

Przeciętnie więc można przyjąć, że pokryto o 47,87% klaczy więcej niż wynosiła stwierdzona liczba źrebiąt. Obliczone na tej zasadzie absolutne i względne liczby pokrytych klaczy w poszczególnych rejonach hodowlanych zawiera załączona tabela. Podano w niej również

Tab. 1. Absolutne i względne liczby pokrytych klaczy w poszczególnych rejonach hodowlanych.

| Rejon hodowlany | Liczba powiatów w rejonie | Liczba koni w regionie | Średnia liczba koni na ogiera | | Liczba koni 3-letnich i starszych |
|---|---------------------------|------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------------|
| | | | ogółem | z wyjątkiem powiatów przynależących do województwa łódzkiego | |
| Małopolskich | 64 | 49266 | 369,8 ± 541,8 | 429 ± 25,1 | 759 ± 27 |
| Wielkopolskich | 97 | 53638 | 383,0 ± 261,5 | 416 ± 12,6 | 875 ± 18 |
| Śląskich | 35 | 10256 | 293,0 ± 181,2 | 327 ± 18,9 | 794 ± 49 |
| Pogrubionych - ogółem w tym | 121 | 108472 | 496,5 ± 631,9 | 559 ± 27,4 | 1103 ± 5,2 |
| a) sokołskich | 19 | 31673 | 1667,0 ± 707,4 | 910 ± 23,0 | 2863 ± 49 |
| b) szluzkich | 13 | 6316 | 485,9 ± 763,1 | 380 ± 11,7 | 1133 ± 41 |
| c) łowicko-sochaczewskich | 2 | 2773 | 1688,5 | 46,7 | 1874 |
| d) lidzbarskich | 16 | 13805 | 862,8 ± 267,9 | 569 ± 18,5 | 1495 ± 27 |
| e) pogrubionych z województwa łódzkiego | 10 | 4152 | 415,2 ± 176,7 | 346 ± 6,9 | 1039 ± 20 |
| f) kopczyki | 3 | 4597 | 1577,0 ± 615,4 | 56,5 ± 10,9 | 1358 ± 23 |
| g) województwa łódzkiego | 22 | 4834 | 172,8 ± 164,0 | 31,2 ± 24,8 | 805 ± 17 |
| h) pozostałych pogrubionych | 36 | 36468 | 419,0 ± 464,8 | 53,9 ± 13,4 | 1259 ± 47 |
| Rejon hodowlany 2 - Alerunowski | 5 | 7124 | 424,8 ± 127,1 | 36,6 ± 10,6 | 812 ± 19 |

średnie arytmetyczne (\bar{x}) i odchylenia standardowe (S) liczb pokrytych klaczy przypadających na jednego ogiera. Ogiery państwowe i uznane potraktowano przy tym łącznie, „przypisując” im ponadto niejako automatycznie klacze pokryte przez ogiery nie uznane czego, jak to już wspomniano, nie można było uniknąć.



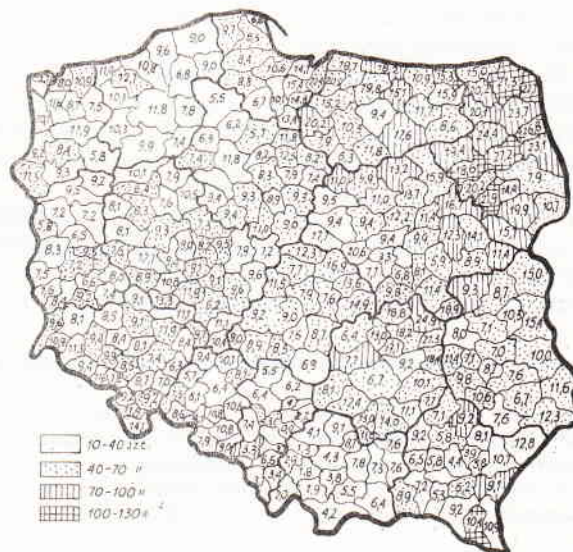
Ryc. 1. Rejony hodowli w Polsce: 1 — rejon konia małopolskiego, 2 — rejon konia wielkopolskiego, 3 — rejon konia śląskiego, 4 — rejon konia zimmokrwistego i pogrubionego, 5 — rejon konia uszlachetnionego półkwi i pogrubionego (dwukierunkowy).

Rejony (ryc. 1) koni małopolskich, wielkopolskich i śląskich oraz pogrubionych — ogółem wyodrębniono zgodnie z obowiązującymi przepisami (4). Zastosowany podział koni pogrubionych na poszczególne typy regionalne ma charakter umowny, a ich zasięg i rozmiesz-

czenie przyjęto według zasad podanych w pracy Sasimowskiego i Budzyńskiego (6).

Jak widać z tabeli największa absolutna liczba klaczy została pokryta w rejonie koni pogrubionych — łącznie wynosząca przeszło 108 tys. sztuk, a więc nawet nieco więcej niż w obu rejonach wszechstronnie użytkowych szlachetnych koni — małopolskich i wielkopolskich, gdzie wynosi ona ca 103 tys. sztuk.

Rejon koni pogrubionych odznacza się najwyższym wskaźnikiem we wszystkich przypadkach — dotyczy to również średniej przypadającej na powiat, a także na 1 ogiera oraz odsetka obliczonego w stosunku do pogłowia koni 3-letnich i starszych; stan pogłowia koni tego rodzaju przyjęto według opracowania Sasimowskiego i Budzyńskiego (6) — jest on wprawdzie średnią z lat wcześniejszych (1966—1968), ale od tego czasu stan liczbowy ogólnego pogłowia koni w kraju w stosunku do roku 1972 zmniejszył się tylko o 0,8%. W tym ostatnim przypadku odsetek 13% wyraźnie odbiega od znajdującego się na drugim miejscu odsetka koni wielkopolskich (8,8%) nie mówiąc już o koniach małopolskich (7,6%) czy śląskich (7,1%).



Ryc. 2. Wskaźniki pokrytych klaczy wyrażone w liczbach absolutnych na 1 ogiera oraz w odsetkach koni 3-letnich i starszych w poszczególnych powiatach (liczba w zarysie powiatu).

Duże zróżnicowanie występuje w obrębie poszczególnych regionalnych pogrubionych typów koni, gdzie na czoło wysuwają się sokołskie (19,6%), łowicko-sochaczewskie (18,7%), lidzbarskie (15,0%) i kopczyki (13,6%), jak również między powiatami wchodzącymi w skład poszczególnych rejonów, co zaznaczono na załączonej mapce — ryc. 2 (liczby odpowiadające omawianym odsetkom umieszczone zostały na polach objętych granicami powiatów), która ilustruje również nasilenie stanówki klaczy

MEDYCYNĄ WETERYNARYJNĄ

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA NAUK WETERYNARYJNYCH

CZASOPISMO POSWIĘCONE NAUCIE I PRAKTYCE WETERYNARYJNEJ
ZAŁOŻONE W 1945 R. PRZEZ WYDZIAŁ WETERYNARYJNY W LUBLINIE

REDAKCJA

Redaktor naczelny: prof. dr Edmund PROST

Członkowie Komitetu Redakcyjnego: prof. dr Ryszard BADURA, prof. dr Jerzy MAZURCZAK,
prof. dr Abdon STRYSZAK, doc. dr Stanisław WOŁOSZYN,

Sekretarz naukowy: dr Ryszard SŁUŻEWSKI.

RADA PROGRAMOWA

Dr Anatol BACHAREWICZ, prof. dr Henryk BALBIERZ, prof. dr Władysław BIELAŃSKI, prof. dr Stanisław CAKAŁA, prof. dr Zygmunt EWY, prof. dr Roman HOPPE, prof. dr Tadeusz JASTRZĘBSKI, prof. dr Lech JAŚKOWSKI, płk doc. dr Stefan KOSSAKOWSKI, prof. dr Józef KULCZYCKI, prof. dr Zdzisław LARSKI, dyr. dr Henryk LIS, dr Władysław LUTYŃSKI, prof. dr Wincenty PEZACKI, prof. dr Wiktor STEFANIAK, prof. dr Marian TRUSZCZYŃSKI, prof. dr Janusz WELENTO, prof. dr Aleksander ZAKRZEWSKI, prof. dr Eugeniusz ŻARNOWSKI.

HIGIENA I TECHNOLOGIA ŚRODKÓW SPOŻYWCZYCH

GERHARD SCHEIBNER

Pozostałości antybiotyków i estrogenów w środkach spożywczych zwierzęcego pochodzenia*)

Sekcja Produkcji Zwierzęcej i Medycyny Weterynaryjnej Uniwersytetu Humboldta
w Berlinie (NRD) — Dział Higieny Żywności

Antybiotyki i estrogeny stosowane są w produkcji zwierzęcej przede wszystkim w terapii i profilaktyce, ale także dla celów żywieniowych. Dla weterynaryjnej higieny żywności szczególne znaczenie posiadają ewentualne pozostałości tych związków w środkach spożywczych zwierzęcego pochodzenia.

Pozostałości antybiotyków prowadzić mogą nie tylko do stanów alergii i innych niepożądanych następstw u ludzi, ale również powodować zaburzenia procesów technologicznych w tych środkach spożywczych, dla których wytwarzania nieodzowne są drobnoustroje. Prócz

tego oddziaływać one mogą na wyniki badań bakteriologicznych. Również i obserwacje o coraz to częstszym stwierdzaniu szczepów antybiotykoopornych, usprawiedliwiają zwiększoną ostrożność w przyjmowaniu przez ludzi antybiotyków wraz z pożywieniem. W piśmiennictwie lekarskim istnieją mianowicie doniesienia o powstawaniu alergii u ludzi, którzy spożyli mleko zawierające penicylinę a następnie poddani byli leczeniu preparatami penicylinowymi.

W ostatnim czasie notowanych jest coraz więcej doniesień o zaburzeniach procesów przetwórczych mleka zawierającego antybiotyki. Odnosi się to zwłaszcza do jogurtu i jemu podobnych produktów oraz serów. Znajdujące się w mleku antybiotyki mogą tak dalece wpływać

*) Referat wygłoszony na Sesji Naukowej Komitetu Nauk Weterynaryjnych PAN pt. Pozostałości chemiczne w środkach spożywczych zwierzęcego pochodzenia — Warszawa, 19 czerwca 1973 r.

na wzrost nieodzownej w procesie przetworczym mikroflory, że dochodzi do wytworzenia wadliwych produktów, niezdatnych do obrotu handlowego i tym samym powodujących poważne straty ekonomiczne. Mleko nie nadaje się do przerobu na jogurt, jeśli zawiera już 0,02 jednostki międzynarodowej penicyliny w 1 ml.

Pozostałości antybiotyków w surowcu mięsnym oddziaływać mogą przede wszystkim na dojrzewanie wędlin surowych, przez zahamowanie rozwoju mikroflory, istotnej dla procesów zakwaszenia, przebarwienia i dojrzewania. Doprowadza to do powstawania wadliwych produktów. Szczególnie interesujące są obserwacje praktyki oraz wyniki badań doświadczalnych wskazujące, że podawanie zwierzętom antybiotyków przed ubojem oddziałuje na wyniki badań bakteriologicznych mięsa. Stwierdzono np., że przy określonych koncentracjach antybiotyków w mięsie, wzrost laseczek wąglika i pałeczek *Salmonella* jest znacznie wolniejszy lub też nie są one wykrywane na normalnych podłożach i przy stosowanych zwykle okresach termostataowania.

Dla oceny niebezpieczeństw, związanych ze stosowaniem antybiotyków, nieodzowna jest dokładna znajomość okresów wydalania i pozostawiania tych związków w organizmie zwierzęcym lub w mleku, jak i ich inaktywacji w środkach spożywczych, zwłaszcza po procesach technologicznych. Wyniki dotychczasowych badań w tym zakresie można scharakteryzować następująco.

Przy żywieniowym stosowaniu antybiotyków nie udaje się stwierdzić na drodze mikrobiologicznej żadnych ich pozostałości w mięsie i narządach wewnętrznych zwierząt, jak również w produktach zwierzęcych, takich jak mleko i jaja, jeśli zachowane będą normalne ich dawki pokarmowe. Nie powinny one wynosić więcej niż 1 mg antybiotyku na 1 kg masy zwierzęcia i na 1 dzień. Przy podawaniu 20-krotnych ilości normalnych dawek pokarmowych stwierdzić można w niektórych narządach, zwłaszcza w wątrobie, ale nie w tkance mięśniowej, efekty bakteriostatyczne. Przy 50-krotnym przedawkowaniu antybiotyków stosowanych żywieniowo stwierdzić można ciała hamujące także w tkance mięśniowej.

Aczkolwiek po skarmianiu normalnych dawek antybiotyków nie zdołano dotąd wykazać ich pozostałości w mięsie i narządach zwierząt, to jednak stwierdzono nagromadzenie się niewielkich ilości np. tetracyklin w szkieletie cieląt, świń i drobiu. Antybiotyki odłożone w kościach nie zostają jednak uwalniane w czasie gotowania lub pieczenia, jeśli kości te nie będą rozdrabniane; nie są one też wówczas pobierane wraz z pokarmem przez człowieka. W przypadku jednak gotowania rozdrobnionych już

kości, przechodzą czynne antybiotycznie składniki do gotującej się wody.

Przy zachowaniu odpowiedniej receptury i dawek żywieniowych nie należy się zasadniczo liczyć z ewentualnością występowania wykrywalnych ilości antybiotyków w mięsie i narządach zwierząt rzeźnych. Przy podawaniu jednakże karmy antybiotykowej bezpośrednio przed ubojem, nie można wykluczyć ewentualności występowania w jadalnych częściach organizmu zwierzęcia śladowych ilości antybiotyków, nie wykrywalnych mikrobiologicznie.

Poza powyższymi brak jest dotąd jakichkolwiek danych o negatywnym wpływie żywieniowego stosowania antybiotyków na własności jakościowe mięsa zwierząt rzeźnych. Niekiedy obserwowano jedynie nieco zwiększone odkładanie tłuszczu w tkankach.

Inaczej niż przy żywieniowym stosowaniu antybiotyków należy rozpatrywać problem pozostałości przy terapeutycznym lub profilaktycznym ich użyciu. Prawdopodobieństwo ich pozostałości w mięsie, narządach i mleku jest w tych przypadkach o wiele większe. Poziom ilościowy tych pozostałości zależy przede wszystkim od następujących czynników:

- rodzaju i ilości zadanego antybiotyku,
- gatunku zwierzęcia,
- rodzaju i stopnia zaawansowania procesu chorobowego,
- w sposób bardzo istotny — od czasokresu między zadaniem antybiotyku a ubojem zwierzęcia rzeźnego,
- a u krów — od wydajności mlecznej zwierzęcia.

Różnorodność wymienionych czynników uniemożliwia podanie jednolitych wartości odnośnie do poziomu pozostałości i czasu wydalania antybiotyków po ich terapeutycznym lub profilaktycznym zastosowaniu. Istnieje w tym zakresie szereg badań. Najdłużej udaje się stwierdzić pozostałości oleistych zawiesin. Po dowymieniowych lub domięśniowych iniekcjach penicyliny oleistej stwierdzano jej pozostałości w mleku ewent. w mięsie i narządach jeszcze do 10 dnia p.i. Wodne preparaty penicylinowe, wprowadzane domięśniowo, udaje się natomiast wykazać w mięsie, narządach lub mleku zwykle nie dłużej niż 3 dni p.i. Dla streptomycyny i tetracyklin podawane są podobne jak dla penicyliny wartości. Przy stosowaniu chloramfenikolu (500 mg na ćwiartkę) nie stwierdzono w mleku żadnych pozostałości już po 24 godzinach.

Antybiotyki występujące w środkach spożywczych uważane są w NRD, w świetle ustawy żywnościowej, jako ciała obce. Stąd też w celu ochrony ludności, jak i zabezpieczenia właściwych procesów technologicznych, czynione są w produkcji żywności takie zabiegi, aby uniknąć pozostałości antybiotyków. Przykładowo

wo, odnośnie do surowego mleka, przepisy te mówią, że przy zawartości antybiotyków ale braku zmian organoleptycznych może być ono użyte dopiero po właściwym zabiegu termicznym, i to jedynie jako karma. Dopiero piątego dnia od zastosowania u zwierzęcia antybiotyków może być mleko wprowadzone do obrotu, o ile lekarz weterynarii nie ustali innego czasokresu. Mleko, zmienione organoleptycznie i zawierające antybiotyki jest, stosownie do weterynaryjnych przepisów sanitarnych, przeznaczane do zniszczenia.

W obowiązujących w NRD od 4.11.1971 r. przepisach o badaniu zwierząt rzeźnych i mięsa podane jest m. in., że całe ciało zwierzęcia należy uznać za niezdatne, jeśli w mięsie stwierdzone będą takie koncentracje substancji obcych, a do nich należą i antybiotyki, które wpływać mogą lub oddziaływać szkodliwie na zdrowie człowieka. Analogicznie odnosi się to także do części ciała zwierzęcia jak np. narządów, w których wykazano obecność antybiotyków.

W stosowaniu właściwych zabiegów, mających na celu ochronę konsumenta oraz przemysłu przetwórczego, szczególne znaczenie posiada wykrywanie antybiotyków w środkach spożywczych. W praktyce znajdują zastosowanie takie metody, które cechują się odpowiednią dokładnością i które mogą być przeprowadzane w stosunkowo krótkim czasie, także przez placówki kontrolne o przeciętnym wyposażeniu aparaturowym. Chemiczne stwierdzanie obecności antybiotyków nie wchodzi tutaj w rachubę, ze względu na koszty i kłopotliwość samego oznaczania. Powszechne zastosowanie znajdują przede wszystkim metody mikrobiologiczne. Opierają się one na zasadzie oddziaływania hamującego antybiotyków w stosunku do wrażliwych drobnoustrojów. Podstawowym warunkiem wykrywania możliwie największej liczby różnorodnych antybiotyków jest posiadanie takich szczepów drobnoustrojów, które wrażliwe są w stosunku do ewentualnie wszystkich stosowanych w praktyce antybiotyków. Znane są niektóre takie szczepy, należące do rodzajów *Bacillus*, *Micrococcus*, *Staphylococcus* a także *Streptococcus*. Wrażliwość jednakże tych szczepów w stosunku do poszczególnych antybiotyków jest niejednokrotnie bardzo zróżnicowana.

W NRD, stosownie do obowiązujących norm metodycznych, używany jest w badaniach mięsa i jego produktów szczep *Bacillus subtilis* ATCC-6633. W badaniu mleka stosowany jest natomiast *Bacillus stearothermophilus*. W razie konieczności rodzaj antybiotyku, występującego jako pozostałość, może być oznaczony za pomocą penicylinazy lub przy zastosowaniu szczepów, opornych tylko na określone antybiotyki.

Czas potrzebny dla odczytania wyników wynosi dla mięsa i wyrobów mięsnych od 16 do

20 godzin, co równocześnie pozwala na równoległe przeprowadzenie np. badań bakteriologicznych mięsa i narządów wewnętrznych zwierząt ubitych z konieczności. W badaniu mleka czas potrzebny do odczytania wyników wynosi ok. 3 godziny.

Szczególne znaczenie dla higieny żywności ma zagadnienie inaktywacji antybiotyków w środowiskach spożywczych w następstwie procesów termicznych, poszczególnych zabiegów technologicznych lub dłuższego przechowywania żywności. Inaktywacja antybiotyków w żywności zależna jest przede wszystkim od rodzaju środka spożywczego, wartości pH, obecności określonych jonów i szeregu innych czynników.

W badaniach nad oddziaływaniem pasteryzacji na antybiotyki zawarte w mleku stwierdzono, że penicylina traci w czasie tego zabiegu tylko ok. 18% swej aktywności. Przy ogrzewaniu mleka w temp. 90°C przez 30 minut zostaje ona zniszczona w 20%, a przy gotowaniu lub sterylizacji w ok. 50%. Streptomycyna i neomycyna tracą przy 30-minutowym ogrzewaniu w temp. 100°C ok. 66% aktywności, natomiast chloramfenikol wydaje się być całkowicie oporny na działanie wysokich temperatur. W badaniach naszych stwierdziliśmy, przy pomocy metod półilościowych, że antybiotyki wprowadzone do surowej masy kielbasianej ulegały częściowej tylko inaktywacji w trakcie zabiegów termicznych i wędzenia kielbas parzonych. W zależności od rodzaju kielbasy i związanych z tym różnych zabiegów termicznych, spadek aktywności wyniósł przy penicylinie G 52—58%, penicylinie K ewent. penicylinie prokainowej 81—83%, przy oksytetracyklinie (*Oxytetracyclinum hydrochloricum*) 72—75%, a przy streptomycynie (Streptomyzinsulfat) 55—68% wprowadzonej wyjściowo ilości. Penicylina G i oksytetracyklina były, nawet w najwyższych koncentracjach, całkowicie inaktywowane po 1-godzinnym podgrzewaniu konserw pasteryzowanych w 90°—95°C lub konserw sterylizowanych w 120—125°C, natomiast przy streptomycynie stwierdzono w tych samych warunkach tylko częściową inaktywację.

Reasumując przedstawione dane odnośnie do możliwych niebezpieczeństw stosowania antybiotyków u zwierząt i uwzględniając dotychczasowy stan wiedzy nad wydalaniem i inaktywacją tych związków, winny być uwzględnione następujące zalecenia:

— stosowanie antybiotyków u ludzi i zwierząt winno być bardziej niż dotychczas celowe i kontrolowane,

— u zwierząt, otrzymujących antybiotyki w celach żywieniowych należy wstrzymać ich podawanie wraz z karmą na 10 do 14 dni przed ubojem; należy zaniechać podawania mlecznym krowom i kurom nioskom karmy zawierającej antybiotyki,

— mięso i narządy wewnętrzne zwierząt rzeźnych, w których stwierdzono obecność antybiotyków, winno się, o ile nie uznać jako niezdadne do spożycia dla ludzi, to co najmniej poddać zabiegom termicznym,

— mleko zawierające antybiotyki nie może być wprowadzone do obrotu.

Problem występowania antybiotyków w żywności i karmie oraz możliwości ich oddziaływania na człowieka i zwierzę są bardzo złożone. Stąd też, mimo dotychczasowego rozpoznawania, konieczne są dalsze wyjaśnienia oraz ukierunkowane badania.

Estrogeny i gestageny stosowane są w celach terapeutycznych i profilaktycznych a ostatnio także, z dobrymi wynikami, dla synchronizacji ruji. W niektórych krajach znalazły one zastosowanie jako środki wspomagające tucz. Mimo poważnych efektów terapeutycznych i korzyści ekonomicznych, związanych ze stosowaniem tych biologicznie czynnych związków u zwierząt gospodarskich, nie należy pomijać faktu, że pozostałości estrogenów i gestagenów w mięsie, narządach wewnętrznych lub mleku prowadzić mogą, po ich spożyciu, do zaburzeń zdrowia u ludzi. Jest stąd zrozumiałym, że z tych powodów jak i również ze względu na ewentualne oddziaływanie na jakość mięsa, stosowanie tych ciał czynnych jest przedmiotem zainteresowania higieny żywności. Dla właściwej oceny ewentualności zagrożenia zdrowia człowieka jak i skonfrontowania z przepisami ustawodawstwa żywnościowego, należy przede wszystkim poznać sprawy wydalania i pozostawiania estrogenów i gestagenów w organizmie zwierzęcia po ich zastosowaniu.

W doświadczeniach szeregu autorów wprowadzane były doustnie lub parenteralnie terapeutyczne lub prowokacyjne ilości preparatów estrogenowych, w formie jednorazowych dawek do 160 mg lub dawek mniejszych (ok. 10 mg), stosowanych przez szereg tygodni. Stwierdzono, że większość podanych estrogenów i gestagenów ulega w krótkim czasie wydalaniu wraz z kałem i moczem. W mięsie stwierdzono, za pomocą powszechnie dotąd stosowanych metod, pozostałości estrogenów tylko w miejscach iniekcji lub implantacji. Pozostałości te wykrywane były często jeszcze po tygodniach. Natomiast w narządach i mięśniach lub tkance tłuszczowej nie stwierdzano aktywności estrogennej.

Badania nad pozostałościami gestagenów w narządach i mięśniach prawie nie były dotąd przeprowadzane. W przypadkach leczenia krów gestagenami nie stwierdzono w mleku, po podaniu doustnym 20 mg preparatu Chlormadinonazetat, żadnych pozostałości w przeciągu 12 dni. Także i mleko krów, które leczone były tym preparatem w trzecim tygodniu po porodzie w dawkach 75 i 150 mg wprowadzanych domięśniowo, było wolne od pozostałości. Na-

tomiast przy dożylnym wprowadzaniu 50 mg Chlormadinonazetat stwierdzono pozostałości w dwóch pierwszych zdojeniach. Następne były już wolne od gestagenów.

W ogólnej ocenie, poziom pozostałości estrogenów i gestagenów zależy jest od:

— rodzaju i ilości zastosowanego środka,

— czasokresu podawania,

— gatunku zwierzęcia,

— czasokresu między podaniem a ubojem zwierzęcia rzeźnego.

Interesującym problemem, mającym związek z pozostałościami, jest sprawa inaktywacji estrogenów. W dotychczas przeprowadzonych doświadczeniach modelowych z estrogenami, wprowadzanymi w dawkach od 2,5 mg do 0,00001 mg na 100 g mięsa, nie stwierdzano zniszczenia tych substancji w następstwie mrożenia lub gotowania.

Odnosnie do rozbudowy estrogenów i gestagenów w organizmie jak i ewentualności powstawania przy tym metabolitów, brak jest dotąd w piśmiennictwie wyraźnych danych. Estrogeny steroidowe są rozbudowywane przede wszystkim w wątrobie, natomiast stilboestrogeny tylko w niewielkim stopniu inaktywowane są w tym narządzie. Rzutuje to stąd na wysoką skuteczność doustnego stosowania tych związków. Przy nieprawidłowo funkcjonującej wątrobie dojść może jednak do zaburzeń organizmu w następstwie podwyższonego poziomu estrogenów.

W wykrywaniu estrogenów stosowane są metody histologiczne, biologiczne i chemiczne. Pozytywną stroną metod histologicznych i biologicznych jest ich względnie duża dokładność, szerokie spektrum wykrywanych substancji jak i niewielkie wyposażenie aparaturowe. Ich wadą jest stosunkowo długi czas potrzebny dla odczytywania wyników. Natomiast metody chemiczne pozwalają na ocenę ilościową, a równocześnie wyniki mogą być odczytane dużo szybciej niż przy metodach biologicznych. Wymagają one jednak większych nakładów materiałowych jak i wyposażenia aparaturowego. Równocześnie jednak metody chemiczne są bardzo specyficzne, co przy przemianach estrogenów do metabolitów o resztkowej jedynie aktywności może utrudniać ich wykrywanie.

W piśmiennictwie stosunkowo mało jest danych odnośnie do wykrywania gestagenów. Zasadniczo jednak także i w tym przypadku mogą być stosowane metody biologiczne, histologiczne i chemiczne.

Sprawy stosowania hormonów płciowych w produkcji zwierzęcej jak i związane z tym problemy pozostałości zawierają wiele jeszcze niejasności. Stąd też trudno jest w sposób właściwy ocenić zagrożenie aktywności resztkami metabolitów, powstających w toku przemian tych związków. Istnieje poza tym ewentualność, że pewne ilości estrogenów i gestage-

nów, dotąd metodycznie nie wykrywalne, mogą się kumulować w organizmie człowieka w następstwie spożywania środków spożywczych, zawierających ich pozostałości. Przedstawiałyby to zagrożenie dla zdrowia człowieka, zwłaszcza

ze względu na dyskusyjną możliwość wykazywania przez estrogeny właściwości rakotwórczych. Z tych względów zainteresowanie problematyką pozostałości estrogenów i gestagenów w żywności wydaje się być konieczne.

REINER HAMM

Policykliczne węglowodory rakotwórcze w wyrobach mięsnych i toksyczne pierwiastki śladowe w mięsie*)

Zakład Chemii i Fizyki Instytutu Federalnego Badań nad Mięsem w Kulmbach (NRF)

I. Rakotwórcze węglowodory policykliczne w wędzonce i pieczonych (na ruszcie) wyrobach mięsnych.

Spośród węglowodorów policyklicznych, które mogą występować w żywności, własności rakotwórcze wykazują 3,4-benzopiren, 1,2,5,6-dwubenzoaantracen, 1,12-benzoperylen jak i niektóre inne węglowodory aromatyczne. Pochodzące z ostatnich lat i wielu miejscowości dane występowania wykazały, że rakotwórcze związki policykliczne a zwłaszcza 3,4-benzopiren występują prawie we wszystkich środkach spożywczych. Pocięszającym wyjątkiem jest świeże mięso. Jednakże w czasie wędzenia dochodzi do kontaminacji mięsa i wyrobów mięsnych związkami policyklicznymi, gdyż dym wędzarniczy zawiera te połączenia. W Instytucie naszym współpracownik dr L. Tóth przebadał wędzone produkty mięsne na zawartość policyklicznych węglowodorów. Na temat analityki tych substancji występujących najwyższej w ilościach ppb (1 ppb = 1 milionowa grama w kg) pisał on już w J. Chromatog. Stąd też obecnie pokrótce tylko pragnę naszkicować zasadę tej metody.

Dla ekstrakcji, oczyszczenia i rozdzielania policyklicznych związków aromatycznych stosujemy sprawdzoną metodę Grimmera i Hildebrandta.

Rozdrobniony materiał badawczy jest przy tym ekstrahowany początkowo metanolem a później cykloheksanem. Przez wielokrotne roz-

działanie między cykloheksanem a N,N-dwumetyloformamidem otrzymuje się odłuszczonego ekstrakt cykloheksanowy, który zawiera policykliczne związki aromatyczne. Ekstrakt ten zostaje oczyszczony na kolumnie żelu krzemionkowego. Ponieważ zawiera on dużą ilość policyklicznych węglowodorów aromatycznych, ich rozdział nie jest możliwy w jednym procesie. Metodą chromatografii kolumnowej udaje się na wysokoaktywnym tlenku glinu rozdzielić rozpuszczone w ekstrakcie węglowodory aromatyczne na poszczególne frakcje, przy czym każda frakcja zawiera jeszcze liczne policykliczne węglowodory aromatyczne. Poszczególne frakcje z kolumny tlenku glinowego zostają zagęszczone i na płycie cienkowarstwowej, pokrytej acetylowaną celulozą, dalej rozdzielone. Taka identyfikacja, na podstawie fluorescencyjnych widm wzbudzonych i emisyjnych, jak również ilościowe oznaczanie węglowodorów aromatycznych następuje bezpośrednio z płytki, bez konieczności uprzedniego izolowania substancji. Dokładność stwierdzenia wynosi w przypadku 3,4-benzopirenu 0,001 µg (= 1 ng). Wyniki pomiarów wykazują błąd względny 5—10%. Za pomocą tej metody udaje się odzyskać 80—90% wprowadzonych uprzednio węglowodorów policyklicznych (0,1 µg pro składnik). Ponieważ z każdego pasma substancji, przed jej ilościowym oznaczeniem, zostaje oznaczone fluorescencyjne widmo wzbudzone i emisyjne, jakiegokolwiek pomyłki są prawie wykluczone.

Wykonanie jednej takiej analizy zabiera jednakże około 10 dni pracy. Dla badań rutynowych skracamy cykl pracy, rezygnując z frakcjonowania węglowodorów policyklicznych;

*) Referat wygłoszony na Sesji Naukowej Komitetu Nauk Weterynaryjnych PAN pt. Pozostałości chemiczne w środkach spożywczych zwierzęcego pochodzenia — Warszawa, 19 czerwca 1973 r.