

ALICJA NIEWIADOWSKA, JAN ŻMUDZKI

## CHLOROWANE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W ŻYWNOŚCI ZWIERZĘCEGO POCHODZENIA

### CHLORINATED HYDROCARBONS IN FOOD OF ANIMAL ORIGIN

Zakład Farmakologii i Toksykologii  
Państwowego Instytutu Weterynaryjnego,  
24-100 Puławy, ul. Partyzantów 57  
Kierownik: prof. dr hab. J. Żmudzki

*Przedstawiono wyniki badań pozostałości pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli (PCB) w tkance tłuszczowej zwierząt, mleku i jajach pobranych z terenu całego kraju w latach 1990-1994.*

W ramach weterynaryjnego systemu badań pozostałości chemicznych i biologicznych co roku wykonuje się oznaczenia zawartości pestycydów, polichlorowanych bifenyli (PCB), toksycznych pierwiastków, różnych leków weterynaryjnych (antybiotyki, sulfonamidy, nitrofurany, nitroimidazole, neuroleptyki,  $\beta$ -blokery,  $\beta$ -agoniści), oraz hormonów i tyrostatyków w tkankach i produktach zwierzęcych z terenu całego kraju (świnie, bydło, konie, drób, dziczyzna – łącznie ponad 45000 zwierząt). Plan badań monitorowych uaktualniany co roku i uzgadniany z Unią Europejską podaje listę badanych związków lub grup związków, rodzaj badanych próbek (mięśnie, tłuszcz, wątroba, nerki, mleko, mocz, krew) i ich liczbę z podziałem na gatunki zwierząt, zalecane metody analityczne (GLC, HPLC, AAS) i granice wykrywalności metod, limity pozostałości oraz wykaz laboratoriów uprawnionych do badań określonych grup związków.

Chlorowane węglowodory aromatyczne, do których zalicza się między innymi pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle (PCB) 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. Badania pozostałości tych związków są podstawowym elementem każdego programu monitorowego żywności. Mimo znacznego ograniczenia, a nawet zakazu stosowania pestycydów chloroorganicznych w rolnictwie a PCB w przemyśle, nadal w wielu krajach stwierdza się ich obecność w żywności zwierzęcego pochodzenia [1, 4, 10, 11].

#### MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki tkanki tłuszczowej różnych gatunków zwierząt, mleko krowie oraz jaja kurze. Próbki do badań pobierane były urzędowo przez Inspektorów Weterynaryjnej Inspekcji Sanitarnej zgodnie z instrukcją próbkobrania dostosowaną do podziału administracyjnego kraju, która wyznacza 98 punktów próbkobrania (po 2 w każdym województwie).

Pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle (PCB) ekstrahowano z badanego materiału za pomocą eteru naftowego i acetonu razem z tłuszczem. Ekstrakty oczyszczano na kolumnach chromatograficznych wypełnionych celitem, florisilem i tlenkiem glinu [8]. W oczyszczonych i zagęszczonych ekstraktach PCB oddzielano od pestycydów na kolumnach wypełnionych kwasem krzemowym i celitem. Identyfikację i oznaczanie ilościowe poszczególnych związków wykonywano metodą kapilarnej chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów.

Stosowane procedury analityczne sprawdzono w badaniach wewnątrzlaboratoryjnych i międzylaboratoryjnych wykonując analizy próbek tłuszczu zwierzęcych wzmocnionych różnicowanymi stężeniami pestycydów chloroorganicznych i PCB (Aroclor 1260) [12].

Wyniki oznaczeń (10 równoległych oznaczeń dla każdej próbki) pozwoliły ocenić metody jako dostatecznie precyzyjne, dokładne i czułe. Współczynniki zmienności, określające precyzję metody kształtowały się poniżej granicy uznawanej dla oznaczeń metodą chromatografii gazowej ( $CV < 12\%$ ), odzyski przekraczały 90%, granica wykrywalności od 0,001 do 0,005 mg/kg próbki (zależnie od badanego związku).

Badania międzylaboratoryjne organizowane od wielu lat, w których uczestniczą oprócz PIWet sześć Zakładów Higieny Weterynaryjnej również potwierdziły, że metody charakteryzują się zadawalającą odtwarzalnością i powtarzalnością ( $CV < 20\%$ , odzyski 80–110%).

Stosowane metody uzyskały pozytywną opinię w międzynarodowych badaniach sprawdzających sprawność analityczną chemicznych laboratoriów. Badania przeprowadził w 1993/94 Podkomitet ds. Zapewnienia Jakości Analitycznej Programu GEMS/Food-EURO.

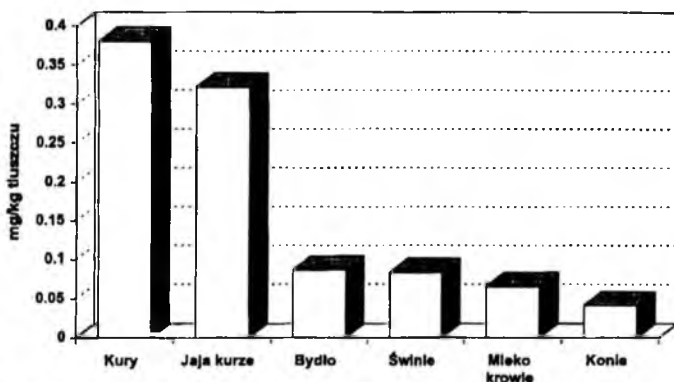
## WYNIKI I OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń pozostałości pestycydów chloroorganicznych w tkance tłuszczowej zwierząt, mleku i jajach pobranych z terenu całego kraju w latach 1990–1994 zestawiono w tabeli I. W ponad 2600 badanych próbkach tkanek i produktów zwierzęcych stwierdzono powszechne występowanie DDT i jego metabolitów. Metabolit p,p'-DDE wykryto we wszystkich badanych próbkach. Inne pestycydy stwierdzano w niskich stężeniach i tylko w pewnym odsetku próbek, były to izomery  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -HCH oraz HCB. Średnie stężenia S-DDT (p,p'-DDE + p,p'-DDD + p,p'-DDT) w próbkach od świń, bydła i koni były niskie i nie przekraczały poziomu 0,100 mg/kg. Natomiast wyniki badań tkanki tłuszczowej i jaj kur wskazują na skażenie kur niosek pestycydami chloroorganicznymi. Średnie stężenia S-DDT w tłuszczu kur przyzagrodowych wynosiło 0,561 mg/kg i było blisko 3-krotnie wyższe od zawartości tego insektycydu w tłuszczu kur fermowych (0,195 mg/kg). Podobne zależności stwierdzono w analizowanych jajach kurzych, w których średnia zawartość S-DDT w przeliczeniu na tłuszcz osiągnęła wartość 0,530 mg/kg w jajach od kur przyzagrodowych i 0,100 mg/kg od kur fermowych. Duży niepokój budzi liczba przekroczeń najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów w tkankach i jajach badanych kur, zwłaszcza przyzagrodowych. Wartości NDP pestycydów w środkach spożywczych zostały określone w 1993 r. Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej [9]. U kur przyzagrodowych stwierdzono niedozwolone ilości pestycydów aż w 12,2% próbek tłuszczu i 14,5% jaj. Najwyższe stężenia S-DDT przekraczały nawet kilkanaście razy wartości dopuszczalne. U kur fermowych mimo, że stężenia S-DDT występowały na niższych poziomach również zanotowano przekroczenia NDP (0,9% analizowanych jaj i 3,9% próbek tkanki tłuszczowej). Stwierdzone stężenia DDT w tłuszczu kur niosek były kilkakrotnie wyższe od wartości wykrywanych u innych gatunków zwierząt (Ryc. 1).

Tabela I. Pozostałości pestycydów chloroorganicznych w tkance tłuszczowej zwierząt, mleku i jajach (mg/kg tłuszczu)  
Residues of organochlorine pesticides in animal fat, milk and eggs (mg/kg of fat)

Rodzaj próbek	Rok	Liczba próbek	S-DDT		S-HCH		HCB		Liczba próbek >NDP
			$\bar{x}$	Maks.	$\bar{x}$	Maks.	$\bar{x}$	Maks.	
Mleko krowie	1994	285	0,065	0,382	0,006	0,090	0,003	0,030	0
Tłuszcz koński	1994	130	0,041	0,548	0,001	0,206	0,007	0,026	0
Tłuszcz wołowy	1990	470	0,086	0,422	0,009	1,788	0,008	0,044	1( $\gamma$ -HCH)
Tłuszcz wieprzowy	1991	484	0,083	1,163	0,001	0,045	ns		1(S-DDT)
Tłuszcz kur przyzagródowych	1992	378	0,561	15,327	0,008	0,477	0,002	0,083	44(S-DDT) 2( $\beta$ -HCH)
Tłuszcz kur fermowych	1993	432	0,195	2,314	0,001	0,100	0,001	0,027	17(S-DDT)
Jaja kur przyzagródowych	1994	235	0,530	5,499	0,011	0,412	0,004	0,025	34(S-DDT)
Jaja kur fermowych	1994	220	0,100	1,052	0,006	0,071	<0,001	0,010	2(S-DDT)

NDP – najwyższe dopuszczalne pozostałości: S-DDT 1,0 mg/kg,  $\gamma$ -HCH 1,0 mg/kg,  $\beta$ -HCH 0,1 mg/kg



Ryc. 1. Pozostałości S-DDT w tkankach i produktach zwierzęcych  
Fig. 1. Residues of total DDT in animal fat, milk and eggs

W tabeli II przedstawiono wyniki oznaczeń PCB w tkance tłuszczowej, mleku i jajach pobranych z terenu całego kraju. Pozostałości PCB stwierdzono we wszystkich badanych próbkach tłuszczu końskiego i wołowego oraz w większości próbek mleka krowiego (97,0%), tłuszczu kurzego (95,3%), jaj (89,1%) i tłuszczu wieprzowego (46,7%). Średnie stężenia PCB kształtowały się na poziomie setnych części mg/kg.

Tabela II. Pozostałości polichlorowanych bifenyli (PCB) w tkance tłuszczowej zwierząt, mleku i jajach (mg/kg tłuszczu)  
Residues of polychlorinated biphenyls (PCB) in animal fat, milk and eggs (mg/kg of fat)

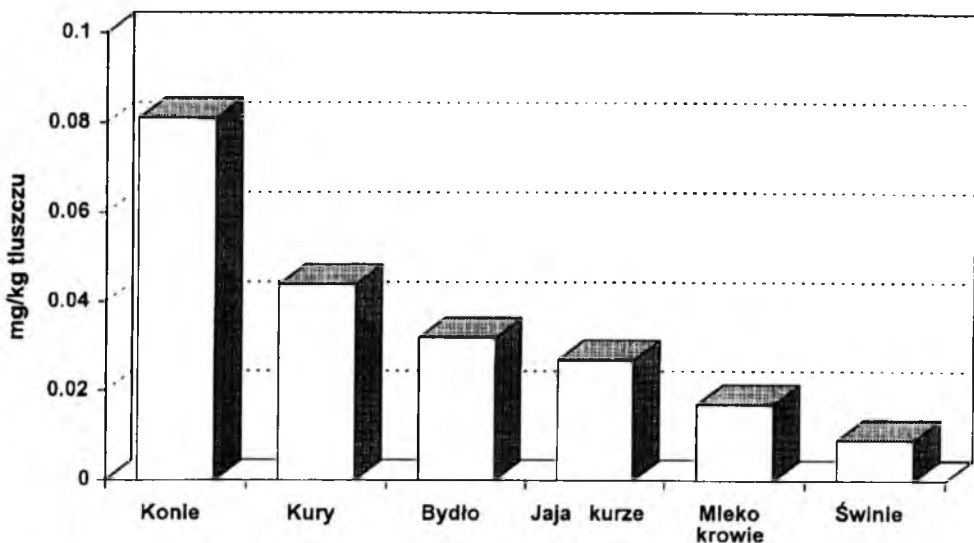
Rodzaj próbek	Rok	Liczba próbek	Średnia ±S	Min. – Maks.	Liczba próbek >NDP
Mleko krowie	1994	285	0,017±0,008	0–0,051	0
Tłuszcz koński	1994	130	0,081±0,114	0,012–0,984	1
Tłuszcz wołowy	1990	470	0,032±0,052	0,09–0,173	0
Tłuszcz wieprzowy	1991	484	0,09±0,052	0–0,888	2
Tłuszcz kur przyzagrodowych	1992	378	0,056±0,073	0–0,604	2
Tłuszcz kur fermowych	1993	432	0,032±0,056	0–0,704	1
Jaja kur przyzagrodowych	1994	235	0,035±0,042	0–0,338	0
Jaja kur fermowych	1994	220	0,019±0,020	0–0,141	0

NDP – najwyższe dopuszczalne pozostałości, 0,5 mg/kg (projekt), NDP w krajach UE i USA od 0,2 mg/kg do 3,0 mg/kg

Natomiast najwyższe wyniki w próbkach jednostkowych przekraczały nawet kilkadziesiąt razy wartość średnią dla danego materiału. Najwyższe średnie stężenia PCB występowały w tłuszczu koni (0,08 mg/kg), niższe w tkankach i produktach kur i bydła, a najniższe w tłuszczu świń (0,01 mg/kg) (Ryc. 2). Pozostałości PCB w tkankach i jajach kur przyzagrodowych występowały w wyższych stężeniach niż u kur fermowych, były to jednak stężenia niskie i porównywalne z innymi gatunkami zwierząt.

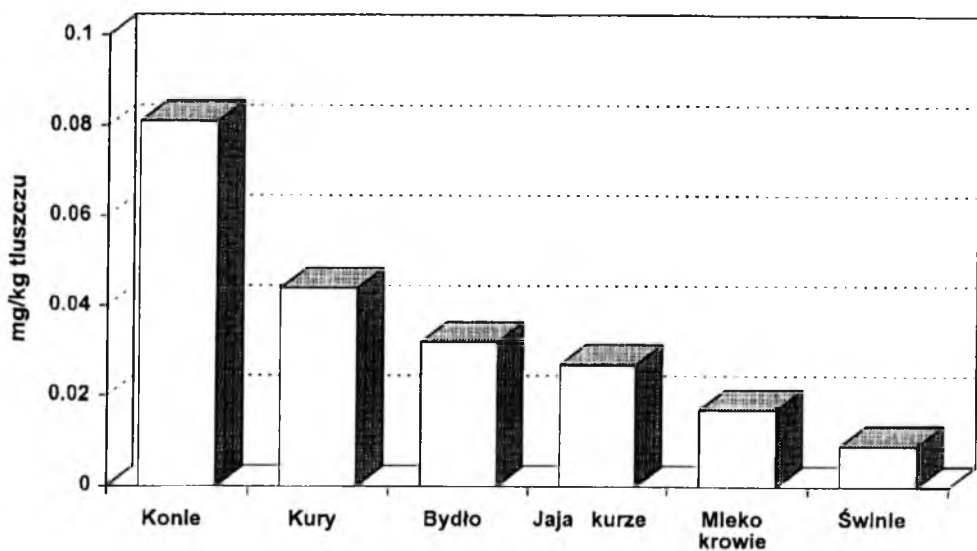
W ramach regularnych badań monitorowych pozostałości chlorowanych węglowodorów aromatycznych w tkankach zwierząt co roku wykonuje się analizy próbek od 2500 do 3500 zwierząt. W latach 1990–1994 przebadano 14550 próbek tkanki tłuszczowej zwierząt rzeźnych w kierunku obecności pestycydów chloroorganicznych i podobną liczbę w kierunku obecności PCB. W badaniach tych oprócz Państwowego Instytutu Weterynaryjnego uczestniczyły laboratoria Zakładów Higieny Weterynaryjnej w Białymstoku, Gdańsku, Katowicach, Poznaniu, Warszawie i Wrocławiu. Wyniki badań monitorowych wskazują na stosunkowo niewielkie skażenie chlorowanymi węglowodorami badanych zwierząt. Najwyższe średnie stężenia S-DDT (około 0,1 mg/kg) wykrywano w tłuszczu zwierząt łownych, gęsi i kaczek. W badanym materiale stwierdzono przekroczenia NDP dla S-DDT (1 mg/kg) tylko w 55 próbkach (0,4%), w tym najczęściej w próbkach tłuszczu dziczyzny, świń, kaczek i gęsi.

Wyniki badań tkanki tłuszczowej zwierząt rzeźnych przeprowadzone w 1994 roku wskazują na niskie stężenia pestycydów chloroorganicznych. W przebadanych próbkach od 2357 zwierząt pozostałości DDT i jego metabolitów wykryto w 88,6% próbek, izomery HCH w 13,3% próbek, a HCB w 12,9% próbek. Średnia zawartość S-DDT wynosiła od 0,02 mg/kg (kurczęta – brojlery) do 0,10 mg/kg (gęsi) a HCB i izomery



Ryc. 2. Pozostałości polichlorowanych bifenyli (PCB) w tkankach i produktach zwierzęcych  
Fig. 2. Residues of polychlorinated biphenyls (PCB) in animal fat, milk and eggs

HCH na poziomie tysięcznych części mg/kg (Ryc. 3). W badanym materiale stwierdzono tylko 5 przekroczeń NDP dla DDT, w tym 4 próbki od świń (754 analizowanych próbek, wynik maks. 6,86 mg/kg) i 1 próbka dziczyzny (399 analizowanych próbek, wynik 1,45 mg/kg).



Ryc. 3. Pozostałości S-DDT w tłuszczach zwierzęcych w 1994r.  
Fig. 3. Residues of total DDT in animal fat in 1994

Przeprowadzone badania własne i innych autorów potwierdzają opinię o niskim stężeniu krajowej żywności zwierzęcego pochodzenia chlorowanymi węglowodorami aromatycznymi. Porównując obecne wyniki do prowadzonych w latach wcześniejszych badań zawartości pestycydów chloroorganicznych należy podkreślić znaczne i systematyczne obniżanie się stężeń S-DDT w tłuszczach zwierzęcych [2, 3, 5, 6, 7]. Natomiast zawartość PCB uległa zmianie tylko w niewielkim stopniu. Badania monitorowe skażeń chemicznych zwierząt wymagają jednak kontynuacji i to nie tylko ze względu na ekonomiczne aspekty prowadzenia hodowli zwierząt, ale przede wszystkim ze względu na ochronę zdrowia ludzi.

A. Niewiadowska, J. Żmudzki

### CHLORINATED HYDROCARBONS IN FOOD OF ANIMAL ORIGIN

#### Summary

During 1990–1994 samples of fat tissues from about 18000 animals (swine, cattle, horses, rabbits, poultry and game animals), about 300 pooled milk samples and over 450 eggs were taken from the all 49 districts of Poland. Levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB) were determined by capillary gas chromatography.

The highest mean concentrations of DDT were found in fat of village hens (0.56 mg/kg) and fat of intensive rearing hens (0.2 mg/kg). In swine, cattle and game animals these levels were 0.1 mg/kg and below. Other organochlorine pesticides (mainly HCH isomers and HCB) were found rather in low levels and only in some percentage of tested samples. Results of our 20 year study indicate that DDT levels in animal fat has decreased 20 times during that time.

The highest mean concentrations of PCB were found in horses (0.08 mg/kg of fat) and from 0.02 mg/kg to 0.05 mg/kg in fat of other species, milk and eggs.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 1993. J. AOAC Int. 1994, 77, 135 A. -2. Juskiewicz T., Niewiadowska A., Posylniak A., Radomański T.: Pozostałości insektycydów chloroorganicznych i polichlorowanych dwufenyli w mleku krowim i koźcym. Przegl. Lek. 1983, 40, 521. -3. Juskiewicz T., Niewiadowska A.: Pozostałości pestycydów i polichlorowanych dwufenyli w tkankach zwierząt, mleku, jajach i środowisku w świetle 15-letnich badań własnych. Med. Weter. 1984, 40, 323. -4. Ludwicki J. K., Góralczyk K., Czaja K.: Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w żywności w latach 1986–1990. Roczn. PZH 1992, 53, 21. -5. Niewiadowska A., Juskiewicz T.: Residues of polychlorinated biphenyls in milk. Bull. Vet. Inst. Puławy 1983, 22, 60. -6. Niewiadowska A., Żmudzki J., Semeniuk S.: Skażenia chlorowanymi węglowodorami tłuszczu kur niosek. Med. Weter. 1995, 51, 346. -7. Niewiadowska A., Żmudzki J., Semeniuk S.: Pozostałości chlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku. Roczn. PZH 1995, 46. -8. Oznaczenie pozostałości insektycydów polichlorowych w tkankach i produktach zwierzęcych metodą chromatografii gazowej, BN – 76, 9104 – 04. -9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 r., Dz.U. Nr 104, poz. 476. -10. Waltner-Toews D., McEwen S.: Insecticide residues in food of animal origin: a risk assessment. Prev. Vet. Med. 1994, 20, 179.

11. Waltner-Toews D., McEwen S.: Residues of industrial chemicals and metallic compounds in foods of animal origin: a risk assessment. Prev. Vet. Med. 1994, 20, 201. -12. Żmudzki J., Niewiadowska A., Semeniuk S., Szkoda J., Juskiewicz T.: Badania pozostałości chemicznych – weryfikacja metod i laboratoriów. Acta Poloniae Toxicologica 1994, 2, 25.