwyższe stężenia odnotowano dla fenantrenu i fluorenu, wynoszące odpowiednio $3,09\ \mu\text{g L}^{-1}$ dla soku brzoźowego pobranego ze stanowiska „Las” (drzewo D1) i $0,85\ \mu\text{g L}^{-1}$ w soku drzewa D1, rosnącego na pastwisku. Pozostałych związków nie zidentyfikowano w żadnej z badanych próbek. Wyniki przeprowadzonych badań zawartości WWA w sokach drzewnych zaprezentowano w tabeli III.

DYSKUSJA

Tradycyjne pobieranie i wykorzystywanie soków drzewnych z brzoź jest praktykowane przez wielu mieszkańców południowej i wschodniej Polski. Wyniki analiz soków brzoźowych wskazują jednak na możliwość występowania groźnych dla ludzkiego zdrowia zanieczyszczeń, pomimo, że teren z którego pobierano próbki, charakteryzuje znaczny stopień zalesienia, niskie zaludnienie i brak przemysłu, czego potwierdzeniem jest objęcie całości terenu gminy Niwiska obszarem chronionego krajobrazu.

W badanych sokach drzewnych stwierdzono obecność czterech spośród czterdziestu oznaczanych chemicznych środków ochrony roślin i jednego trwałego ich metabolitu (Tab. III). Oznaczone w sokach metiokarb, karbaryl i propoksur są związkami biobójczymi. Po raz pierwszy wprowadzone zostały na rynek w latach sześćdziesiątych XX wieku. Należą do grupy karbaminianów, których działanie polega głównie na inhibicji acetylocholinoesterazy [18]. Wykryty w sokach brzoźowych metiokarb to substancja stosowana do walki z różnymi bezkręgowcami, jak również do odstraszenia ptaków w uprawach owoców [18]. Obecnie związek ten jest składnikiem środka stosowanego w formie płynu przeznaczanego do zaprawiania nasion, który służy m.in. do zabezpieczania zasiewów kukurydzy przed ptakami i przed wczesnym uszkodzeniem przez ploniarzkę zbożówkę [19]. W południowej Polsce natomiast, gdzie występuje plaga ślimaków nągich, w gospodarstwach domowych, jak i na małoobszarowych uprawach i w szklarniach, stosuje się na dużą skalę granulowane moluskocydy, zawierające metiokarb w formie przynęty gotowej do zastosowania [20, 21].

Obecność karbarylu, najbardziej toksycznego związku z grupy insektycydów karbaminowych, wykryto w ilościach śladowych w sokach na obszarze zabudowań oraz na terenie leśnym. Jego pozostałości wykryte w sokach drzew rosnących na obrzeżach gospodarstwa mogły pochodzić z powszechnie używanych przeciw pasożytniczych preparatów zootechniczno-weterynaryjnych, stosowanych dla ochrony żywego inwentarza [22]. Stąd też prawdopodobnie pozostałości tego pestycydu znalazły się w sokach drzew, które rosną nad ciekim wodnym odprowadzającym ścieki spod obory.

Wykryte w śladowych ilościach w sokach drzewnych substancje fosforoorganiczne, tj. paration i DDD – metabolit DDT – były i są nadal w wielu krajach poważnym problemem, ze względu na możliwość ich migracji w skali globalnej, przewlekłą toksyczność, trwałość i bioakumulację. Okres najin-

Tabela I. Wybrane parametry analizy chromatograficznej techniką GC-MS badanych związków chemicznych oraz granica oznaczalności i wykrywalności związków

Table I. Selected parameters of GC-MS analysis of examined compounds and their limit of detection (LOD) and quantification (LOQ)

Czas retencji	Związek chemiczny	Jon ilościowy [m/z]	Jon potwierdzający [m/z]	Granica wykrywalności	Granica oznaczalności
Pozostałości środków ochrony roślin			LOD (mg L ⁻¹) LOQ (mg L ⁻¹)		
7,562	Chlortoluron	132,1	132,1, 167,0, 77,1	0,002	0,006
8,502	Izoproturon	72,0	187,0, 189,0, 73,1	0,001	0,002
9,740	Metoksuron	168,0	168,0, 76,0, 170,0	0,001	0,002
11,119	Naftol	144,0	115,1, 144,1, 116,0	0,001	0,002
11,124	Oksamyl	115,1	115,1, 144,1, 116,0	0,001	0,002
11,348	Metiokarb	168,1	168,1, 153,1, 169,1	0,001	0,002
12,240	Propoksur	110,0	110,0, 81,1, 152,0	0,001	0,003
12,290	Demeton-S	88,0	88,0, 89,0, 60,0	0,001	0,002
13,349	Alfa-heksachlorocycloheksan	181,0	181,1, 183,0, 219,0	0,002	0,006
13,694	Karbofuran	164,1	164,1, 149,1, 131,1	0,001	0,002
13,836	Beta-heksachlorocycloheksan	183,0	181,1, 183,0, 219,0	0,001	0,002
13,870	Monolinuron	61,0	183,0, 181,0, 61,0	0,003	0,010
14,070	Lindan	183,0	181,1, 183,0, 219,0	0,001	0,002
14,280	Diazinon	179,2	137,1, 179,2, 97,0	0,001	0,002
14,530	Disulfoton	88,1	97,0, 88,1, 89,1	0,001	0,002
14,640	Delta- heksachlorocycloheksan	183,0	181,1, 183,0, 219,0	0,001	0,002
15,050	Metobromuron	61,2	61,1, 63,1, 172,0	0,007	0,021
15,540	Metyloparation	109,0	125,0, 109,0, 263,1	0,002	0,007
15,541	3-hydroksykarbofuran	137,0	125,0, 109,0, 263,1	0,002	0,006
15,680	Karbaryl	144,0	144,1, 115,1, 116,1	0,008	0,024
15,820	Heptachlor	236,9	272,1, 274,0, 237,0	0,003	0,010
16,341	Linuron	61,2	61,0, 160,0, 124,0	0,001	0,002
16,420	Malation	125,1	125,0, 173,0, 158,0	0,001	0,002
16,780	Aldryna	263,0	263,1, 66,1, 265,0	0,001	0,003
16,830	Paration	109,1	109,0, 125,0, 139,0	0,001	0,004
17,850	Epoksyd heptachloru	352,9	353,1, 81,0, 355,0	0,001	0,003
18,520	Gamma-chlordan	374,7	375,1, 373,2, 377,0	0,001	0,002
18,901	Alfa-chlordan	374,7	373,2, 375,0, 241,1	0,001	0,002
19,570	o,p'-DDE	246,1	246,2, 248,1, 318,2	0,001	0,002
19,750	Dieldryna	263,0	79,1, 81,0, 263,1	0,003	0,010
20,470	Endryna	243,0	245,2, 263,1, 243,2	0,001	0,002
20,850	Endosulfan	193,1	195,0, 193,1, 241,1	0,001	0,002
21,070	4,4'-DDD	165,2	235,2, 165,1, 237,1	0,001	0,003
21,100	Etion	97,0	231,1, 96,9, 235,1	0,001	0,002
21,430	Aldehyd endryny	243,0	245,1, 243,1, 67,1	0,003	0,009
22,460	Siarczan endosulfanu	236,9	272,0, 239,0, 229,1	0,002	0,007
22,720	4,4'-DDT	165,2	235,2, 237,1, 165,1	0,001	0,002
24,370	Keton endryny	67,1	317,1, 245,1, 67,1	0,003	0,010
25,030	Metoksychlor	227,0	227,2, 228,2, 165,1	0,001	0,002
26,180	Metyloazinfos	132,1	77,1, 132,0, 93,0	0,002	0,005

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne				LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
10,128	Acenaftylen	152,1	151,1, 151,3, 153,1	0,10	0,29
11,237	Fluoren	166,1	164,1, 165,1, 165,3	0,16	0,47
12,780	Fenantren	178,1	166,1, 178,2, 179,1	0,10	0,31
12,859	Antracen	178,1	165,1, 178,2, 179,1	0,11	0,32
15,059	Piren	202,1	200,1, 202,3, 203,1	0,09	0,26
17,005	Benzo[a]antracen	228,1	226,1, 228,3, 229,1	0,14	0,41
17,053	Chryzen	228,1	226,1, 228,3, 229,1	0,11	0,34
18,777	Benzo[b]fluoranten	252,1	250,1, 253,1, 253,3	0,17	0,50
18,830	Benzo[k]fluoranten	252,1	250,1, 250,4, 253,1	0,11	0,33
19,413	Benzo[a]piren	252,1	250,1, 250,3, 253,2	0,22	0,65
22,193	Indeno[c,d]piren	276,1	274,1, 277,1, 277,5	0,22	0,66
22,292	Dibenzo[a,h]antracen	278,2	276,0, 276,5, 279,1	0,40	1,20
22,981	Benzo[g,h,i]perylene	276,0	274,1, 276,4, 277,0	0,20	0,60
17,012	Chryzen d ₁₂ (IS)	240,1	240,2, 239,2, 241,2		
12,826	Antracen d ₁₀ (SS1)	188,0	188,1, 177,9, 189,2		
26,978	Mireks (SS ₂)	237,0	91,1, 75,1, 93,0		

IS – wzorzec wewnętrzny; SS – wzorce strzykawkowe

Tabela II. Średnie zawartości (\pm odchylenie standardowe, $n=3$) pestycydów w dwudziestu sokach brzoźowych (mg L^{-1})

Table II. Mean content (\pm standard deviation, $n=3$) of pesticides in twenty birch saps (mg L^{-1})

Stano- wisko	Osobnik	Metio- karb	Propo- ksur	Kar- baryl	Para- tion	4.4' DDD
„Pastwisko”	D1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D4	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.
	D5	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.	n.d.
„Gospodar- stwo”	D1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D2	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ.	n.d.
	D3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D4	<LOQ	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.
	D5	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
„Las”	D1	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
	D2	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ
	D4	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	<LOQ
	D5	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
„Pole uprawne”	D1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	D4	n.d.	n.d.	n.d.	<LOQ	n.d.
	D5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – nie wykryto; D1-5 – kolejne numery drzew z których pobrano próbki

intensywniejszego wykorzystywania tych związków przypadła na lata pięćdziesiąte XX wieku [23, 24]. Ich obecność w sokach drzewnych może być związana z zanieczyszczeniem gleb, na których prowadzono niegdyś intensywną ochronę upraw [25]. Potwierdzają to wywiady przeprowadzone z właścicielami terenu, zgodnie z którymi na stanowisku „Las”, gdzie wykryto pozostałości tychże pestycydów (Tab. II), prowadzono niegdyś wielkoobszarową uprawę ziemniaków.

Na podstawie zebranych danych, w oparciu o wyznaczone dla badanych związków wartości *Acceptable Daily Intake*, obliczono przyjmując granicę LOQ za dane liczbowe, iż hipotetyczna dawka soków, którą mogłaby spożywać osoba o wadze 70 kg każdego dnia bez skutków negatywnych dla zdrowia, wynosi w przypadku soków w których wykryto odpowiednio: metiokarb – 455, karbaryl – 105, propoksur – 1400, DDD – 700 i paration – 10,5 litra [26].

Za najbardziej szkodliwe spośród grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych uchodzą ciężkie WWA, jednak ich obecności nie odnotowano w badanych próbkach brzoźowych soków drzewnych. Wykazano natomiast występowanie lekkich WWA (Tab. III): fluorenu, fenantrenu, pirenu, chryzenu, a w pojedynczych przypadkach: antracenu, benzo[a]antracenu i acenaftyleny. Większość WWA oznaczanych w liściach i innych tkankach roślin to związki o niskiej masie cząsteczkowej (2–4 pierścienie) [27]. Występowanie lekkich WWA w ro-

Tabela III. Średnie zawartości (\pm odchylenie standardowe, $n=3$) WWA w dwudziestu sokach brzoźowych ($\mu\text{g L}^{-1}$)Table III. Mean content (\pm standard deviation, $n=3$) of PAHs in twenty birch saps ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Stano- wisko	Osobnik	Acenaftylen	Fluoren	Fenatren	Antracen	Piren	Benzo[a]an- tracen	Chryzen
„Pastwisko”	D1	<LOQ	0,85 \pm 0,02	1,70 \pm 0,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	D2	<LOQ	0,64 \pm 0,01	1,17 \pm 0,01	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D3	n.d.	<LOQ	1,10 \pm 0,01	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D4	n.d.	0,48 \pm 0,02	1,61 \pm 0,05	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
	D5	n.d.	<LOQ	0,88 \pm 0,02	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
„Gospodarstwo”	D1	<LOQ	0,69 \pm 0,01	1,93 \pm 0,04	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D2	n.d.	0,59 \pm 0,01	1,29 \pm 0,02	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
	D3	n.d.	0,66 \pm 0,02	1,85 \pm 0,02	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D4	n.d.	<LOQ	0,66 \pm 0,01	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D5	n.d.	0,73 \pm 0,02	2,55 \pm 0,04	<LOQ	n.d.	n.d.	<LOQ
„Las”	D1	n.d.	0,73 \pm 0,01	3,09 \pm 0,03	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D2	n.d.	<LOQ	2,41 \pm 0,06	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
	D3	n.d.	n.d.	1,39 \pm 0,06	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D4	n.d.	<LOQ	1,15 \pm 0,01	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
	D5	n.d.	n.d.	1,83 \pm 0,08	<LOQ	<LOQ	n.d.	<LOQ
„Pole uprawne”	D1	n.d.	<LOQ	1,97 \pm 0,02	n.d.	0,29 \pm 0,03	n.d.	<LOQ
	D2	n.d.	n.d.	1,61 \pm 0,01	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
	D3	n.d.	<LOQ	2,35 \pm 0,04	n.d.	<LOQ	n.d.	<LOQ
	D4	n.d.	<LOQ	1,59 \pm 0,06	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.
	D5	n.d.	<LOQ	1,93 \pm 0,03	n.d.	<LOQ	n.d.	n.d.

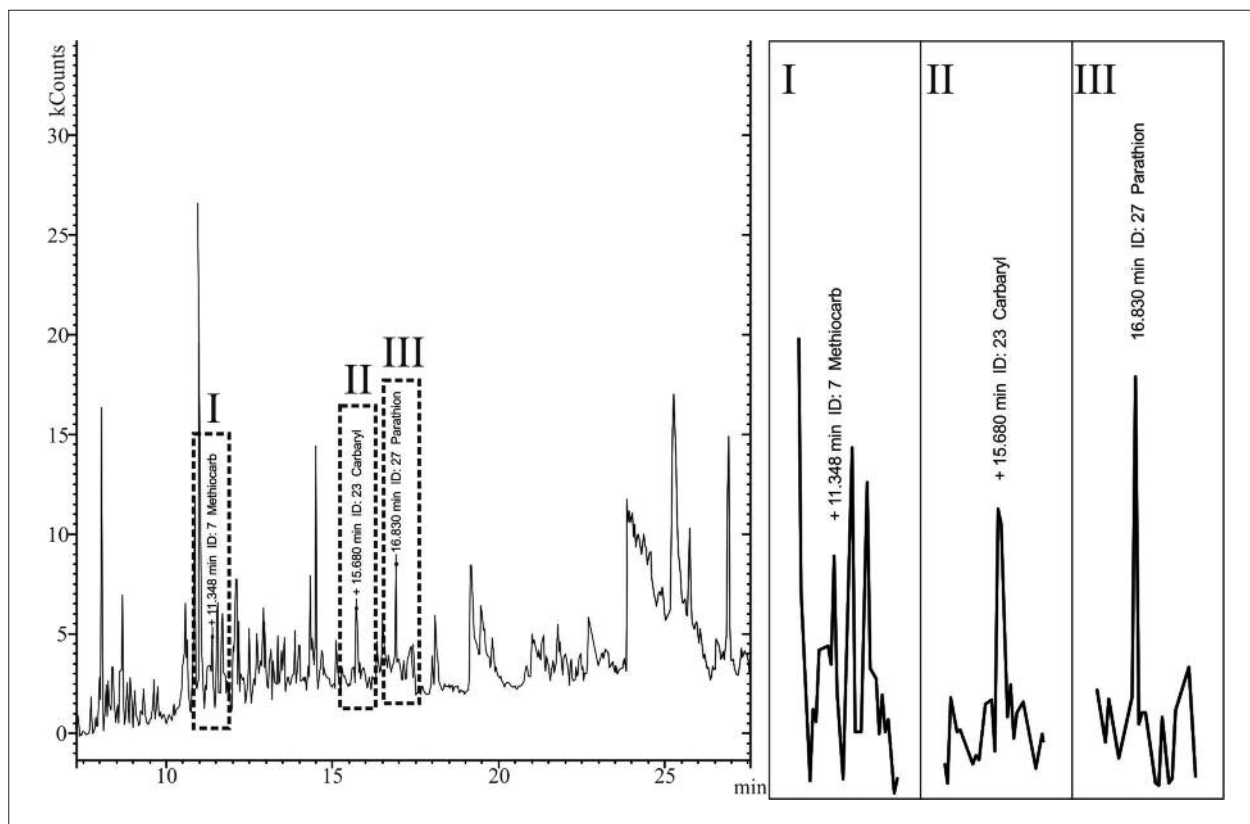
n.d. – nie wykryto; D 1-5 – kolejne numery drzew z których pobierano próbki

ślinach można tłumaczyć ich lepszą rozpuszczalnością w wodzie w porównaniu z ciężkimi WWA (5–6 pierścieni aromatycznych), które zwykle wiążą się z materią organiczną w glebie lub adsorbują się w osadach dennych [28, 29].

Jak wykazały badania, fluoren ma głównie tendencję do gromadzenia się w korzeniach roślin. Fenantren natomiast charakteryzuje się szybkim przemieszczaniem do nadziemnych części roślin [30]. Głównym źródłem tych WWA jest spalanie gazu ziemnego, węgla, oleju transportowego, czy też odpadów komunalnych [6–11]. Oznaczona niska zawartość (<LOQ) benzo[a]antracenu, chryzenu, antracenu i pirenu, może oznaczać, że wymienione WWA w badanych sokach drzewnych pochodzą z transportu atmosferycznego [29]. Mogły zatem dostać się do gleby z której zostały pobrane przez rykosferę np. z opadami atmosferycznymi, śniegiem, czy też deszczem. Jak podaje literatura, sektor niskiej emisji, np. z małych kotłowni, palenisk domowych i gospodarskich, jest najważniejszym źródłem zanieczyszczeń powietrza na obszarach wiejskich.

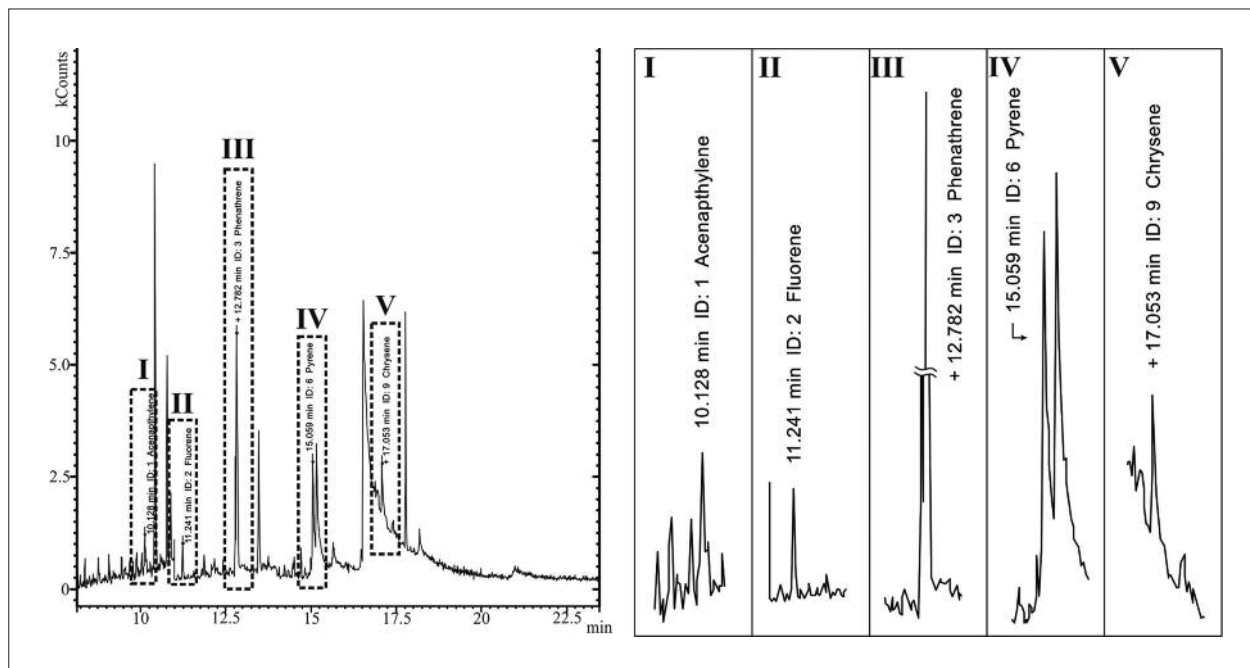
Tymczasem soki drzewne pobierane są wczesną wiosną, w czasie gdy gleba może być zanieczyszczona związkami pochodzącymi z niskiej emisji, nagromadzonymi podczas całego okresu grzewczego. Stąd też możliwość występowania dużej ilości WWA w badanych sokach drzewnych. Stanowi to problem środowiskowy, jak i społeczny, gdyż ocenia się, że pył pochodzący z niskiej emisji jest przeważnie bardziej toksyczny aniżeli pył pochodzący ze źródeł przemysłowych, co jest związane z niepełnym spalaniem, zachodzącym w stosunkowo niskich temperaturach, tj. ok. 500°C, oraz niską sprawnością pieców, co sprzyja zwiększonemu powstawaniu i uwalnianiu do środowiska m.in. WWA [31].

W obowiązującym akcie prawnym, tj. rozporządzeniu ministra środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. „W sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych” [32], w załączniku 9, dla grupy substancji priorytetowych „Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)” środowiskowe normy jakości dla flory



Ryc. 2. Chromatogram przedstawiający zawartość pozostałości środków ochrony roślin w sokach drzewnych brzoźowych (metiokarb, karbaryl, paration)

Fig. 2. Typical chromatogram of pesticide residues in birch tree sap (methiocarb, carbaryl, and parathion)



Ryc. 3. Chromatogram przedstawiający zawartość WWA w sokach drzewnych brzoźowych (acenaftylen, fluoren, fenantren, piren, chryzen)

Fig. 3. Typical chromatogram of PAHs in birch sap (acenaphtylen, fluorene, phenantrene, pyrene, and chrysene)

i fauny i odpowiadające im średnioroczne środowiskowe normy jakości (AA-EQS, *Annual Average Environmental Quality Standards*) w wodzie odnoszą się do stężenia benzo(a)pirenu i są oparte na jego toksyczności. Benzo(a)piren można uznać za wskaźnik dla innych wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych, dlatego do celów porównań ze środowiskowymi normami jakości dla flory i fauny lub odpowiadających im AA-EQS w wodzie wystarczy monitorować benzo(a)piren.

Badane związki z grupy WWA, z wyjątkiem acenaftylenu i fenantrenu, wykryte w sokach brzoźowych (Tab. III) należą do grupy szesnastu związków wyznaczonych w 1976 roku przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska do analizowania w środowisku [33]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) już w 1970 roku wprowadziła ustalenie, że sumaryczne stężenie WWA w wodzie nie powinno przekroczyć 200 ng L^{-1} . Tymczasem według otrzymanych wyników, soki pozyskane z drzew rosnących na obszarze gminy Niwiska stanowią pokaźny rezerwuar WWA, znacznie tę granicę przekraczający (Tab. III). Dodatkowo dwa spośród WWA oznaczonych w badanych sokach brzoźowych, tj. chryzen i benzo[a]antracen, znajdują się na liście piętnastu związków z grupy WWA, zakwalifikowanych przez *Scientific Committee on Food* Unii Europejskiej jako wykazujące działanie mutagenne i genotoksyczne w stosunku do komórek somatycznych u zwierząt doświadczalnych [34].

Spośród WWA wykrytych w sokach brzoźowych, antracen należy do tzw. niebezpiecznych substancji priorytetowych, określonych dla środowiska wodnego przez Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39 [35]. Z kolei przyjmując wartości graniczne dla WWA, określone przez obowiązujące w Polsce rozporządzenie „W sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia”, i wprowadzając porównanie soków brzoźowych i wody powierzchniowej wykorzystywanej do spożycia, soki brzoźowe pobrane na terenie miejscowości Niwiska należałoby zakwalifikować do kategorii A3, dla której suma WWA wynosić może $0,00002 \text{ mg L}^{-1}$. Dla kategorii tej wskazuje się na konieczność prowadzenia wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym, dezynfekcji (ozonowania, chlorowania końcowego) [36].

Biorąc pod uwagę coraz częstsze zastosowanie soków brzoźowych jako napojów samodzielnie pobieranych przez konsumentów, jak również wyko-

rzystanie ich do produkcji napojów funkcjonalnych, należy zaznaczyć, że Komisja Europejska w roku 2008 przyjęła, że najkorzystniejszymi wskaźnikami zanieczyszczenia żywności przez WWA są benzo[a]piren, benzo[a]antracen, benzo[b]fluoranten oraz chryzen, przy czym rozporządzenie nie przewiduje badania zawartości tych WWA w sokach drzewnych [37]. Stężenia czterech wymienionych WWA w badanych sokach drzewnych kształtowały się poniżej granicy oznaczalności/wykrywalności zastosowanej metody, zatem nie było możliwe oszacowanie bezpieczeństwa zdrowotnego tego surowca. Jednak wysoka zawartość lekkich WWA w badanym materiale wskazuje, że oznaczanie zawartości czterech WWA określonych przez rozporządzenie Komisji Europejskiej może prowadzić do błędnego mniemania o braku zanieczyszczenia przez tę grupę związków, szczególnie w przypadku surowców tak specyficznych, jak soki drzewne. Ze względu na coraz częstsze pozyskiwanie soków brzoźowych, powinny zatem zostać stworzone odrębne kryteria oceny stopnia zanieczyszczenia tych produktów i poziomów odniesienia pozwalających ocenić ich przydatność do spożycia. W tym powinno być uwzględnione również badanie cząsteczek lekkich wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych.

Otrzymane wyniki badań wskazują na zawartość substancji szkodliwych dla zdrowia ludzkiego w wiosennych sokach drzewnych. Obecność pozostałości chemicznych środków ochrony roślin nie powinna stanowić zagrożenia dla konsumentów. Jednak w przypadku takich wyników zawsze należy zwracać uwagę na fakt, iż nigdy nie ma pewności czy w przypadku wrażliwości osobniczych, czy też u dzieci lub osób starszych wykryte substancje nie wywołają ujemnych skutków zdrowotnych. Oznaczone natomiast wysokie stężenia lekkich WWA są niepokojące w kontekście zdrowia ludzkiego. Ponadto soki drzewne mogą stanowić kolejny, obok dotychczas wskazywanych [4, 38–40], wyznacznik stanu środowiska naturalnego, świadczący nie tylko o aktualnym nadmiernym, niekorzystnym wpływie na środowisko, wywieranym przez mieszkańców danego obszaru, ale odzwierciedlający równocześnie historię użytkowania danego terenu, np. rolniczego [41].

WNIOSKI

1. Soki drzewne brzoźowe mogą być skażone pozostałościami środków ochrony roślin oraz wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.

2. Obecność pięciu pestycydów oraz wysokie stężenia lekkich WWA wskazują, że soki brzoźowe, w zależności od miejsca pobierania próbek, mogą stanowić zagrożenie zdrowotne dla konsumentów, a drzewa z których pozyskuje się sok powinny być możliwie najbardziej oddalone od źródeł emisji WWA i zlokalizowane na terenach o znanej historii zagospodarowania rolniczego.

Źródło finansowania badań: DS-3707/15/KTGik

PIŚMIENNICTWO

- [1] Svanberg I., Söukand R., Łuczaj Ł. i wsp.: Uses of tree saps in northern and eastern parts of Europe. *Acta Soc Bot Pol* 2012; 81: 343-357.
- [2] Peev C., Dehelean C., Mogosanu C. i wsp.: Spring drugs of *Betula pendula* Roth.: Biologic and pharmacognostic evaluation. *Studia Univ VG – SSV* 2010; 20: 41-43.
- [3] Bilek M., Stawarczyk K., Gostkowski M. i wsp.: Mineral content of tree saps from subcarpathian region. *J Elem* 2016; 21: 669-679.
- [4] Ernst W.H.O., Nelissen H.J.M.: Bleeding sap and leaves of silver birch (*Betula pendula*) as bioindicators of metal contaminated soils. *Int J Environ Pollut* 2008; 33:160-172.
- [5] Bilek M., Stawarczyk K., Kuźniar P. i wsp.: Evaluation of inorganic anions content in the tree saps. *J Elem* 2016; 21: 1277-1288.
- [6] Prajapati S.K., Tripathi B.D.: Biomonitoring seasonal variation of urban air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using *Ficus benghalensis* leaves. *Environ Pollut* 2008; 151: 543-548.
- [7] Murakami M., Abe M., Kakumoto Y. i wsp.: Evaluation of ginkgo as a biomonitor of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos Environ* 2012; 54: 9-17.
- [8] Wang Z., Liu Z., Yang Y.: Distribution of PAHs in tissues of wetland plants and the surrounding sediments in the Chongming wetland, Shanghai, China. *Chemosphere* 2012; 89: 221-227.
- [9] Binet P., Portal J.M., Leyval C.: Dissipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biol Biochem* 2000; 32:2011-2017.
- [10] Yin H., Tan Q., Chen Y. i wsp.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution recorded in annual rings of ginkgo (*Ginkgo biloba* L.): Determination of PAHs by GC/MS after accelerated solvent extraction. *Microchem* 2011; J 97:138-143.
- [11] Kuang Y., Li Y., Li J. i wsp.: Temporal patterns and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in xylem of *Pinus kwangtungensis*. *Atmos Pollut Res* 2014; 5: 520-527.
- [12] Oleszczuk P., Baran S.: Polycyclic aromatic hydrocarbons content in shoots and leaves of willow (*Salix viminalis*) cultivated on the sewage sludge-amended soil. *Water Air Soil Pollut* 2005; 168:91-111.
- [13] Lin D., Zhu L., He W. i wsp.: Tea plant uptake and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and around air. *J Agric Food Chem* 2006; 54: 3658-3662.
- [14] Odukkathil G., Vasudevan N.Ł. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2013; 12: 421-444.
- [15] Tarcau D., Cucu-Man S., Boruvkova J. i wsp.: Organochlorine pesticides in soil, moss and tree-bark from North-Eastern Romania. *Sci Total Environ* 2013; 456-457: 317-324.
- [16] Sammarie A.I.A., Akela A.A.: Distribution of injected pesticides in date palm trees. *Agric Biol J N Am* 2011; 12: 1416-1426.
- [17] Sadowska-Rociek A., Surma M., Cieřlik E.: Application of QuEChERS method for simultaneous determination of pesticide residues and PAHs in fresh herbs. *Bull Environ Contam Toxicol* 2013; 4:508-513.
- [18] Chylkova M., Tomaskova M., Svancara, I. i wsp.: Determination of methiocarb pesticide using differential pulse voltammetry with a boron-doped diamond electrode. *Anal Method* 2015; 7:4671-4677.
- [19] Bereř P.K.: Usefulness of selected seed dressing insecticides for integrated maize (*Zea mays* L.) protection against fruit fly (*Oscinella frit* L.). *Acta Sci. Pol – Agricultura* 2011; 10: 15-23.
- [20] Piechowicz B., Grodzicki P., Piechowicz I. i wsp.: Beer as olfactory attractant in the fight against harmful slugs *Arion lusitanicus* Mabilie 1868. *Chem Didact Ecol Metrol* 2014; 19: 119-125.
- [21] Kozłowski J., Jaskulska M., Kozłowski R.J.: Possible methods of reducing damage to plants caused by *Arion vulgaris* using selected plant protection substances and plant extracts. *Prog Plant Prot* 2015; 55: 102-106.
- [22] Singh B.P., Lokesh Singhal L., Chauhan R.S.: Immunotoxicity of carbaryl in chicken. *Indian J Exp Biol* 2007; 45: 890-895.
- [23] Feng K., Yu B.Y., Ge D.M. i wsp.: Organochlorine pesticide (DDT and HCH) residues in the Taihu Lake Region and its movement in soil-water system – I. Field survey of DDT and HCH residues in ecosystem of the region *Chemosphere* 2003; 50: 683-687.
- [24] Kata M., Rao S., Mohan K.R.: Spatial distribution, ecological risk evaluation and potential sources of organochlorine pesticides from soils in India. *Environ Earth Sc* 2015; 74: 4031-4038.
- [25] Biegańska J., Harat A., Zyzak W.: Neutralizing of waste pesticides from dumping grounds by means of explosive burning. *Inż Ekol* 2013; 43: 13-20.
- [26] EU Pesticides database, ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public; dostęp z dnia 30.10.2016.
- [27] Wang F., Jiang X., Bian Y. i wsp.: Organochlorine pesticides in soils under different land usage in the Taihu Lake region, China. *J Environ Sci* 2007; 19:584-590.
- [28] Jánská M., Hajslová J., Tomaniová M. i wsp.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables grown in the Czech republic. *Bull Environ Contam Toxicol* 2006; 77: 492-499.
- [29] Sojinu O.S., Sonibare O.O., Ekundayo O. i wsp.: Biomonitoring potentials of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by higher plants from an oil exploration site, Nigeria. *J Hazard Mater* 2010; 184: 759-764.
- [30] Salehi-Lisar S.Y., Deljoo S., Harzandi A.M.: Fluorene and Phenanthrene Uptake and Accumulation by Wheat, Alfalfa and Sunflower from the Contaminated Soil. *Int J Phytoremediation* 2015; 17: 1145-1152.
- [31] Michalik P.: Low emission -aware of the risk resulting from it among the various social groups on the example of wszechnica mazurska in olecko students. *Environ* 2009; 39:126-132.
- [32] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części

- wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. 2016 poz. 1187.
- [33] United States Environmental Protection Agency (USEPA): Method 8100, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons 1986; <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8100.pdf>, dostęp z dnia 30.10.2016.
- [34] European Food Safety Authority (EFSA): Findings of the EFSA data collection on polycyclic aromatic hydrocarbons in food; <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/33r.pdf>, dostęp z dnia 30.10.2016.
- [35] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Text with EEA relevance; <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A32013L0039>, dostęp z dnia 30.10.2016.
- [36] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Dz U 204, poz. 1728.
- [37] Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs; https://www.fsai.ie/uploadedFiles/Reg835_2011.pdf, dostęp z dnia 30.10.2016.
- [38] Flavia De N., Lancellotti C., Prati M.V. i wsp.: Biomonitoring of PAHs by using *Quercus ilex* leaves: Source diagnostics and toxicity assessment. *Atmos Environ* 2011; 45:1428-1433.
- [39] Pandey M.R., Huarong Guo H.: Evaluation of cytotoxicity, genotoxicity and embryotoxicity of insecticide propoxur using flounder gill (FG) cells and zebrafish embryos. *Toxicol In Vitro* 2014; 28: 340-353.
- [40] Salehi-Lisar S.Y., Deljoo S.: The physiological effect of fluorene on *Triticum aestivum* *Medicago sativa*, and *Helianthus annuus*. *Cogent Food Agric* 2015; 1:1020189.
- [41] Bilek M., Kuźniar P., Cieślak E.: Kadm w pitnym soku brzoźowym z terenu rolniczego. *Med Środ – Env Med*. 2016; 19: 31-35.

Adres do korespondencji:

*dr n. farm. Maciej Bilek
Katedra Inżynierii Produkcji Rolno-Spożywczej
Wydział Biologiczno-Rolniczy
Uniwersytet Rzeszowski
ul. Żelwerowicza 4, 35-601 Rzeszów
tel. 663-196-847
e-mail: mbilek@ur.edu.pl*