

ALICJA NIEWIADOWSKA, STANISŁAW SEMENIUK, JAN ŻMUDZKI

POZOSTAŁOŚCI CHLOROWANYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W SERACH

RESIDUES OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN CHEESES

Zakład Farmakologii i Toksykologii,
Państwowy Instytut Weterynaryjny
24-100 Puławy, Al. Partyzantów 57
Kierownik: prof. dr hab. J. Żmudzki

Przedstawiono wyniki badań pozostałości pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli (PCB) w serach twarogowych i serach twardych dojrzewających pobranych z terenu całego kraju. Potwierdzono opinię o niskim skażeniu chlorowanymi węglowodorami aromatycznymi mleka i przetworów mleczarskich w Polsce.

Ważnym elementem działań profilaktycznych mających na celu ochronę populacji ludzkiej przed narażeniem na toksyczne oddziaływanie substancji szkodliwych jest systematyczne prowadzenie badań monitorowych tych związków w żywności. Badanie pozostałości chemicznych w mleku i przetworach mleczarskich jest przedmiotem specjalnej uwagi z racji ich powszechnego spożycia zarówno przez dzieci jak i dorosłych.

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 stanowi duże zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Badania pozostałości tych związków są podstawowym elementem wielu programów monitorowania żywności [3, 4, 8, 15].

MATERIAŁ I METODY

Próbki serów twarogowych i serów twardych dojrzewających pobierane były, zgodnie z opracowaną instrukcją, przez Weterynaryjnych Inspektorów Sanitarnych na terenie każdego województwa w 2-3 wytypowanych Spółdzielniach Mleczarskich i dostarczane wraz z protokołem pobrania w maju 1995 r. Łącznie otrzymano 236 próbek serów, w tym 112 próbek serów twarogowych pobranych na terenie 45 województw i 124 próbki serów twardych dojrzewających z 41 województw kraju. Otrzymano 17 próbek serów twarogowych pełnotłustych, 43 próbki serów twarogowych tłustych i 52 próbki półtłustych. Wśród serów twardych dojrzewających otrzymano 40 próbek sera Salami, 21 próbek sera Gouda, 12 próbek sera Edamskiego, 7 próbek sera Zamojskiego, po 5 próbek serów Liliput, Łowicki i Podlaski, po 4 próbki serów Morski, Puławski i Warmiński, po 3 próbki serów Bałtycki, Gorzowski i Jeziorański i po 1 próbce innych rodzajów serów – Czarnociński, Legnicki, Łomżyński, Nadbużański, Ostrowski, Pułtusi, Rarytas i Suwalski.

Pestycydy chloroorganiczne (DDT i jego metabolity, izomery *alfa*-, *beta*- i *gamma*-HCH, HCB) i polichlorowane bifenyle (PCB) ekstrahowano z badanego materiału za pomocą eteru naftowego i acetonu razem z tłuszczem. Ekstrakty oczyszczano kwasem siarkowym. Dla oddzielenia PCB od pestycydów przeprowadzono hydrolizę alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego. Identyfikację i oznaczanie ilościowe badanych związków wykonywano metodą kapilarnej chromatografii gazowej z detekcją wychwyty elektronów.

Stosowane procedury analityczne sprawdzono w badaniach wewnątrzlaboratoryjnych oraz międzylaboratoryjnych międzynarodowych i krajowych wykonując analizy próbek kontrolnych wzmocnionych zróżnicowanymi stężeniami pestycydów chloroorganicznych i PCB (Aroclor 1260) oraz certyfikowanych materiałów referencyjnych [12, 18]. Współczynniki zmienności (CV) określające precyzję metody nie przekraczały wartości dopuszczalnych dla metod chromatograficznych (CV 12% – powtarzalność, CV 20% – odtwarzalność), odzyski przekraczały 90%, granice oznaczalności od 0,001 do 0,01 mg/kg (zależnie od badanego związku).

WYNIKI I OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń pozostałości pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenyli (PCB) zestawiono w tabelach I i II. W 236 próbkach serów twarogowych i twardych dojrzewających stwierdzono powszechne występowanie p,p'-DDE (100%) i PCB (94,5%). Pozostałości p,p'-DDT wykryto w 20,8% próbek serów, a jego metabolit p,p'-DDD tylko w 6,8% próbek. Pozostałości HCB stwierdzono w 63,5% próbek a izomery HCH w 65,7% próbek serów, w tym izomer *alfa*-HCH w 52,1 % a izomer *gamma*-HCH w 58,5% próbek badanych serów.

Tabela. I. Pozostałości chlorowanych węglowodorów aromatycznych w serach twarogowych (mg/kg tłuszczu)

Residues of chlorinated hydrocarbons in curdy cheeses (mg/kg of fat)

Związki	Próbki dodatnie, %	Średnia	Odchylenie standardowe	Min.–Maks.	Mediana	90– percentyl
HCB	70,5	0,003	0,003	0–0,010	0,004	0,006
α -HCH	61,6	0,003	0,003	0–0,016	0,004	0,007
γ -HCH	72,3	0,005	0,004	0–0,019	0,005	0,010
Σ -HCH	75,0	0,008	0,006	0–0,035	0,010	0,016
p,p'-DDE	100	0,055	0,027	0,010–0,135	0,054	0,091
p,p'-DDD	6,2	0,001	0,003	0–0,025	0	0
p,p'-DDT	21,4	0,002	0,006	0–0,035	0	0,010
Σ -DDT	100	0,058	0,031	0,010–0,181	0,057	0,098
PCB	92,9	0,013	0,007	0–0,048	0,012	0,019

Średnie stężenie Σ -DDT (p,p'-DDE + p,p'-DDT + p,p'-DDD) w serach twarogowych w przeliczeniu na wyekstrahowany tłuszcz wynosiło 0,058 mg/kg, w tym p,p'-DDT 0,055 mg/kg co stanowi aż 95% sumarycznego DDT (tab. I). DDT i jego metabolity występowały w zakresie stężeń od 0,010 do 0,181 mg/kg, przy czym 50% próbek zawierało stężenia poniżej 0,057 mg/kg a 90% poniżej 0,098 mg/kg. Pozostałości PCB, HCB i izomerów HCH występowały w niskich stężeniach.

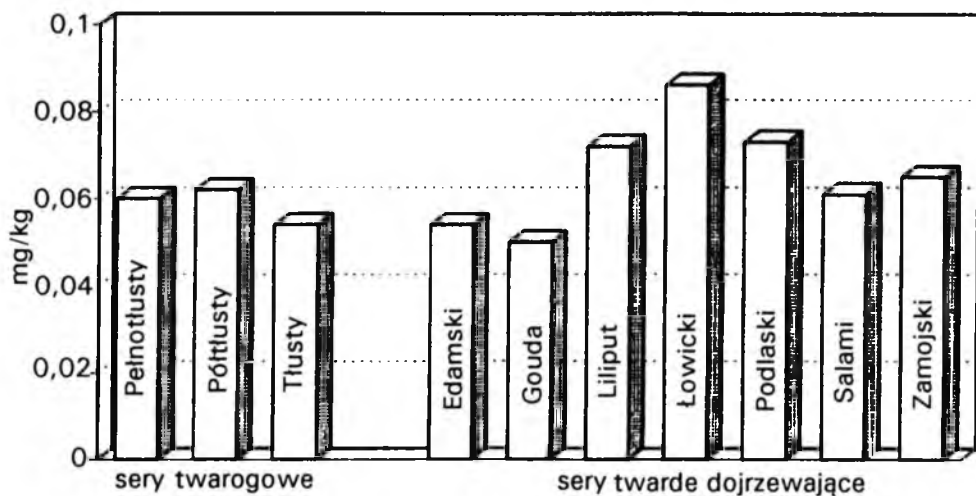
Tabela. II. Pozostałości chlorowanych węglodorów aromatycznych w serach twardych dojrzewających (mg/kg tłuszczu)

Residues of chlorinated hydrocarbons in fermented cheeses (mg/kg of fat)

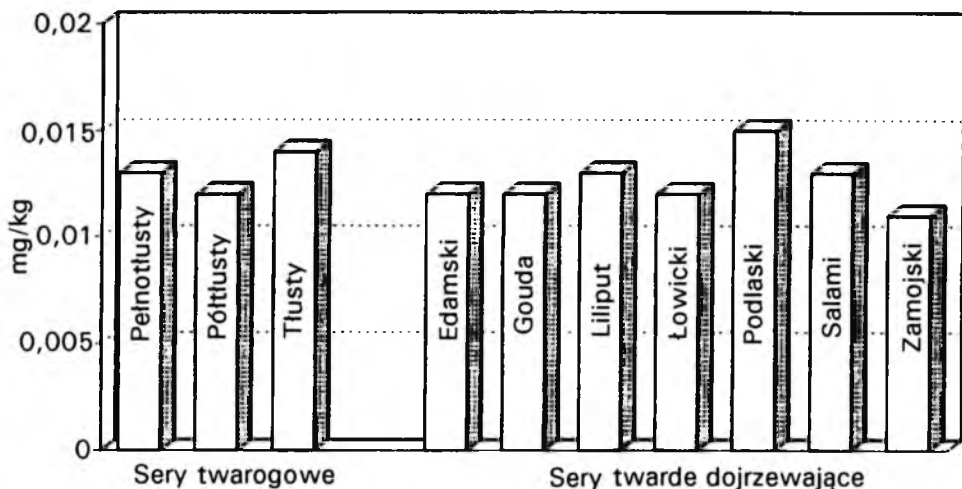
Związki	Próbki dodatnie, %	Średnia	Odchylenie standardowe	Min.-Maks.	Mediana	90- percentyl
HCB	57,2	0,004	0,003	0-0,019	0,004	0,006
α -HCH	43,5	0,002	0,003	0-0,017	0	0,005
γ -HCH	46,3	0,003	0,004	0-0,013	0	0,008
Σ -HCH	57,2	0,005	0,005	0-0,019	0,004	0,012
p,p'-DDE	100	0,057	0,029	0,009-0,202	0,055	0,094
p,p'-DDD	7,2	0,001	0,005	0-0,029	0	0
p,p'-DDT	20,2	0,003	0,007	0-0,046	0	0,010
Σ -DDT	100	0,061	0,032	0,009-0,202	0,060	0,103
PCB	96,0	0,012	0,004	0-0,029	0,012	0,018

W serach twardych dojrzewających przeciętne zawartości chlorowanych węglodorów aromatycznych układały się na podobnym poziomie jak w serach twarogowych. Średnie stężenie Σ -DDT w tłuszczu serów twardych wynosiło 0,061 mg/kg w zakresie wyników jednostkowych od 0,009 mg/kg do 0,202 mg/kg (tab. II). Około 90% wyników nie przekraczało stężenia 0,1 mg/kg.

HCB i izomery HCH wykryto w nieco niższych odsetkach badanych serów twardych w porównaniu do serów twarogowych. Związki te występowały w niskich stężeniach. Pozostałości PCB występowały w tłuszczu serów na poziomie 0,01 mg/kg i w obu badanych rodzajach serów 90% wyników nie przekraczało wartości 0,02 mg/kg.

Ryc. 1. Pozostałości Σ -DDT w różnych rodzajach serów (mg/kg tłuszczu)

Residues of total DDT in cheeses (mg/kg of fat)



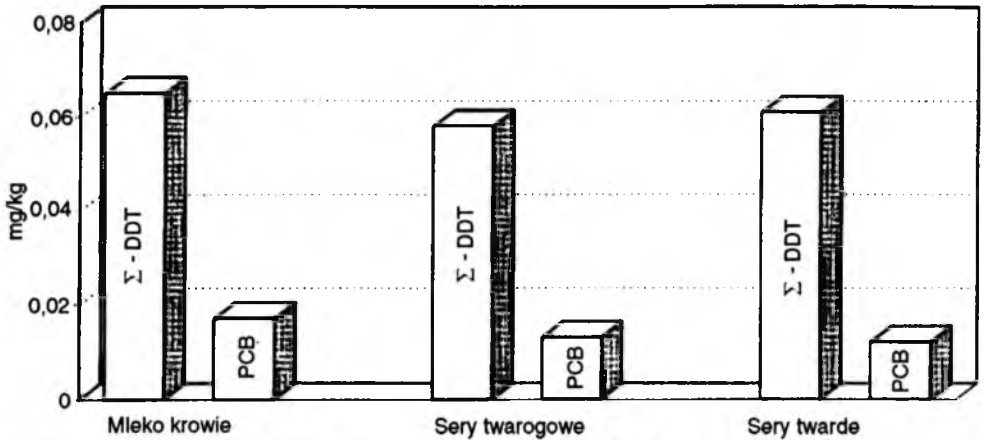
Ryc. 2. Pozostałości polichlorowanych bifenyli (PCB) w różnych rodzajach serów (mg/kg tłuszczu)

Residues of polychlorinated biphenyls (PCB) in cheeses (mg/kg of fat)

Wśród badanych różnych rodzajów serów nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości chlorowanych węglowodorów. Przeciętne stężenia Σ -DDT w tłuszczu serów twarogowych wynosiły około 0,06 mg/kg a PCB około 0,01 mg/kg (ryc. 1 i 2). Sery twarogowe pełnotłuste zawierały średnio 12,9% tłuszczu, tłuste 8,7% a półtłuste 4,5% tłuszczu. Stężenia badanych związków w przeliczeniu na odważki serów są znacznie niższe (im mniejsza zawartość tłuszczu tym niższy wynik) i w żadnym przypadku nie przekraczają wartości 0,01 mg/kg.

Wśród badanych serów twardych dojrzewających średnie stężenia Σ -DDT wynosiło w przeliczeniu na tłuszcz od 0,050 mg/kg (ser Gouda) do 0,086 mg/kg (ser Łowicki). Przeciętne poziomy pozostałości PCB również różniły się nieznacznie i wynosiły w przeliczeniu na tłuszcz od 0,011 mg/kg (ser Zamojski) do 0,015 mg/kg (ser Podlaski). W przeliczeniu na ser stężenia te wynoszą kilka razy mniej; średnia zawartość tłuszczu w 124 próbkach 22,8% w zakresie od 11,2 do 30,9%

W badanych próbkach serów twarogowych i twardych nie stwierdzono przekroczeń najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów chloroorganicznych. Wartości NDP dla związków wykrytych w omawianych badaniach wynoszą dla przetworów mleczarskich w przeliczeniu na tłuszcz następująco: DDT (suma DDT, DDE, DDD) – 1,0 mg/kg, HCB – 0,25 mg/kg, *alfa*-HCH – 0,1 mg/kg, *gamma*-HCH – 0,2 mg/kg [13]. Oznaczone w serach średnie stężenia pestycydów chloroorganicznych stanowią tylko od 1,2% (HCB w serach twarogowych) do 6,1% (DDT w serach twardych) najwyższych dopuszczalnych pozostałości. Maksymalne wyniki próbek jednostkowych również były niskie i wynosiły dla HCB – 7,6%; *alfa*-HCH – 17%, *gamma*-HCH – 9,5% i DDT – 20,2% wartości dopuszczalnych. W Polsce brak jest ustaleń dotyczących dopuszczalnych zawartości PCB w żywności. Wartości NDP dla PCB w przetworach mleczarskich wynoszą w innych krajach od 0,1 mg/kg produktu do 1,5 mg/kg w prze-



Ryc. 3. Pozostałości Σ -DDT i PCB w mleku i serach (mg/kg tłuszczu)
Residues of total DDT and PCB in milk and cheeses (mg/kg of fat)

liczeniu na tłuszcz [5, 9, 14]. W odniesieniu do tych limitów stężenia PCB w serach krajowych należy określić również jako niskie.

Stężenia chlorowanych węglodorów w mleku, serach twarogowych i serach twardej dojrzewających układają się na podobnym poziomie (ryc. 3). W badaniach mleka wykonywanych w 1994 roku średnie stężenie Σ - DDT wynosiło w tłuszczu mleka 0,065 mg/kg (od 0,011 do 382 mg/kg) a PCB 0,017 mg/kg (od 0,007 do 0,051 mg/kg) [11]. Wyniki te potwierdzają, że procesy technologiczne produkcji różnych rodzajów serów nie wpływają na zmiany w zawartości lipofilnych związków chloroorganicznych.

Jak wynika z dostępnego piśmiennictwa obecność pozostałości PCB i niektórych pestycydów chloroorganicznych w mleku i jego przetworach stwierdza się nadal w większości krajów [1–11, 15–17]. W krajach, gdzie wprowadzono zakazy stosowania persystentnych pestycydów chloroorganicznych oraz ograniczenia w stosowaniu i produkcji PCB poziomy ich pozostałości w żywności zwierzęcego pochodzenia uległy znacznemu obniżeniu [4, 8, 11, 15, 16, 17]. Obecność chlorowanych węglodorów stwierdza się tylko w części badanych próbek a przekroczenia dopuszczalnych stężeń występują tylko w pojedynczych przypadkach. Przeprowadzone badania potwierdzają opinię o niskim zanieczyszczeniu mleka i przetworów mleczarskich tymi związkami w Polsce [6, 8, 10, 11].

A. Niewiadowska, S. Semeniuk, J. Żmudzki

RESIDUES OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN CHEESES

Summary

In 1995 samples of curdy cheeses without fermentation (n=112) and rennet manner fermented cheeses (n=124) were taken in all districts of Poland. Levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB) were determined by capillary gas chromatography.

In almost all cheese samples DDT and PCB residues were found. The mean concentration of Σ -DDT in fat of curdy cheeses was 0.058 mg/kg (from 0.010 mg/kg to 0.181 mg/kg) and PCB 0.013 mg/kg (from traces to 0.048 mg/kg). Other organochlorine pesticides (mainly HCB and HCH isomers) were measured in low levels and only in some samples. Residues of chlorinated hydrocarbons in fermented cheeses were on the same levels as in curdy cheeses. The mean concentration of Σ -DDT in fat of fermented cheeses was 0.061 mg/kg and PCB 0.012 mg/kg. The maximum residue limit of pesticides was not exceeded in any cheese samples.

PIŚMIENNICTWO

1. *Bentabol A., Garrido M., Jodral M.*: Residual content of hexachlorobenzene in Spanish cheeses. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1994, 53, 877. – 2. *Breyl I., Nadaskay R., Sokol J., Augustinsky V.*: Rezidua chl6rovanych uhl6vodikov a polychl6rovanych bifenylov (PCB) v mlieku a v mliecnych vyrobkoch. *Veter. Med. (Praha)* 1990, 35, 179. – 3. *Chen J., Gao J.*: The Chinese total diet study in 1990. Part I. Chemical contaminants. *J. AOAC Int.* 1993, 76, 1193. – 4. Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 1993. *J. AOAC Int.* 1994, 77, 135 A. – 5. *Jan J., Adamic M.*: Polychlorinated biphenyl residues in food from a contaminated region of Yugoslavia. *Food Addit. Contam.* 1991, 8, 505. – 6. *Juszkiewicz 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. – 7. *Kannan K., Tanabe S., Remesh A., Subramanian A., Tatsukawa R.*: Persistent organochlorine residues in foodstuffs from India and their implications on human dietary exposure. *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 518. – 8. *Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.*: Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w żywności w latach 1986–1990. *Roczn. PZH* 1992, 53, 21. – 9. *Mes 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. – 10. *Niewiadowska A., Juszkiewicz T.*: Residues of polychlorinated biphenyls in milk. *Bull. vet. Inst. Puławy* 1983, 22, 60.
11. *Niewiadowska A., Żmudzki J., Semeniuk S.*: Pozostałości chlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku. *Roczn. PZH* 1995, 46, 113. – 12. Report to participants in GEMS/Food-EURO, Proficiency testing exercise 93/02, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Science Laboratory, United Kingdom 1994. – 13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 r., Dz. U. Nr 104, poz. 476. – 14. Swedish Food Regulations. Foreign substances in food. Swedish National Food Administration. SLV FS 1: 1983. – 15. *Vaz R.*: Average Swedish dietary intakes of organochlorine contaminants via foods of animal origin and their relation to levels in human milk, 1975 – 1990. *Food Addit. Contam.* 1995, 12, 543. – 16. *Waltner-Toews D., McEwen S.*: Insecticide residues in food of animal origin: a risk assessment. *Prev. Vet. Med.* 1994, 20, 179. – 17. *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. – 18. *Żmudzki J., Niewiadowska A., Semeniuk S., Szkoda J., Juszkiewicz T.*: Badania pozostałości chemicznych – weryfikacja metod i laboratoriów. *Acta Poloniae Toxicologica* 1994, 2, 25

Otrzymano: 1996.02.26