

RENATA PIETRZAK-FIEĆKO, STEFAN S. SMOCZYŃSKI

INSEKTYCYDY CHLOROORGANICZNE W MLEKU KOBIECYM
Z OLSZTYNA W LATACH 1976, 1986, 1996

ORGANOCHLORINE INSECTICIDES IN HUMAN MILK IN OLSZTYN IN THE
YEARS 1976, 1986, 1996

Instytut Towaroznawstwa i Oceny Jakości Żywności
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
10-957 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1
Kierownik: prof. dr hab. S.S. Smoczyński

Oznaczono pozostałości chlorowanych węglowodorów: γ -HCH, DDT i jego metabolitów DDE i DDD, w mleku kobiecym pozyskanym w roku 1996 w Olsztynie. Uzyskane wyniki badań porównano z wcześniejszymi badaniami przeprowadzonymi w latach 1986 i 1976 w tym samym regionie.

WSTĘP

Od wielu lat środowisko naturalne skażone jest przez chlorowane węglowodory, które zostały uznane za związki trwale zanieczyszczające środowisko. Głównym źródłem pozostałości tych pestycydów w środowisku było stosowanie do zabiegów agrotechnicznych w celu ochrony roślin uprawnych. Ze względu na ich trwałość chemiczną, powolny metabolizm i wydalanie z ustroju oraz duże powinowactwo chemiczne do lipidów, chlorowane węglowodory z łatwością kumulowały się w kolejnych ogniwach łańcucha pokarmowego [10]. Skutki stosowania insektycydów chloroorganicznych: DDT i HCH w preparatach szkodnikobójczych odczuwane są do dzisiaj, mimo iż minęło już wiele lat od momentu zakazu ich stosowania. Wieloletnie badania na zwierzętach wykazały, że związki te mają właściwości mutagenne, kancerogenne i estrogenne [6, 8].

Związki chloroorganiczne przedostają się do organizmu człowieka wraz z pożywieniem. Pozostałości DDT i jego metabolitów: DDE i DDD oraz γ -HCH wykrywane są w wielu produktach żywnościowych pochodzenia zarówno roślinnego jak i zwierzęcego [11, 13, 14, 19, 20]. Omawiane związki wchłonięte przez organizm kumulują się w tkance tłuszczowej i narządach ludzi i zwierząt. W organizmie ulegają przemianom metabolicznym i są powoli wydalane z mlekiem, moczem i kałem.

Od wielu lat pozostałości chlorowanych węglowodorów oznaczane są w mleku kobiecym na całym świecie (tab. I). Obserwuje się zróżnicowane poziomy pozostałości chlorowanych węglowodorów w mleku kobiet z różnych krajów. Najwyższe poziomy tych związków oznacza się w pierwszych dniach laktacji [17], kiedy uwalniane zostają

Tabela I. Zawartość insektycydów chloroorganicznych w mleku kobiecym w niektórych krajach świata (mg/kg tłuszczu)
Content of organochlorine insecticides in human milk in different countries (mg/kg of fat)

Kraj	Rok	Liczba próbek	Średnia zawartość		Piśmiennictwo
			DDT + DDE + DDD	γ -HCH	
Jordania	1990	15	2,640	0,23	[1]
Iran	1991	40	2,199	x	[5]
Hiszpania	1991	51	0,659	0,01	[12]
Zimbabwe	1994	39	6,500	x	[4]
Meksyk	1997	300	7,815	x	[16]
Białoruś	1997	32	0,594	x	[3]
Suazi	1998	103	1,130	x	[15]

znaczne ilości nagromadzonych wcześniej w organizmie matki związków, które następnie wydalane z mlekiem przedostają się do organizmu dziecka.

Celem badań było określenie poziomu pozostałości insektycydów chloroorganicznych w mleku kobiecym, pozyskanym w Olsztynie w 1996 roku. Uzyskane dane porównano z wynikami badań mleka kobiecego wykonanych w latach 1976 i 1986 w tym samym laboratorium, przy użyciu tych samych metod analitycznych, co zawarte zostało w poprzednich publikacjach [18, 21].

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki mleka kobiecego pozyskane w 1996 roku od 25 matek zamieszkałych w Olsztynie. Analizie poddano próbki mleka pobrane w czwartym lub piątym dniu laktacji od matek po prawidłowym przebiegu ciąży. Mleko pozyskiwano przez jednorazowe, całkowite ściągnięcie pokarmu z jednej piersi w czasie przewidzianym na karmienie. Próbkę mleka pobrano od kobiet w wieku od 19 do 41 lat (średnio 27 lat).

W celu oznaczenia chlorowanych węglowodorów z pobranych próbek mleka kobiecego wyodrębniono tłuszcz metodą ekstrakcyjną. Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w otrzymanym tłuszczu oznaczono metodą opisaną przez *Amarowicza* i wsp. [2]. Zasada metody polega na destrukcji tłuszczu stężonym kwasem siarkowym i ekstrakcji chlorowanych węglowodorów n-heksanem. Rozdział badanych związków przeprowadzono metodą chromatografii gazowej stosując aparat firmy PYE 4600 Unicam z detektorem wychwyty elektronów i kolumną szklaną (1,5 m x 4 mm) wypełnioną chromosorbem W/A/W DMSC 80/100 mesh oraz fazą ciekłą 5% DC-11. Gazem nośnym był argon o przepływie 60 cm³/min. Temperatury rozdziału wynosiły: kolumna – 411 K, detektor – 523 K i odparowywacz – 498 K. Do rejestracji oznaczeń użyto rejestratora firmy Philips 10 mV. Związki identyfikowano porównując czasy retencji pików na chromatogramach próbek i standardów.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość badanych chlorowanych węglowodorów w mleku kobiecym w 1996 roku przedstawiono w tabeli II. Wyniki wyrażono w mg/kg tłuszczu mlekowego. We wszystkich próbkach mleka stwierdzono występowanie pozostałości γ -HCH, DDT oraz DDE, natomiast pozostałości DDD stwierdzono zaledwie w 6-ciu próbkach mleka. Poziom

Tabela II. Zawartość chlorowanych węglowodorów w mleku kobiecym. Olsztyn 1976, 1986 i 1996 (mg/kg tłuszczu)
 Organochlorine insecticides content in human milk. Olsztyn 1976, 1986, and 1996 (mg/kg of fat)

		γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ -DDT
1976 [18]	min	0,120	0,110	< g.w.*	0,210	1,210
	max	9,270	63,020	< g.w.*	15,700	73,270
	średnia	0,810	14,750	< g.w.*	6,530	21,350
1986 [21]	min	0,010	1,020	0,010	0,030	0,310
	max	1,050	7,130	0,540	1,610	8,280
	średnia	0,130	1,410	0,090	0,510	2,000
1996	min	0,01	0,075	< g.w.*	0,136	0,217
	max	0,098	1,748	0,022	1,811	3,559
	średnia	0,020	0,611	0,006	0,482	1,099

* g.w. – granica wykrywalności = 0,001 mg/kg tłuszczu

pozostałości γ -HCH wyniósł średnio 0,020 mg/kg tłuszczu, co stanowi siódmą część wartości uzyskanej w 1986 roku [21] i jest wartością około 41 razy niższą od uzyskanej w 1976 roku [18]. Średnia zawartość pozostałości DDE ukształtowała się na poziomie 0,611 mg/kg i w porównaniu z wynikami z lat 1986 i 1976 jest odpowiednio: 2 i 24 razy niższa. Rozpatrując poziom pozostałości DDD, stwierdzono 15-krotnie niższą zawartość w mleku w 1996 w odniesieniu do wyników uzyskanych w 1986 roku. Średnia łączna suma DDT wyniosła 1,099 mg/kg i jej zawartość jest odpowiednio 8 i 19 razy niższa niż w latach 1986 i 1976. Średnie poziomy badanych związków w mleku kobiecym pobranym w 1996 roku w Olsztynie nie odbiegały znacząco od wyników uzyskanych przez innych autorów [7, 15]. Zanotowane poziomy pozostałości DDD i DDE w badanym mleku były o rząd wielkości niższe.

Tabela II przedstawia zawartość DDT, DDE, DDD i γ -HCH w mleku kobiecym w latach 1976, 1986 i 1996. Zaobserwowano znaczne obniżenie się poziomu pozostałości badanych związków w mleku kobiecym na przestrzeni 20-tu lat. Jednak pomimo, iż poziom pozostałości chlorowanych węglowodorów w mleku kobiecym zmniejsza się z biegiem lat, to nadal ilość tych związków pobranych wraz z pokarmem może zagrażać zdrowiu niemowląt ze względu na mutagenne, kancerogenne i estrogenne właściwości tych związków.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 15 kwietnia 1997 roku podaje najwyższe dopuszczalne pozostałości (NDP) chemicznych środków ochrony roślin w środkach spożywczych dla niemowląt i małych dzieci, które wynoszą: dla HCH 0,005 mg/kg produktu i dla Σ DDT 0,01 mg/kg produktu [9]. Zawartość chlorowanych węglowodorów w badanym, mleku kobiecym wynosi po przeliczeniu: dla γ -HCH 0,0008 mg/kg mleka i dla Σ DDT 0,04 mg/kg mleka. Wynika stąd, że zawartość pozostałości γ -HCH w badanym mleku kobiecym nie budzi zastrzeżeń, natomiast NDP dla Σ DDT została przekroczona 4-krotnie.

WNIOSKI

1. Pozostałości γ -HCH, DDT i DDE stwierdzono we wszystkich próbkach mleka kobiecego badanego w 1996 roku, natomiast pozostałości DDD stwierdzono zaledwie w 6-ciu próbkach.

2. Poziom pozostałości Σ DDT ukształtował się na poziomie 1,099 mg/kg tłuszczu i w porównaniu z rokiem 1986 i 1976 jest odpowiednio 8 i 19 razy niższy. Stężenie γ -HCH wyniosło 0,020 mg/kg tłuszczu i jest około 7 i 41 razy niższe od poziomu uzyskanego w 1986 i 1976 roku.

3. Zawartość Σ DDT w mleku kobiecym 4-krotnie przekracza poziom najwyższej dopuszczalnej pozostałości w żywności przeznaczony dla niemowląt.

R. Pietrzak-Fiećko, S.S. Smoczyński.

ORGANOCHLORINE INSECTICIDES IN HUMAN MILK IN OLSZTYN IN THE YEARS 1976, 1986, 1996

Summary

Residual amounts of organochlorine insecticides: γ -HCH, DDT and its metabolites DDE and DDD were determined by gas chromatography in human milk collected in Olsztyn in 1996. The results were compared with the results obtained earlier in 1976 and 1986 in the same region of Poland.

It was observed that with time the amount of chlorinated hydrocarbons tended to decline. The residual amount of Σ DDT in 1996 was 8 times lower than in 1986 and 19 times lower than in 1976. On the other hand, the amount of γ -HCH in 1996 was 7 times lower than in 1986 and 41 times lower than in 1976. Although the quantity of Σ DDT decreases with time, it still exceeds considerably the Maximum Residue Levels of these compounds in baby food.

PIŚMIENNICTWO

1. Alawi M.A., Nabil Ammari, Youesf Al-Shuraiki.: Organochlorine pesticide contaminations in human milk samples from women living in Amman, Jordan. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1992, 23, 235–239.
2. Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z.: Szybka metoda wyodrębniania chlorowanych węglowodorów z tłuszczu. Roczn. PZH 1986, 37, 542–545.
3. Barkatina E.N., Pertsovsky A.L., Murokh V.I., Kolomiets N.D., Shulyakovskaya O.V., Navarich O.N., Makarevich V.I.: Organochlorine Pesticide Residues in Breast Milk in the Republic Belarus. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1998, 60, 231–237.
4. Chikuni O., Polder A., Skaare J.U., Nhachi C.F.B.: An Evaluation of DDT Residues in Human Breast Milk in the Kariba Valley of Zimbabwe. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1997, 58, 776–778.
5. Cok I., Karakaya A.E., Afkham B.L., Burgaz S.: Organochlorine Pesticide Contamination in Human Milk Samples Collected in Tibriz (Iran). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1999, 63, 444–450.
6. Czaja K.: Aspekty toksykologiczne i aktualny stan narażenia populacji generalnej na DDT. Materiały Konferencji "Związki chloroorganiczne w środowisku i żywności. DDT – obecny stan wiedzy". Olsztyn 1996, 3–16.
7. Czaja K., Ludwicki J.K., Góralczyk K., Struciński P.: Organochlorine pesticides, HCB, and PCBs in human milk in Poland. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1997, 58, 769–775.

8. *Davis D.L., Axelrod D., Bailey L., Gaynor M., Sasco A.J.*: Rethinking breast cancer risk and the environment: the case for the precautionary principle. *Environ. Health. Perspect.* 1998, 106, 523–529.
9. Dziennik Ustaw, Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 15 kwietnia 1997 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin. *Dz. U.* Nr 43 z 30 kwietnia 1997 r., poz. 273.
10. *Góralczyk K., Struciński P.*: Kumulacja persystentnych związków chloroorganicznych na poszczególnych poziomach piramidy troficznej. *Ekol. Techn.* 1996, 4, 14–18.
11. *Góralczyk K., Ludwicki J.K., Czaja K., Struciński P.*: Monitoring pozostałości pestycydów w żywności w Polsce. *Roczn. PZH* 1998, 49, 331–339.
12. *Hernandez L.M., Fernandez M.A., Hoyas E., Gonzalez M.J., Gracia J.F.*: Organochlorine insecticide and polychlorinated biphenyl residues in human milk in Madrid (Spain). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1993, 50, 308–315.
13. *Juszkiewicz T., Niewiadowska A.*: Pozostałości pestycydów i polichlorowanych dwufenyli w tkankach zwierząt, mleku, jajach i środowisku w świetle 15 letnich badań własnych. *Medycyna Wet.* 1984, 40, 323.
14. *Niewiadowska A., Żmudzki J., Semeniuk S.*: Pozostałości chlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku. *Roczn. PZH* 1995, 46, 113–117.
15. *Okonkwo J.O., Kampira L., Chingakule D.D.K.*: Organochlorine Insecticides Residues in Human Milk: A Study of Lactating Mothers in Siphofaneni, Swaziland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1999, 63, 243–247.
16. *Pardío V.T., Waliszewski S.M., Aguirre A.A., Coronel H., Burelo G.V., Infanzon R.M., Rivera J.*: DDT and Its Metabolites in Human Milk Collected in Veracruz City and Suburban Areas (Mexico). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1998, 60, 852–857.
17. *Pawlicki L., Jaworski J., Smoczyński S.*: Pozostałości chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mleka kobiecego w okresie laktacji. *Probl. Lek.* 1985, 24, 173–178.
18. *Pawlicki L., Jaworski J., Smoczyński S.*: Chlorowane węglowodory w tłuszczu mleka kobiecego z rejonu Olsztyna w latach 1975–1976. *Probl. Lek.* 1985, 24, 163–172.
19. *Rydzewska A., Wachowiak R., Wawrzyńczak D., Król I.*: Analysis of organochlorine pesticide residues in human milk in Wielkopolska–western region of Poland. *Acta Poloniae Toxicologica* 1997, 5, 78–84.
20. *Vaz R.*: Average Swedish dietary intakes of organochlorine contaminants via foods of animal origin and their relation to levels in human milk, 1975–90. *Food Addit. Contam.* 1995, 12, 559–566.
21. *Wiśniewska I., Pawlicki L., Amarowicz R., Smoczyński S.*: Ocena stopnia skażenia chlorowanymi węglowodorami mleka kobiecego z rejonu Olsztyna w latach 1976 i 1986. *Probl. Lek.* 1988, 27, 653–660.

Otrzymano: 2000.05.29