

Pozostałości insektycydów chloroorganicznych w mleku ludzkim i zwierzęcym

RENATA PIETRZAK-FIEĆKO, RYSZARD TOMCZYŃSKI*, STEFAN S. SMOCZYŃSKI

Instytut Towaroznawstwa i Oceny Jakości Żywności Wydziału Nauki o Żywności,
*Katedra Hodowli Koni Wydziału Bioinżynierii Zwierząt UWM, ul. Oczapowskiego 1, 10-917 Olsztyn

Pietrzak-Fiećko R., Tomczyński R., Smoczyński S.

Residues of chlorinated carbohydrates in animal and human milk

Summary

A study was conducted on the residues of γ -HCH and DDT and their metabolites in the milk of women, cows and mares from the province of Warmia and Mazury, obtained in the years 1996-1999. Residues of chlorinated carbohydrates were determined by gas chromatography performed after extraction of fat from the milk.

Residues of γ -HCH were detected in all the samples of human and animal milk, while DDT, DDE and DDD appeared in five samples only. The total amount of DDT in human milk (0.0184 mg/l milk) was 44 times lower than had been observed in the same geographical region in 1972-73.

The average level of γ -DDT in the milk of cows and mares was ascertained as 0.0014 mg/l, i.e. 6 times lower for cows' milk and 3 times lower for mares' milk than corresponding data recorded in the 1970s.

Keywords: human milk, cows' milk, mares' milk, DDT, DDE, DDD, γ -HCH.

Zastosowanie insektycydów chloroorganicznych do ochrony plonów stało się przyczyną zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Chlorowane węglowodory wśród nich HCH, DDT i jego metabolity DDE i DDD, to grupa ksenobiotyków charakteryzujących się znaczną trwałością. Są to substancje uznane za trwale skażające środowisko. Silne właściwości lipofilne tych związków powodują, iż chlorowane węglowodory stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt, gdyż kumulują się w organizmie i mogą być przyczyną wielu chorób, zwłaszcza nowotworowych. Udowodniono, że mają one właściwości mutagenne, kancerogenne i estrogenne (3, 4). Ksenoestrogeny, czyli związki chemiczne naśladujące działanie estrogenów produkowanych przez komórki lub zmieniające aktywność endogennych hormonów uznane zostały za odpowiedzialne za zwiększoną liczbę przypadków raka piersi. Wiąże się to z uszkodzaniem przez DDT połączeń międzykomórkowych i prawdopodobnym zakłóceniem kontroli nad wzrostem i podziałem komórek (4, 6).

Szkodliwe związki dostają się do organizmu człowieka wraz z żywnością, w której mleko i produkty mleczne stanowią dużą grupę. Ze względu na pełnowartościowy skład, mleko matki jest najlepszym pokarmem dla małych dzieci. Niestety, mleko to oprócz swych niezastąpionych cennych składników zawierać może także pozostałości szkodliwych związków, któ-

rych najwyższą zawartość obserwuje się w początkowym okresie laktacji (11).

Pozostałości insektycydów chloroorganicznych wykrywano w tłuszczu mlekowym ludzi i zwierząt w wielu ośrodkach naukowych w kraju i za granicą już od kilkudziesięciu lat (7-9, 13). Badania nad oceną poziomu pozostałości chlorowanych węglowodorów w mleku zwierzęcym i ludzkim prowadzone są również w Instytucie Towaroznawstwa i Oceny Jakości Żywności w Olsztynie (10, 12, 14) i wykazują, że problem ten jest nadal aktualny.

Celem badań było określenie poziomu pozostałości insektycydów chloroorganicznych w mleku kobiecym, krowim i kłaczy, oraz porównanie uzyskanych wyników z wynikami badań otrzymanych w latach wcześniejszych.

Materiał i metody

Materiał do badań stanowiły próbki mleka kobiecego, mleka krowiego i mleka kłaczy, pobrane w regionie Warmińsko-Mazurskim w latach 1996-1999.

Próbki mleka kobiecego pochodziły od 35 matek zamieszkałych w Olsztynie w 1999 r. Mleko kobiece pobierano w czwartej i piątej dobie po porodzie, do butelek z ciemnego szkła, poprzez całkowite ściągnięcie pokarmu z jednej pierwi w czasie przewidzianym na karmienie.

W przypadku krów badania przeprowadzono na tłuszczu mleka pochodzącego z mleka pełnego w proszku i ma-

sła w latach 1996-1999. Uzyskane wyniki odniesione zostały do mleka krowiego surowego o zawartości tłuszczu 3,8% (średnia zawartość w mleku towarowym).

Próbki mleka klaczy pobrano w Stadninach Hodowli Koni w Popielnie, Płękitach i Nowych Jankowicach w latach 1996-99. Mleko klaczy pobierano w 90 dniu laktacji. W dniu pobierania mleka źrebięta oddzielono od matek na 6 godzin przed udojem. Mleko zdajano ręcznie, a po wymieszaniu z całości mleka pobierano średnią próbkę, którą wlewano do butelki z ciemnego szkła z wcześniej dodaną heparyną jako środek konserwujący.

Pozostałości chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mlekowym oznaczono metodą opisaną przez Amarowicza i wsp. Zasada metody polega na destrukcji tłuszczu stężonym kwasem siarkowym i ekstrakcji chlorowanych węglowodorów n-heksanem (1). Zastosowana metoda analityczna opracowana została statystycznie; jej wysoką precyzję i dokładność potwierdzono w badaniach międzylaboratoryjnych. Rozdział badanych związków przeprowadzono metodą chromatografii gazowej, stosując aparat firmy PYE 4600 Unicam z detektorem wychwytu elektronów i kolumną szklaną (1,5 m × 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. Temperatura rozdziału wynosiła: 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 prób i standardów.

Wyniki i omówienie

W badanych próbkach mleka krowiego, krowiego i mleka klaczy stwierdzono występowanie γ -HCH oraz DDT i jego metabolitów DDE i DDD.

Wyniki badań zawartości pozostałości chlorowanych węglowodorów w mleku krowiecym zestawiono w tab. 1 – wyrażając zawartość badanych związków w mg/litr mleka. Średnia zawartość γ -HCH wyniosła 0,0008 mg/litr i była około 38 razy niższa od zawartości tego związku w latach 70-tych. Łączna suma DDT w tłuszczu mleka krowiego wyniosła 0,0184 mg/litr mleka i była 44-krotnie niższa od sumy DDT uzyskanej w latach 1972-73 (10) (tab. 5).

Tab. 1. Zawartość insektycydów chloroorganicznych (mg/litr mleka) w mleku krowiecym w 1999 r. (n = 35)

Miary statystyczne	γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ -DDT
Min	0,0001	0,000004	0	0,0024	0,0045
Max	0,0032	0,0286	0,00064	0,0521	0,0807
Średnia	0,0008	0,0075	0,00004	0,0109	0,0184
s	0,0007	0,0062	0,00014	0,0106	0,015
V	93,43	82,33	336,7	97,72	81,09

Objaśnienia: s – odchylenie standardowe, V – współczynnik zmienności.

Tab. 2. Zawartość insektycydów chloroorganicznych (mg/litr mleka) w mleku krowim latach 1993-1999 (n = 35)

Miary statystyczne	γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ -DDT
Min	0,00004	0,00004	0,00004	0,00004	0,00011
Max	0,00182	0,00293	0,00046	0,00304	0,00460
Średnia	0,0003	0,0009	0,0001	0,0004	0,0014
s	0,0004	0,0007	0,0001	0,0006	0,0011
V	144,15	76,35	103,94	153,86	77,13

Objaśnienia: jak w tab. 1.

Tab. 3. Zawartość insektycydów chloroorganicznych (mg/litr mleka) w mleku klaczy w latach 1996-1999 (n = 35)

Miary statystyczne	γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ -DDT
Min	0,00001	0,00006	0,00000	0,00009	0,00019
Max	0,00033	0,00040	0,00035	0,00515	0,00590
Średnia	0,00011	0,00017	0,00006	0,00117	0,00141
s	0,00012	0,00010	0,00010	0,00139	0,00154
V	115,98	59,27	155,93	119,00	109,82

Objaśnienia: jak w tab. 1.

W tab. 2 zestawiono wyniki badań tłuszczu mleka krowiego. Średnia ilość γ -HCH kształtowała się na poziomie 0,0003 mg/litr mleka, natomiast łączna suma DDT+DDE+DDD wyniosła 0,0014 mg/litr. Uzyskane wyniki są około 6-krotnie niższe od wyników badań przeprowadzonych w latach 1973-74 (10) (tab. 5).

Analizując zawartość chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mleka klaczy (mleko klaczy o zaw. 1% tłuszczu) stwierdzono następujący poziom oznaczanych związków: γ -HCH – 0,00011 mg/litr, suma DDT – 0,00141 mg/litr mleka. Poziom wymienionych

Tab. 4. Procentowa zawartość DDE, DDD i DDT w Σ DDT w badanym mleku (n = 35)

Mleko	DDE	DDD	DDT
ludzkie	40,8	0,2	59,0
krowie	64,3	7,1	28,6
klaczy	12,1	4,3	83,6

Tab. 5. Zawartość insektycydów chloroorganicznych w latach 1972-1974 (10). (wartość średnia w mg/litr mleka)

Mleko	γ -HCH	DDE	DDD	DDT	Σ -DDT
ludzkie	0,0304	0,5610	0,0000	0,2480	0,8090
krowie	0,0015	0,0040	0,0020	0,0023	0,0083
klaczy	0,0003	0,0008	0,0007	0,0022	0,0037

związków był około 3 razy niższy od wyników badań uzyskanych w latach 70-tych (10) (tab. 5).

Otrzymane wyniki badań potwierdzają, iż następuje powolne obniżanie się poziomu pozostałości chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mlekowym, zarówno mleka kobycego, krowiego i klaczy, przy czym w przypadku mleka ludzkiego różnica ta jest najbardziej widoczna. Porównując poziomy badanych związków w mleku ludzkim i mleku zwierzęcym stwierdzono, że w tłuszczu mleka kobycego znajdują kilkakrotnie wyższe poziomy γ -HCH i kilkunastokrotnie wyższe poziomy łącznej sumy DDT. Mleko kobyce jest pierwszym pokarmem dla niemowlęcia, dlatego określenie poziomu pozostałości szkodliwych związków, które mogą zagrażać zdrowiu dziecka jest szczególnie istotne.

Dopuszczalne dzienne pobranie (ADI) wynosi: dla γ -HCH od 0 do 0,008 mg/kg masy ciała na dobę, a dla sumy DDT od 0 do 0,020 mg/kg masy ciała na dobę (2). Przyjmując, że średnia masa ciała dziecka w pierwszych dwóch miesiącach karmienia wynosi 5 kg, a ilość spożywanego mleka na dobę wynosi średnio 0,8 litra, można stwierdzić, iż dopuszczalne pobranie γ -HCH z mlekiem nie zostało przekroczone i wynosi 2% ADI, natomiast ilość zawartego w mleku DDT wraz z metabolitami wyniosła około 15%.

W tab. 4 zestawiono procentowy udział DDE, DDD i DDT w łącznej sumie DDT. Uwagę zwraca niski poziom DDD, który wynosił: 7,1% w mleku krowim, 4,3% w mleku klaczy i tylko 0,2% w mleku kobyce. W przypadku mleka ludzkiego tylko w 5 próbkach oznaczono pozostałości tego związku, w pozostałych zawartość DDD była poniżej granicy wykrywalności metody. Świadczyć to może o tym, że głównym szlakiem metabolicznym DDT u człowieka jest przemiana z udziałem dehydrolinazy do DDE, czego

obrazem są niewielkie i sporadycznie występujące pozostałości DDD (5). W mleku klaczy zaobserwowano niższy udział procentowy pozostałości DDE w puli sumy DDT (12,1% ogółu metabolitów), a zawartość DDT stanowiła 83,6% łącznej sumy DDT. Można przypuszczać, iż metabolizm DDT w organizmie koni przebiega wolniej niż u innych zwierząt, lub też z pożywieniem wprowadzane są nadal związki chloroorganiczne zanieczyszczające środowisko.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że mleko ludzkie, krowie i klaczy zawiera pozostałości γ -HCH oraz DDT i jego metabolitów. W tłuszczu mleka kobycego znajdują się kilkakrotnie wyższe poziomy γ -HCH i kilkunastokrotnie wyższe poziomy Σ DDT w porównaniu z mlekiem zwierzęcym. Zawartość chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mleka

ludzkiego i zwierzęcego w porównaniu z wynikami uzyskanymi w latach 70-tych jest kilka lub kilkanaście razy niższa.

Piśmiennictwo

- Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z.: szybka metoda wyodrębniania chlorowanych węglowodorów z tłuszczu. Roczn. PZH 1986, 37, 542-545.
- Codex Alimentarius, Volume 2/Suppl. 1-1993.
- Czaja K.: Aspekty toksykologiczne i aktualny stan narażenia populacji generalnej na DDT. Mat. Konf. Związki chloroorganiczne w środowisku i żywności. DDT – obecny stan wiedzy. Olsztyn 18.06.1996, 3-16.
- Davis E. L., Axelrod E., Bailey L., Gaynor M., Sasco A. J.: Rethinking breast cancer risk and the environment: the case for the precautionary principle. Environ. Health Persp. 1998, 106, 523-529.
- Gertig H.: Żywność a zdrowie. PZWL, Warszawa, 1996.
- Jensen A., Slorach S.: Chemical Contaminants in Human Milk. CRC Press, Inc., Boca Raton 1991.
- Juszkiewicz T., Niewiadomska A.: Pozostałości pestycydów i polichlorowanych dwufenyli w tkankach zwierząt, mleku, jajach i środowisku w świetle 15 letnich badań własnych. Medycyna Wet. 1984, 40: 323.
- Niewiadomska A., Żmudzki J., Semenik S.: Pozostałości chlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku. Roczn. PZH 1995, 46, 113-117.
- Okonko J., Kampira L., Chingakule D.: Organochlorine Insecticides Residues in Human Milk: A Study of Lactating Mothers in Siphofaneni, Swaziland. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1999, 63, 243-247.
- Fawlicki L., Smoczyński S.: Stopień skażenia insektycydami polichlorowanymi mleka ludzkiego i zwierzęcego z regionu Olsztyna. Probl. Lek. 1983, 22, 39-48.
- Fawlicki L., Jaworski J., Smoczyński S.: Pozostałości chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mleka kobycego w okresie laktacji. Probl. Lek. 1985, 24, 173-178.
- Smoczyński S., Woźniak A., Tomczyński R., Amarowicz R.: Wybrane chlorowane węglowodory w tłuszczu mleka klaczy. Acta Acad. Agric. Tech. Ols. Technol. Alim. 1987, 21, 63-70.
- 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 Additives Contam. 1995, 12, 559-566.
- Wiśniewska I., Fawlicki L., Amarowicz R., Smoczyński S.: Ocena stopnia skażenia chlorowanymi węglowodorami mleka kobycego z rejonu Olsztyna w latach 1976 i 1986. Probl. Lek. 1988, 27, 653-660.