

Spinosad jest mieszaniną 2 makrocyklicznych laktonów o unikalnym tetracyklicznym pierścieniu z dwoma deoksy cukrami tri-*O*-metyloramnozą i forozaminą połączonymi wiązaniem estrowym (6, 5, 7, 8).

Jest stosowany z uwagi na swoje działanie insektobójcze, kontaktowe i żołądkowe. Na rynku występuje pod różnymi nazwami handlowymi: SpinTor®, Succes®, Entrust®, Conserve® insecticide. Wykazuje małą toksyczność względem drapieżnych owadów ssących, owadów drapieżnych (9). Badania wykazały, że spinosad został uznany za nieszkodliwy w 71% przypadków – dla wrogów naturalnych szkodników. Badania polowe wykazały brak działania szkodliwego dla gatunków drapieżnych w 79% przypadków (10).

W pracy postanowiono zbadać czy pozostałości spinosadu mają wpływ na zawartość białka, kwasu *L*-askorbinowego, azotanów(V) i (III) oraz wybranych składników mineralnych. W tym celu wykorzystano 3 gatunki warzyw: cebulę (odmiana Wolska), marchew (odmiana Perfekcja) i kapustę głowiastą białą (odmiana Kamienna głowa).

Wybierając te gatunki kierowano się częstością ich spożycia, pospolitością, szkodnikami żerującymi, na które działa spinosad oraz odmienną budową botaniczną.

Wykorzystane w badaniach warzywa są gatunkami wielkoobszarowymi. W 2007 r. uprawa cebuli stanowiła 15% całości upraw w Polsce, kapusty 26,5%, a marchwi 18,7% (11).

Spinosad jest zarejestrowany w Polsce do ochrony kapusty głowiastej białej przed gąsienicami bielinka rzepnika, tantnisia krzyżowiaczka i piętnówki kapustnicy oraz pomidorów i ogórków uprawianych pod osłonami przed wciornastkiem zachodnim. Wymienione szkodniki powodują istotne straty w plonach warzyw, na których występują. Badania prowadzone w Instytucie Warzywnictwa w Skierniewicach wykazały, że spinosad ma również wysoką skuteczność w zwalczaniu wciornastka tytoniowca (*Thrips tabaci* Lind.), który wyrządza szkody na cebuli i kapuście głowiastej białej oraz polyśnicy marchwiarki (*Psila rosae* Fabr.), występującej na marchwi.

Celem pracy było zbadanie wpływu spinosadu na zawartość białka, kwasu *L*-askorbinowego, azotanów(III) i (V) oraz wybranych składników mineralnych.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem badanym były części jadalne warzyw: cebula odm. Wolska, kapusta odm. Kamienna głowa, marchew odm. Perfekcja.

Warzywa zostały opryskane na polu doświadczalnym Instytutu Warzywnictwa w Skierniewicach Spintorem 240 w ilości 96 g substancji aktywnej ha⁻¹. Próbkę do badań pozostałości spinosadu pobierano wg ogólnie przyjętych zasad agrotechnicznych tj. 1, 3, 5, 7, 10, 14 dnia po oprysku, a następnie homogenizowano i zamrażano w temp. -20°C, w woreczkach polietylenowych (HDPE) posiadających atest PZH.

W tych samych próbkach oznaczano zawartość białka, kwasu *L*-askorbinowego, azotanów(III) i (V) oraz wybranych składników mineralnych.

Zawartość azotu oznaczono za pomocą metody *Kjeldahla* (12), kwasu *L*-askorbinowego za pomocą metody *Tillmansa* (13), azotanów(III) i (V) z odczynnikami

Griessa, przy czym azotany(V) redukowano do azotanów(III) za pomocą kadmu metalicznego na kolumnach (14), a składniki mineralne za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ASA w wersji płomieniowej (FAAS) (15).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość azotu jest zależna od zawartości tego pierwiastka w glebie, jego bio-przyswajalności, a także od gatunku warzywa. W piśmiennictwie autorzy nie wykazują wpływu pestycydu na zawartość białka, lub wskazują na małą korelację ujemną (16). Oddziaływanie spinosadu na poziom białka w badanych warzywach nie jest równomierne.

Zawartość białka w cebuli jest niewielka i kształtowała się na poziomie od 1,13 do 1,54 średnio 1,39 g/100 g i jest podobna do wartości cytowanych przez innych autorów (17). Po pierwszym i siódmym dniu po oprysku stwierdzono obniżenie poziomu białka. W pierwszym dniu od 0,22 do 0,76 średnio 0,45 g/100 g (spadek o 67,29%), a po siódmym dniu po oprysku oznaczona zawartość białka kształtowała się na poziomie od 0,21 do 0,26 g/100 g średnio 0,24 g/100 g (spadek o 83,07%).

W przypadku marchwi oznaczona zawartość białka kształtowała się na poziomie od 0,11 do 0,34 średnio 0,184 g/100 g dla próby kontrolnej. Po pierwszym i siódmym dniu po oprysku zaobserwowano wzrost poziomu białka. W pierwszym dniu po oprysku oznaczona wartość mieściła się w przedziale od 0,20 do 0,56 średnio 0,36 g/100 g (wzrost o 97,83%), a po siódmym dniu oznaczona zawartość mieściła się w przedziale od 0,20 do 0,30 średnio 0,25 g/100 g (wzrost o 38,04%).

Oznaczona zawartość białka w kapuście białej głowiastej (kontrola) kształtowała się na poziomie od 1,15 do 1,22 średnio 1,18 g/100 g. W pierwszym dniu po oprysku stwierdzono podwyższenie poziomu, a po siódmym dniu obniżenie poziomu białka. Oznaczona po pierwszym dniu po oprysku zawartość białka była na poziomie od 1,06 do 1,54 średnio 1,33 g/100 g (wzrost o 12,18%), a po siódmym dniu mieściła się w przedziale od 0,57 do 1,08 średnio 0,86 g/100 g (spadek o 27,33%) (tab. I).

Tab e l a I. Zawartość białka w badanych warzywach (g/100 g)

Tab l e I. Examined crops protein content (g/100 g)

Badane warzywa	Zawartość białka (g/100 g)		
	k	1	2
Cebula	1,39 ± 0,22	0,45 ± 0,23	0,24 ± 0,02
Marchew	0,18 ± 0,11	0,36 ± 0,14	0,25 ± 0,04
Kapusta	1,18 ± 0,02	1,33 ± 0,19	0,86 ± 0,22

k – kontrola; 1 – pierwszy dzień po przeprowadzonym zabiegu; 2 – siódmy dzień po przeprowadzonym zabiegu.

Badając wpływ spinosadu na poziom kwasu *L*-askorbinowego w cebuli, marchwi i kapuście stwierdzono zarówno wzrost, jak i obniżenie poziomu składnika analizowanego (18).

Oznaczona zawartość kwasu *L*-askorbinowego w cebuli (kontrolnej) mieściła się w przedziale od 4,36 do 5,93 średnio 5,20 mg/100 g. Po pierwszym i siódmym dniu po oprysku stwierdzono obniżenie zawartości kwasu *L*-askorbinowego. W pierwszym dniu po oprysku zawartość kwasu *L*-askorbinowego mieściła się w przedziale od 4,23 do 5,67 średnio 4,88 mg/100 g (spadek o 6,14%), a po siódmym dniu od 3,76 do 6,37 średnio 4,97 mg/100 g (spadek o 4,33%). W przypadku zaś marchwi stwierdzono wzrost zawartości kwasu *L*-askorbinowego po pierwszym i siódmym dniu po oprysku.

Oznaczona zawartość kwasu *L*-askorbinowego w marchwi nie poddanej opryskowi mieściła się w przedziale od 4,13 do 6,00 średnio 5,02 mg/100 g. W pierwszym dniu po oprysku oznaczona zawartość kształtowała się na poziomie od 4,78 do 5,97 średnio 5,36 mg/100g (wzrost o 6,73 %), a w siódmym dniu oznaczono od 5,35 do 10,83 średnio 7,97 mg/100 g kwasu *L*-askorbinowego (wzrost o 58,78%).

W kapuście najwięcej kwasu *L*-askorbinowego oznaczono w próbie po siódmym dniu od oprysku 4,33–5,21, ze średnią 4,80 mg/100 g, (wzrost o 25,21%), najmniej w próbie po pierwszym dniu od oprysku 2,71–3,77, ze średnią 3,07 mg/100 g (spadek o 20,02%) (tab. II).

Tab e l a II. Zawartość kwasu *L*-askorbinowego w badanych warzywach (mg/100 g)

Tab l e II. Examined crops *L*-ascorbic acid content (mg/100 g)

Badane warzywa	Zawartość kwasu <i>L</i> -askorbinowego (mg/100 g)		
	k	1	2
Cebula	5,20 ± 0,50	4,88 ± 0,57	4,97 ± 0,78
Marchew	5,02 ± 0,60	5,36 ± 0,38	7,97 ± 2,17
Kapusta	3,84 ± 0,39	3,07 ± 0,46	4,80 ± 0,35

Oznakowanie tak jak w tab. I.

Tab e l a III. Zawartość azotanów(V) w badanych gatunkach warzyw (mg/kg)

Tab l e III. Examined crops nitrate content (mg/kg)

Badane warzywa	Zawartość azotanów(V) (mg/kg)		
	k	1	2
Cebula	79,09 ± 0,24	83,72 ± 4,77	58,22 ± 2,66
Marchew	353,98 ± 5,14	41,21 ± 0,27	9,47 ± 1,33
Kapusta	244,08 ± 67,59	330,79 ± 3,93	142,03 ± 4,97

Przyjmuje się, że większą zawartością azotanów(V) cechują się warzywa liściaste niż korzeniowe z uwagi na fakt, iż w przypadku tych pierwszych azotany biorą udział w transporcie substancji odżywczych. Występowanie azotanów(V) w warzywach nie jest szczególnie groźne (o ile nie zostają zredukowane do azotanów(III)), ponieważ w organizmach ssaków są wydalane z moczem. Niebezpieczeństwo obecności azotanów(III) w warzywach wiąże się z wywoływaniem methemoglobinemii, choroby powodującej uniemożliwienie przyłączenia tlenu do cząsteczki hemoglobiny (19).

Tabela IV. Zawartość wybranych składników mineralnych w mg/100 g warzyw poddanych opryskowi za pomocą spinosadu
 Table IV. The content of chosen mineral elements in mg/100 g vegetables sprinkled with spinosad

Badane warzywa	Liczba próbek n	Zawartość składników mineralnych w mg/100 g									
		Zn	Mn	Cu	Fe	Ca	Mg	P			
Cebula	6	0,20 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,01 ± 0,00	1,44 ± 0,21	27,28 ± 3,16	10,54 ± 0,49	38,14 ± 1,01			
		0,17 - 0,21	0,07 - 0,09	0,01 - 0,02	1,24 - 1,70	23,43 - 30,94	9,90 - 11,06	36,79 - 38,83			
		0,32 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,03 ± 0,01	1,85 ± 0,20	30,18 ± 2,08	12,02 ± 1,25	43,06 ± 6,11			
1	6	0,31 - 0,33	0,11 - 0,13	0,02 - 0,04	1,70 - 2,12	28,11 - 32,70	10,80 - 13,79	36,26 - 49,98			
		0,22 ± 0,03	0,11 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,98 ± 0,09	31,71 ± 5,47	11,69 ± 0,17	35,85 ± 0,72			
		0,18 - 0,26	0,10 - 0,12	0,01 - 0,01	0,86 - 1,05	26,06 - 38,67	11,52 - 11,95	35,21 - 36,82			
Marchew	6	0,81 ± 0,07	0,10 ± 0,02	0,01 ± 0,01	1,40 ± 0,42	33,48 ± 4,00	17,32 ± 0,40	64,84 ± 3,96			
		0,72 - 0,88	0,07 - 0,12	0,01 - 0,03	0,97 - 1,90	28,52 - 37,21	17,02 - 17,92	58,88 - 69,75			
		0,70 ± 0,06	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,00	1,57 ± 0,87	23,47 ± 5,87	21,52 ± 0,40	57,81 ± 3,96			
1	6	0,64 - 0,76	0,05 - 0,07	0,02 - 0,02	0,41 - 2,27	17,92 - 31,26	21,04 - 21,97	52,95 - 61,63			
		0,95 ± 0,07	0,06 ± 0,01	0,01 ± 0,01	1,10 ± 0,22	39,00 ± 8,25	12,86 ± 1,62	75,29 ± 6,07			
		0,89 - 1,04	0,05 - 0,08	0,01 - 0,03	0,84 - 1,30	31,03 - 50,33	10,80 - 15,21	70,93 - 83,12			
2	6	0,38 ± 0,08	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,17 ± 0,02	40,98 ± 2,03	11,69 ± 1,25	38,82 ± 2,67			
		0,28 - 0,44	0,05 - 0,07	0,02 - 0,03	0,15 - 0,19	38,17 - 42,68	10,05 - 12,68	35,70 - 41,77			
		0,34 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,19 ± 0,02	28,49 ± 2,15	10,18 ± 0,76	32,14 ± 0,36			
Kapusta	6	0,33 - 0,35	0,05 - 0,05	0,02 - 0,03	0,18 - 0,21	25,84 - 31,18	9,42 - 11,26	31,52 - 32,46			
		0,28 ± 0,07	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,14 ± 0,03	37,49 ± 1,68	10,20 ± 0,50	28,53 ± 5,02			
		0,19 - 0,33	0,04 - 0,05	0,03 - 0,04	0,12 - 0,18	35,57 - 39,31	9,54 - 10,61	21,94 - 32,07			

K - , 1 - , 2 - objaśnienia tak, jak w tab. I.

W badanych warzywach nie oznaczono zawartości azotanów(III), najwięcej azotanów(V) oznaczono zgodnie z przewidywaniami (warzywo liściaste) w kapuście: od 153,88 do 288,62 mg/kg warzywa oraz w marchwi w próbie kontrolnej 353,98 mg/kg. Najmniejszą zawartość azotanów(V) stwierdzono w marchwi w próbie po siódmym dniu od oprysku.

Należy zauważyć, że we wszystkich warzywach w siódmym dniu po oprysku zostało oznaczone mniej azotanów(V) niż w próbach opryskanych po dniu pierwszym (tab. III).

W przypadku oznaczanych składników mineralnych nie stwierdzono wpływu spinosadu na ich poziom w badanych warzywach (tab. IV).

WNIOSKI

1. Nie stwierdzono wpływu spinosadu na zawartość białka, kwasu *L*-askorbinoowego i wybranych składników mineralnych.

2. Stwierdzono niższy poziom azotanów(V) w warzywach opryskanych spinosadem.

K. Sikorska, A. Wędzisz

SPINOSAD RESIDUES INFLUENCE ON VEGETABLES NUTRITION VALUE

Summary

Correlation between spinosad amount and selected nutritive parameters was investigated. Protein, L-ascorbic acid, nitrites and nitrates and chosen elements: calcium, magnesium, zinc, manganese, phosphorus and iron contents was examined. Spinosad treatment let significant reduction in crop losses causes by pests, simultaneously not causing significant threat for human and environmental.

PIŚMIENNICTWO

1. Product Safety Assessment spinosadu. – 2. *Norton M.*: Evaluation of Spinosad for controlling codling moth in a conventionally sprayed and mating disruption apple orchard; *Plant Protection Quarterly* 1997; 7(1): 4-6. – 3. *Tomkins A. R., Holland P.T., Thomson C., Wilson D.J., Malcolm C.P.*: Residual life of spinosad on kiwifruit – biological and chemical studies. *Proc. 52 nd N.Z. Plant Protection Conf.* 1999: 94-97. – 4. The University of Hertfordshire <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/pl/Reports/596.htm>. – 5. *Kollman W.S.*: Environmental fate of spinosad. Department of Pesticide Regulation USA. – 6. Jin Z., Wu J., Zhang Y., Cheng X., Yang L., Cen P.: Improvement of spinosad producing *Saccharopolyspora spinosa* by rational screening. *Journal of Zhejiang University of Science*, 2006; (Suppl. II): 366-370. – 7. *Madduri K.* et al: Rhamnose biosynthesis pathway supplies precursors for primary and secondary metabolism in *Saccharopolyspora spinosa*. *Journal of bacteriology*. 2001; Vol. 183 (No. 19): 5632-5638. – 8. *Madduri K., Waldron C., Merlo D.J.*: Rhamnose biosynthesis pathway supplies precursors for primary and secondary metabolism in *Saccharopolyspora spinosa*. *Journal of Bacteriology*, October 2001; Vol. 183 (No. 19): 5632-5638. – 9. *Tomkins A.R.* et al.: Residual life of spinosad on kiwifruit-biological and chemical studies, *Proc. 52 N.Z. Plant Protection Conference* 1999; 94-97. – 10. *Williams T., Valle J., Vinuela E.*: Is the naturally derived insecticide spinosad compatible with insect natural enemies? *Biocontrol Science and echnology*, vol 13, nr 5: 459-475.

11. Główny Urząd Statystyczny: Wynik produkcji roślinnej w 2007 roku. Zakład Wydawnictw Statystycznych 2008. – 12. PN-A-04018 I 1975/Az3: 2000. – 13. PN-A-04019: 1998. – 14. PN-A-75112: 1992. – 15. *Grembecka M., Szefer P., Gurzyńska A., Dybek K.*: Ocena jakości zdrowotnej wybranych warzyw

na podstawie ich składu pierwiastkowego. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2008; 41(3): 328-332. – 16. Effects of pesticides on fruit and vegetable physiology; National Academy of Sciences, Washington D.C. 1968. – 17. *Kunachowicz H., Nadolna I., Iwanow K. Przygoda B.*: Wartość odżywcza wybranych produktów spożywczych i typowych potraw. PZWL, Warszawa 2007. – 18. *Bär F.*: *Z. Lebensmitlelunters. Forsch* 1957; 105: 104. – 19. *Dżugan M., Pasternakiewicz A.*: Ocena dziennego pobrania azotanów z wyrobami mięsnymi i wodą pitną. *Proceedings of EC Opole*, 2007; Vol. 1: No. 1/2.

Adres: 90-151 Łódź, ul. Muszyńskiego 1.