

ALICJA NIEWIADOWSKA, JAN ŻMUDZKI, STANISŁAW SEMENIUK

POZOSTAŁOŚCI CHLOROWANYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W MLEKU

RESIDUES OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN MILK

Z Zakładu Farmakologii i Toksykologii Instytutu Weterynarii w Puławach
Kierownik: prof. dr hab. J. Żmudzki

Przedstawiono wyniki badań pozostałości pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli (PCB) w mleku krowim z terenu całego kraju. Oznaczone stężenia porównano z wynikami prac wcześniejszych.

Zawartość węglowodorów chlorowanych i innych niepożądanych związków chemicznych w mleku jest przedmiotem specjalnej uwagi z racji jego powszechnego spożycia. Mleko jest często używanym materiałem w badaniach monitorowych żywności i stawia mu się wysokie wymagania pod względem higienicznym i toksykologicznym [2, 3, 16, 19]. Chlorowane węglowodory aromatyczne to grupa ksenobiotyków o szczególnym znaczeniu toksykologicznym, która ze względu na znaczną trwałość w środowisku i lipofilność stanowi duże zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Mimo znacznego ograniczenia stosowania pestycydów chloroorganicznych w rolnictwie a polichlorowanych bifenyli (PCB) w przemyśle, w dalszym ciągu stwierdza się ich obecność w żywności zwierzęcego pochodzenia [1, 8, 10, 11, 17, 18].

MATERIAŁ I METODY

Zgodnie z systemem pobierania próbek dostosowanym do podziału administracyjnego kraju, próbki do badań pobierane były w 98 punktach – po 2 zlewnie w każdym województwie [7]. Próbkę mleka krowiego pobierano zgodnie z wcześniej opracowaną instrukcją i dostarczano wraz ze świadectwem pochodzenia w kwietniu 1994 r. Weterynaryjni inspektorzy sanitarni pobierali w każdej zlewni przez 3 kolejne dni po 500 cm³ pełnego mleka. Łącznie otrzymano 285 próbek mleka z 47 województw (brak próbek z woj. jeleniogórskiego i łódzkiego). Mleko konserwowano formaliną i przechowywano w chłodni. Przed analizą przygotowywano próbki średnie dla każdej zlewni.

Pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle (PCB) ekstrahowano z mleka za pomocą eteru naftowego i acetonu razem z tłuszczem. Ekstrakty oczyszczano na kolumnach chromatograficznych wypełnionych celitem, florisilem i tlenkiem glinu [13]. W oczyszczonych i zagęszczonych ekstraktach PCB oddzielano od pestycydów na kolumnach wypełnionych kwasem krzemowym i celitem. Identyfikację i oznaczanie ilościowe poszczególnych związków wykonywano metodą kapilarną chromatografii gazowej z detekcją wychwyty elektronów.

Stosowaną procedurę analityczną sprawdzono w warunkach wewnątrzlaboratoryjnych i regularnych badaniach międzylaboratoryjnych wykonując analizy próbek tłuszczów zwierzęcych

wzmocnionych zróżnicowanymi stężeniami pestycydów chloroorganicznych i PCB (Aroclor 1260) [20]. Wyniki badań pozwoliły ocenić metodę jako dostatecznie precyzyjną, dokładną i czułą. Współczynniki zmienności (CV), określające precyzję metody kształtowały się poniżej granicy uznawanej dla oznaczeń metodami chromatografii gazowej (CV < 12% – powtarzalność, CV < 20% – odtwarzalność), odzyski przekraczały 90%, granica wykrywalności od 0,001 do 0,005 mg/kg próbki (zależnie od badanego związku).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń pozostałości pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli (PCB) w próbkach średnich mleka krowiego zestawiono w tabeli I. W 95 badanych próbkach mleka stwierdzono powszechne występowanie p,p'-DDE (100%) i PCB (96,8%). Pozostałości HCB wykryto w 55,8% próbek, izomer γ -HCH w 58,9% próbek, a izomer α -HCH w 30,5% próbek mleka. DDT stwierdzono w 17,9%, a jego metabolit p,p'-DDD w 21,1% próbek. W badanym materiale nie stwierdzono obecności aldryny, dieldryny, endryny, heptachloru, epoksydu heptachloru, metoksychloru oraz izomeru β -HCH.

Tabela I. Pozostałości chlorowanych węglowodorów w mleku krowim (mg/kg tłuszczu mleka)
Residues of chlorinated hydrocarbons in bovine milk (mg/kg of fat)

Związek	Średnia	Odchylenie standardowe	Min. – maks.	Mediana	90 – percentyl
α – HCH	0,001	0,002	0 – 0,012	0	0,004
γ – HCH	0,005	0,010	0 – 0,090	0,004	0,012
Σ – HCH	0,006	0,010	0 – 0,090	0,006	0,015
HCB	0,003	0,004	0 – 0,030	0,003	0,007
p, p' – DDT	0,002	0,008	0 – 0,053	0	0,010
p, p' – DDD	0,003	0,014	0 – 0,121	0	0,006
p, p' – DDE	0,060	0,043	0,011 – 0,289	0,051	0,107
Σ – DDT	0,065	0,054	0,011 – 0,382	0,051	0,121
PCB	0,017	0,008	0 – 0,051	0,016	0,025

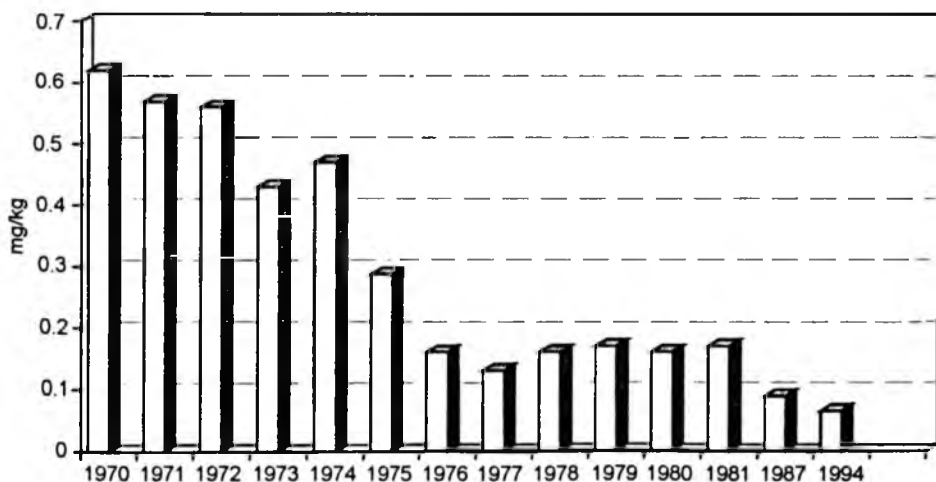
Średnie stężenie Σ DDT (p,p'-DDE + p,p'-DDT + p,p'-DDD) w próbkach mleka w przeliczeniu na tłuszcz wynosiło 0,065 mg/kg, w tym p,p'-DDE – 0,060 mg/kg co stanowi aż 92% sumy DDT. Około 50% badanych próbek zawierało DDT i jego metabolity w stężeniach poniżej 0,05 mg/kg tłuszczu a 90% poniżej poziomu 0,12 mg/kg. Najwyższe stężenia Σ DDT wykryto w mleku krów z województwa skiernewickiego, legnickiego i zielonogórskiego (średnio 0,2 mg/kg tłuszczu). W mleku krów z woj. suwalskiego, krośnieńskiego i nowosądeckiego stężenia DDT nie przekraczały poziomu 0,02 mg/kg.

Stężenia węglowodorów chlorowanych w tłuszczu mleka należy ocenić jako niskie. Analizowany materiał stanowiło mleko pełne o zawartości 4% tłuszczu. Pozostałości pestycydów i PCB w przeliczeniu na mleko wynosiły średnio: Σ DDT 0,0026 mg/dm³, Σ -HCH 0,0002 mg/dm³, HCB 0,0001 mg/dm³, PCB 0,0006 mg/dm³. W badanych próbkach mleka nie stwierdzono przekroczeń najwyższych dopuszczalnych

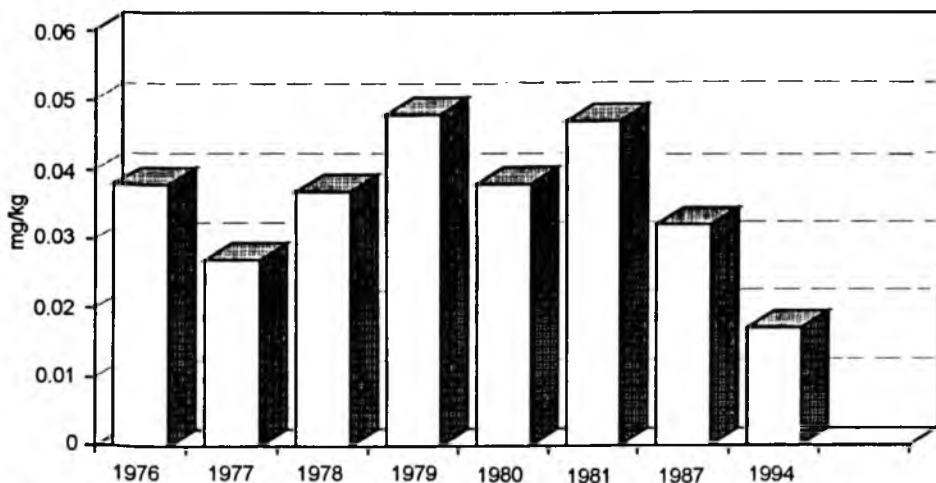
pozostałości (NDP) pestycydów chloroorganicznych. Wartości NDP dla związków wykrytych w omawianych badaniach wynoszą dla mleka pełnego następująco: DDT (suma DDT, DDE, DDD) 0,04 mg/kg, α -HCH 0,004 mg/kg, γ -HCH 0,008 mg/kg, HCB 0,01 mg/kg mleka [14]. Dla mleka i przetworów mlecznych o zawartości 2% tłuszczu lub wyższej od 2% NDP są wyrażane w mg/kg tłuszczu i ich wartości dla mleka mnoży się 25 razy (np. DDT 1 mg/kg tłuszczu mleka). Należy zaznaczyć, że NDP obowiązujące w Polsce są zgodne z Dyrektywą Unii Europejskiej nr 86/363. Oznaczone w mleku średnie stężenia pestycydów chloroorganicznych stanowią tylko od 1% (α -HCH) do 6% (Σ DDT) najwyższych dopuszczalnych stężeń. Maksymalne wyniki próbek jednostkowych również były niskie i wynosiły od 12% (HCB) do 38% (Σ DDT) wartości dopuszczalnych.

W Polsce brak jest ustaleń dotyczących dopuszczalnych pozostałości PCB w tłuszczach zwierzęcych. W innych krajach wartości NDP dla PCB w mleku wynoszą od 0,05 mg/kg w przeliczeniu na mleko do 1,5 mg/kg w przeliczeniu na tłuszcz mleka [5, 15, 17]. W porównaniu do tych limitów stężenia PCB w mleku krajowym należy określić również jako niskie.

Porównując otrzymane wyniki do prowadzonych w latach wcześniejszych badań zawartości pestycydów chloroorganicznych w mleku krowim należy podkreślić znaczne i systematyczne obniżanie się stężeń Σ DDT (ryc. 1) [6, 7]. W porównaniu do pierwszych lat badań wykrywamy w mleku około 10-krotnie niższe stężenia Σ DDT. Przedstawiony diagram wyraźnie obrazuje poprawę stanu skażeń środowiska DDT po wprowadzeniu w latach 1971–1974 ograniczeń a następnie zakazu stosowania DDT w rolnictwie. Natomiast zawartość PCB w mleku nie zmieniała się w czasie tak znacznie (ryc. 2). Średnie stężenia PCB obliczone dla kraju w kolejnych latach badań wynosiły od 0,02 do 0,04 mg/kg tłuszczu mleka [6, 7, 12]. Zauważa się wyraźną tendencję do występowania wyższych poziomów PCB w mleku krów z regionów południowego i zachodniego, które można umownie określić regionami o charakterze przemysłowym.



Ryc. 1. Pozostałości Σ DDT w mleku krowim (mg/kg tłuszczu)
Residues of Σ DDT in bovine milk (mg/kg of fat)



Ryc. 2. Pozostałości polichlorowanych bifenyli (PCB) w mleku krowim (mg/kg tłuszczu)
Residues of polychlorinated biphenyls (PCB) in bovine milk (mg/kg of fat)

Jak wynika z dostępnego piśmiennictwa obecność pozostałości PCB i niektórych pestycydów chloroorganicznych w mleku i jego przetworach stwierdza się nadal w większości krajów [1, 9, 10, 11, 17, 18]. W krajach, gdzie wprowadzono zakazy stosowania persistencyjnych insektycydów chloroorganicznych i ograniczenia w stosowaniu oraz produkcji PCB poziomy pozostałości chlorowanych węglowodorów w żywności zwierzęcego pochodzenia uległy znacznemu obniżeniu. W badaniach monitorowych mleka w USA obecność pestycydów wykrywa się tylko w 35% do 49,4% próbek mleka [3, 16]. Nadal jednak stwierdza się przekroczenia NDP pestycydów i PCB w mleku ale dotyczy to tylko niewielkiej liczby badanych próbek [1, 4]. W Indiach, gdzie pestycydy chloroorganiczne są nadal produkowane i stosowane, maksymalne pozostałości w tłuszczu mleka i maśle przekraczają wielokrotnie poziom 1 mg/kg osiągając wartości Σ DDT 9,77 mg/kg, S-HCH 61 mg/kg, dieldryna 3,4 mg/kg [8, 9].

Przeprowadzone badania własne i innych autorów potwierdzają opinię o niskim zanieczyszczeniu mleka i jego przetworów oraz tkanek zwierząt rzeźnych chlorowanymi węglowodorami aromatycznymi w Polsce. W porównaniu do wcześniejszych badań obserwuje się dalsze obniżanie stężeń pestycydów chloroorganicznych w żywności zwierzęcego pochodzenia.

A. Niewiadowska, J. Żmudzki, S. Semeniuk

RESIDUES OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN MILK

Summary

In 1994 samples of bovine milk were taken in 98 sampling points (2 in each of 49 districts of Poland). Levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB) were determined by capillary gas chromatography.

In almost all milk samples DDT and PCB residues were found. Mean concentration of Σ DDT in milk fat was 0.065 mg/kg (from 0.011 mg/kg to 0.382 mg/kg) and PCB 0.017 mg/kg (from 0.007 mg/kg). Other organochlorine pesticides (mainly HCH isomers and HCB) were found in low levels and only in some samples – HCB and γ -HCB in about 60%, α -HCH in 30% of all tested samples.

Results of our 20-year study indicate that organochlorine pesticide levels in milk has decreased ten fold during that time.

PIŚMIENNICTWO

1. *Breyl I., Nádaskay R., Sokol J., Augustinsky v.*: Reziđuã chlórovaných uhlóvodíkov a polychlórovaných bifenylov (PCB) v mlieku a v mliečnych výrobkoch. *Veter. Med. (Praha)* 1990, 35, 179.
- 2. *Chen J., Gao J.*: The Chinese total diet study in 1990. Part I. Chemical contaminants. *J. AOAC Int.* 1993, 76, 1193.
- 3. Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 1993. *J. AOAC Int.* 1994, 77, 135 A.
- 4. *Garrido M., Bentabol A., Jodral M., Pozo R.*: HCH levels in Spanish sterilized mild. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1994, 53, 524.
- 5. *Jan J., Adamič M.*: Polychlorinated biphenyl residues in food from a contaminated region of Yugoslavia. *Food Addit. Contam.* 1991, 8, 505.
- 6. *Juszkiewicz T., Niewiadowska A., Posyńiak A., Radomański T.*: Pozostałości chloroorganicznych insektycydów i polichlorowanych dwufenyli w mleku krowim i kobiecym. *Przeg. Lek.* 1983, 40, 521.
- 7. *Juszkiewicz T., Niewiadomska A.*: Pozostałości pestycydów i polichlorowanych dwufenyli w tkankach zwierząt, mleku, jajach i środowisku w świetle 15-letnich badań własnych. *Med. Weter.* 1984, 40, 323.
- 8. *Kannan K., Tanabe S., Remesh A., Subramian A., Tatsukawa R.*: Persistent organochlorine residues in foodstuffs from India and their implications on human dietary exposure. *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 518.
- 9. *Kaphalia B., Takroo R., Mehrotra S., Nigam U., Seth T.*: Organochlorine pesticide residues in different Indian cereals pulses, spices, vegetables, fruits, milk, butter, Deshi ghee and edible oils. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1990, 73, 509.
- 10. *Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.*: Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w żywności w latach 1986-1990. *Roczn. PZH* 1992, 53, 21.
11. *Mess J., Newsome W., Conacher H.*: Levels of specific polychlorinated biphenyl congeners in fatty foods from five Canadian cities between 1986 and 1988. *Food Addit. Contam.* 1991, 8, 351.
- 12. *Niewiadowska A., Juszkiewicz T.*: Residues of polychlorinated biphenyls in milk. *Bull. Vet. Inst. Puławy* 1983, 22, 60.
- 13. Oznaczanie pozostałości insektycydów polichlorowych w tkankach i produktach zwierzęcych metodą chromatografii gazowej, BN-76, 9104-04.
- 14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 r., Dz.U. Nr 104, poz. 476.
- 15. Swedish Food Regulations. Foreign substances in food. Swedish National Food Administration. SLV FS 1: 1983.
- 16. *Trotter W., Dickerson R.*: Pesticide residues in composited milk collected through the U.S. Pasteurized Milk Network. *J. AOAC Int.* 1993, 76, 1220.
- 17. *Waltner-Toews D., McEwen S.*: Insecticide residues in food of animal origin: a risk assessment. *Prev. Vet. Med.* 1994, 20, 179.
- 18. *Waltner-Toews D., McEwen S.*: Residues of industrial chemicals and metallic compounds in food of animal origin: a risk assessment. *Prev. Vet. Med.* 1994, 20, 201.
- 19. *Yess N., Gunderson E., Roy R.*: U.S. Food and Drug Administration monitoring of pesticide residues in infant food and adult food eaten by infants/children. *J. AOAC Int.* 1993, 76, 492.
- 20. *Żmudzki J., Niewiadowska A., Semeniuk S., Szkoda J., Juszkiewicz T.*: Badania pozostałości chemicznych – weryfikacja metod i laboratoriów. *Acta Poloniae Toxicologica* 1994, 2, 25.

Dn. 1995.02.13

24-100 Puławy, Al. Partyzantów 57