

2. Acquist R. S., Carthew P.: Biochem. Biophys. Acta 278, 8, 1972.
3. Acquist R. S., Carthew P., Hanna H. D.: J. Soc. Dyers Colourists 90, 375, 1974.
4. Bohak Z.: J. Biol. Chem. 239, 2878, 1964.
5. Carpenter K. J., Ellinger G. M., Munro M. J., Roife E. J.: Brit. J. Nutr. 11, 162, 1957.
6. Carpenter K. J., Ellinger G. M.: Biochem. J. 77, 604, 1960.
7. Chitampalli S., Naryanan, Krakow J. S.: Biochem. 21, 6103, 1982.
8. Cieślak D. G., Benewenga N. J.: J. Nutr. 114, 1863, 1984.
9. Kotova G. A., Volkova M. B.: Selskoje chozjajstvo za rubieżom 1, 37, 1983.
10. Manson W., Carolan T.: J. Dairy Sci. 39, 189, 1972.
11. Maede R. J.: J. Anim. Sci. 35, 713, 1972.
12. Nashef A. S., Osuga D. T., Lee H. S., Ahmed A. I., Whitaker J. R., Feeney R. E.: J. Agr. Fd. Chem. 25, 245, 1977.
13. Pieniążek D.: Post. Nauk rol. 3, 85, 1976.
14. Raczynski G.: Post. Nauk rol. 6, 127, 1972.
15. Ruś R., Krasnodębska I., Ernest T.: Roczn. Nauk. roln. 99-B-2, 137, 1987.
16. Schroeder J., Skowroński B., Górecki H.: Wiad. Chem. nr 6, 421, 1984.
17. Skrabka-Blotnicka T., Kierat Ł.: Biuletyn CSOP 2, 31, 1972.
18. Sternberg M., Kim C. Y., Schwende F. J.: Science 190, 992, 1975.
19. Struthers B. J., Hopkins D. T., Dalgren R. R.: J. Fd Sci. 43, 616, 1978.
20. Szklądztowa W., Szklarska-Cygańska R., Kakowska-Lipńska I., Szwedowicz I., Rakowska M.: Roczn. Techn. Zyw. 24, 45, 1974.
21. Waliszewski K., Drozd S., Skupin J.: Post. Nauk roln. 1, 25, 1981.
22. Whiting A.: Biochem. Biophys. Acta 243, 332, 1971.
23. Wood-Rethwill J. C., Warthesen J. J.: J. Fd Sci. 45, 1637, 1980.
24. Woodard J. C., Short D. D.: J. Nutr. 103, 569, 1973.
25. Woodard J. C., Short D. D.: Fd Cosmet. Toxicol. 15, 117, 1977.
26. Church D. C., Pond W. G.: Basic Animal Nutrition and Feeding. Printing Company, Albany 1974, Oregon, USA.
27. Jakubke D. H., Jeschkeit H.: Aminosäuren, Peptide, Proteine. Akademie Verlag, Berlin 1982.
28. Kellenr O., Becker M.: Grundzüge der Fütterungslehre. Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin 1971.
29. Ryś R. (red.) Normy żywienia zwierząt gospodarskich. PWRiL, Warszawa 1981.
30. Protein and Amino Acid Functions. International Encyclopedia of Food and Nutrition, t. 11, wyd. E. J. Bigwood, Pergamon Press, Oxford 1972.

Adres autora: doc. dr hab. Aleksander Króliczek, ul. Szarych Szeregów 13 m. 205, 45-334 Opole

STEFAN SMOCZYŃSKI, RYSZARD AMAROWICZ, IWONA WIŚNIEWSKA,
ZOFIA ŻEGARSKA*, BOŻENA GAIŃSKA

DDT, DDE, DDD i HCH w tłuszczu mlekowym z województwa olsztyńskiego w latach 1983–1984

Zakład Higieny Żywności i Żywnienia Katedry Żywnienia Człowieka,
* Zakład Chemii i Analizy Żywności Instytutu Fizyki i Chemii Żywności ART, 10-730 Olsztyn

Zagadnienie pozostałości chlorowanych węglowodorów w mleku i produktach mlecznych jest ciągle aktualne. Mimo zaprzestania produkcji DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenyl)etan) w latach 70-tych, obecnie nadal stwierdza się znaczne pozostałości DDT, DDE, DDD, a także HCH i DMDT w mleku i produktach mlecznych (4, 17). Wyniki badań higienicznych i toksykologicznych szeroko prowadzonych na świecie coraz częściej potwierdzają szkodliwość tych związków w odniesieniu do ludzi i zwierząt. Szczególnie niepokojące są naukowe informacje o potęgowaniu przez DDT właściwości toksycznych innych związków obcych występujących aktualnie w mleku — stanowiących tam zanieczyszczenia techniczne (10). Innym zarzutem higienistów jest trwałość DDT, a także innych pestycydów chloroorganicznych w środowisku, a ściślej w wodzie, glebie, a także w świecie roślinnym i zwierzęcym (6, 20).

Według najnowszych obserwacji naukowych, trwałość DDT w środowisku łączy się z możliwością oddziaływania obcych chemicznych związków na drobnoustroje glebowe decydujące o metabolizmie, a także degradacji DDT. Coraz częściej próbuje się również wiązać trwałość DDT ze wzrastającym stężeniem NO_2 i NO_3 w poszczególnych elementach środowiska.

Pierwsze badania pozostałości chlorowanych węglowodorów, a przede wszystkim DDT w żywności zapoczątkowano w Stanach Zjednoczonych przed prawie 40-tu laty (8). W Polsce

systematyczne badania poziomu pozostałości DDT i pochodnych DDE oraz DDD rozpoczęto dokładnie w 1966 r. Stąd praktycznie już od 20 lat dysponujemy w miarę dokładnymi danymi o poziomie pozostałości DDT i jego pochodnych w podstawowych surowcach, a także gotowej żywności (15, 21).

Od początku prowadzenia tego typu badań interesowano się pozostałością DDT w mleku i jego przetworach (7). Podejmowano również badania poziomu DDT w mleku innych ssaków (12), w tym również mleka kobiecego (9). Badania te mają ważne znaczenie w żywieniowej i zdrowotnej ocenie mleka i produktów mlecznych. Szczegółowe badania wykazały, że mleko i jego przetwory są znacznym, aczkolwiek nie największym źródłem DDT i jego pochodnych w całodziennych racjach pokarmowych. Według ekspertyzy Komitetu Technologii i Chemii Żywności Polskiej Akademii Nauk z roku 1985 (3), w przypadku racji pokarmowych rodzin robotniczych z mlekiem i produktami mlecznymi wnoszonych do organizmu było od 3 do 8% DDT. Dużo poważniejszy problem zagrożenia zdrowia ze strony DDT za pośrednictwem żywności występuje w przypadku niemowląt i małych dzieci.

Celem niniejszej pracy było uzyskanie informacji o poziomie DDT, DDE, DDD i γ -HCH w tłuszczu mleka pochodzącego z rejonu województwa olsztyńskiego w 15 lat po pierwszych badaniach.

Województwo olsztyńskie charakteryzuje się przewagą gospodarstw wielkotowarowych, a także dużymi obszarami leśnymi podlegającymi w latach 1981—1985 chemicznej ochronie przed szkodnikami (14).

Materiał i metody

Praca obejmuje wyniki analiz 72 próbek tłuszczu mlekowego wydzielonego z masła pobieranego od kwietnia 1983 r. do marca 1984 r. w losowo wybranym dniu miesiąca, wyprodukowanego w zakładach mleczarskich województwa olsztyńskiego, to jest w Bartoszczach, Jezioranach, Korszach, Mrągowie, Pasłęku i Szczytnie. Próbki masła w laboratorium zakładowym poddano odwodnieniu poprzez wytopienie w temperaturze 313 K (40°C) i sączeniu przez sączek z bibuły zawierającej wysuszony bezwodny siarczan sodu. Próby odwodnionego tłuszczu mlekowego przesyłane były do laboratorium ART w Olsztynie, gdzie do czasu dalszych analiz przechowywano w zamrażarce w temperaturze 258 K (-15°C).

Wyodrębnianie chlorowanych węglowodorów (DDT, DDE, DDD i γ -HCH) z badanych prób tłuszczu prowadzono metodą uproszczoną (19), statystycznie opracowaną przez Amarowicza i wsp. (2), polegającą na destrukcji lipidów stężonym kwasem siarkowym, a następnie ekstrakcji chlorowanych węglowodorów n-heksanem. Uzyskany ekstrakt, po zagęszczeniu, наносono bezpośrednio na kolumnę chromatografu gazowego. Posłużono się chromatografem gazowym Pye Unicam 104 z detektorem ECD wyposażonym w Ni⁶³ jako źródło promieniowania. Zastosowano kolumnę szklaną o długości 1,5 m i średnicy wewnętrznej 3 mm, wypełnioną 5% DC-11 na Chromosorbie W A/W DMCS 80/100 mesh. Jako gaz nośny zastosowano argon. Temperatury: odparowywacza 493 K (220°C), detektora 523 K (250°C), kolumny 463 K (190°C).

Wyniki obliczono porównując powierzchnię pików badanych próbek i wzorca, mierzoną przybliżoną metodą geometryczną posługując się geodezyjnym nanośnikiem szeregów.

Wyniki i omówienie

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki wykazały, że w tłuszczu mlekowym pochodzącym z województwa olsztyńskiego w latach 1983—1984 nadal występują znaczne pozostałości DDT, DDE, DDD, a także γ -HCH. Ilości te, aczkolwiek niższe od proponowanych dopuszczalnych wielkości, pozostają w zakresie zainteresowania higienistów żywności. Żadna z badanych próbek nie była wolna od oznaczanych związków. Łączna zawartość DDT + DDE + DDD była zróżnicowana w próbkach tłuszczu mlekowego pochodzącego z poszczególnych zakładów objętych doświadczeniem. Przedstawiają to dane zawarte w tab. 1. Najwięcej — 0,16 i 0,15 mg/kg tłuszczu sumy DDT + DDE + DDD stwierdzono w maśle pochodzącym z Zakładu mleczarskiego w Bartoszczach i Szczytnie. Niższe zawartości DDT + DDE + DDD stwierdzono w tłuszczu mlekowym wydzielonym z masła pochodzącego z Zakładu mleczarskiego w Mrągowie — 0,06; Korszach — 0,07; Pasłęku — 0,08 i Jezioranach — 0,09 mg/kg.

We wszystkich próbkach tłuszczu objętych doświadczeniem występowało więcej DDE i

Tab. 1. Zawartość wybranych chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mlekowym wydzielonym z masła z województwa olsztyńskiego w latach 1983—1984 (w mg/kg tłuszczu); wartości średnie i zakresy

Zakład mleczarski	DDE	DDD	DDT	Σ DDT	γ -HCH
Bartoszcze	0,04 0,04-0,09	0,09 0,04-0,56	0,03 0,04-0,07	0,16 0,02-0,65	0,01 0,01-0,02
Mrągowo	0,04 0,01-0,03	0,02 0,01-0,06	0,03 0,02-0,06	0,06 0,03-0,12	0,01 0,01-0,02
Korsza	0,02 0,01-0,06	0,03 0,01-0,05	0,07 0,04-0,06	0,07 0,04-0,11	0,01 0,01-0,03
Pasłęk	0,03 0,01-0,05	0,02 0,01-0,06	0,03 0,01-0,08	0,08 0,03-0,14	0,01 0,01-0,04
Szczytno	0,06 0,01-0,34	0,05 0,04-0,22	0,04 0,04-0,24	0,15 0,04-0,65	0,04 0,01-0,31
Jeziorany	0,04 0,04-0,12	0,02 0,01-0,05	0,03 0,01-0,06	0,10 0,04-0,20	0,01 0,01-0,07

Tab. 2. Zawartość wybranych chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mlekowym wydzielonym z masła z województwa olsztyńskiego w latach 1983—1984 w różnych porach roku (w mg/kg tłuszczu); wartości średnie i zakresy

Termin pobrania prób	DDE	DDD	DDT	Σ DDT	γ -HCH
II kwartał 1983 r.	0,02 0,01-0,12	0,02 0,01-0,11	0,03 0,01-0,08	0,07 0,03-0,20	0,01 0,00-0,02
III kwartał 1983 r.	0,03 0,01-0,09	0,03 0,01-0,17	0,03 0,01-0,06	0,09 0,01-0,25	0,01 0,01-0,05
IV kwartał 1983 r.	0,04 0,01-0,20	0,06 0,01-0,56	0,02 0,01-0,06	0,12 0,04-0,65	0,03 0,01-0,31
I kwartał 1984 r.	0,03 0,01-0,34	0,04 0,01-0,22	0,04 0,01-0,24	0,12 0,01-0,55	0,02 0,01-0,10

Tab. 3. Średnie zawartości wybranych chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mlekowym z województwa olsztyńskiego w latach 1970—1984 (w mg/kg tłuszczu)

Rok badań	DDT	DDE	DDD	Σ DDT	Metoda oznaczania	Pismienictwo
1970	0,11	0,09	0,08	0,28	TLC	11
1973-1974	0,06	0,11	0,06	0,23	GLC	13
1977	0,07	0,05	0,02	0,14	GLC	16
1982	0,04	0,04	0,02	0,09	GLC	18

Objaśnienia: TLC — chromatografia cienkowarstwowa, GLC — chromatografia gazowa.

DDD w porównaniu do DDT. Świadczyć to może, iż jest to przede wszystkim wynik umiarkowanej biotransformacji DDT w środowisku i rzeczywistego braku nowych zastosowań DDT w rolnictwie.

W badanych próbkach masła z województwa olsztyńskiego stwierdzono również obecność γ -HCH. Średnio w próbkach objętych doświadczeniem występowało 0,01 mg γ -HCH w 1 kg tłuszczu, poza tłuszczem wydzielonym z masła pochodzącego z Zakładu mleczarskiego w Szczytnie. W próbkach tłuszczu mlekowego ze Szczytna stwierdzono średnio 0,04 mg γ -HCH/kg. Prawdopodobnie była to konsekwencja szerego prowadzonej w latach 1981—1984 chemicznej ochrony lasów w rejonie Szczytna. Zjawisko wyższej zawartości γ -HCH w próbkach tłuszczu mlekowego z rejonu Szczytna zostało wykazane w pracy Smoczyńskiego i wsp. (14).

Stwierdzone w niniejszej pracy zróżnicowanie pozostałości γ -HCH, a także innych chlorowanych węglowodorów potwierdza konieczność prowadzenia badań monitorowych, niezależnie od podjętych decyzji o wycofaniu określonych preparatów chloroorganicznych z praktyki gospodarczej.

Średnie zawartości oznaczanych chlorowanych węglowodorów w tłuszczu mlekowym w województwie olsztyńskim, pochodzącym z masła wyprodukowanego w różnych porach roku w latach 1983—1984, przedstawia tab. 2. Różnice stwierdzono jedynie w przypadku łącznej zawartości DDT+DDE+DDD. I tak np. w próbach tłuszczu mlekowego wydzielonego z masła wyprodukowanego w II kwartale 1983 r. w województwie olsztyńskim — średnia zawartość DDT+DDE+DDD wyniosła 0,07 mg/kg, natomiast w IV kwartale tego samego roku średnia zawartość tych związków wyniosła 0,12 mg/kg tłuszczu objętego badaniem. Potwierdza to wcześniejsze wyniki badań, prowadzonych w różnych ośrodkach w Polsce — wskazujące, że pora roku, a zatem sposób żywienia krów może istotnie oddziaływać na poziom pozostałości chlorowanych węglowodorów w mleku (18, 21).

Interesująco przedstawia się porównanie wyników uzyskanych w niniejszej pracy z danymi dotyczącymi lat 1970—1982. Szczegółowo obrazuje to tab. 3. Z zebranych tam danych wynika, że w poszczególnych latach stwierdzano inne, kolejno zmniejszające się poziomy DDT+DDE+DDD w tłuszczu mlekowym pochodzącym z województwa olsztyńskiego (11, 13, 16, 17, 18).

Wnioski

1. Tłuszcz mlekowy wydzielony z masła wyprodukowanego w województwie olsztyńskim w latach 1983—1984 zawiera znaczne ilości DDT, DDE, DDD, a także γ -HCH; są to wprowadzie ilości niższe od dopuszczalnych zawartości proponowanych przez władze nadzorujące produkcję żywności i jej obrót, jednakże powszechne występowanie tych związków w mleku jest wystarczającą podstawą do prowadzenia stałej kontroli poziomu tych związków w żywności.

2. Poziom pozostałości DDT i jego pochodnych DDE i DDD, a także γ -HCH w mleku zależy jest od wielu czynników, m.in. rejonu produkcji mleka, pory roku i sposobu żywienia zwierząt. Znajomość tych czynników może być przydatna do selekcji mleka w przypadku produkcji mleka w proszku czy odżywek dla niemowląt.

3. Uzyskane wyniki dotyczące średnich zawartości DDT i pochodnych w tłuszczu mlekowym w województwie olsztyńskim w latach 1983—1984 w porównaniu z wynikami dotyczącymi lat 1970—1982 wykazują znaczny — jednakże mniejszy aniżeli się spodziewano spadek pozostałości tych związków. Szczegółowe

rozeznanie tego zjawiska wymaga dalszych systematycznych badań.

Piśmiennictwo

1. Amarowicz R.: Acta Acad. Agricult. Techn. Olsz. (w druku).
2. Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z.: Roczn. PZH (w druku).
3. Baryłko-Piekielna N., Kierebiński C., Tyszkiewicz S.: Komitet Technol. i Chem. Żywn. PAN, Warszawa 1985.
4. Bierska J., Kamiński J., Skwarska S.: Roczn. IPMI. 24, 14, 1982.
5. Jamiołkowska J.: Biuletyn Inst. Przem. Org., 1, 15, 1971.
6. Juszkiewicz T., Niewiadowska A.: Medycyna wet. 40, 323, 1984.
7. Laskowski K.: Biuletyn Inst. Przem. Org. 1, 11, 1971.
8. Marsden S. J., Bird H. R.: Poultry Sci 26, 3, 1947.
9. Pawlicki L., Jaworski J., Smoczyński S.: Probl. Lek. 24, 163, 1985.
10. Przybyłowski P.: Przegl. Mlecz., 5, 10, 1984.
11. Smoczyński S., Budstawski J.: Zesz. nauk. ART Olszt. TŻ, 2, 113, 1973.
12. Smoczyński S., Tomczyński R., Wiśniewska D., Jaworski J.: Zesz. nauk. ART Olszt. TŻ, 5, 81, 1975.
13. Smoczyński S., Kubiak A., Borejszo Z., Gujska E., Jaworska H.: Roczn. Inst. Przem. Mlecz. 17, 61, 1976.
14. Smoczyński S., Borejszo Z., Jaworski J.: Roczn. Inst. Przem. Mlecz. 24, 5, 1983.
15. Smoczyński S., Amarowicz R., Kraśnicki K.: Roczn. PZH, 35, 210, 1984.
16. Smoczyński S., Amarowicz R., Borejszo Z.: Zesz. nauk. ART Olszt., TŻ, 20, 189, 1984.
17. Smoczyński S.: Zesz. nauk. ART Olszt., TŻ, 14, 315, 1979.
18. Smoczyński S., Bierska J., Amarowicz R., Wiśniewska I.: Acta Acad. Agricult. Technol. Olsz. (w druku).
19. Velerov D., Acharonson N.: Assoc. off. Anal. Chem. 61, 253, 1978.
20. White-Stevens R.: Pesticidy w środowisku, PWRiL Warszawa 1977.
21. Zimak J., Piechocka J., Cwernerowska E., Wachnicki Z.: Roczn. PZH, 29, 491, 1978.

Adres autora: doc. dr hab. Stefan Smoczyński, ul. Pana Tadeusza 11/30, 10-460 Olsztyn

Смоциньский С., Амарович Р., Висьневская И., Жегарская З., Гайнская Б. — DDT, DDE, DDD и HCH в молочном жире из Ольштынського воеводства в 1983—1984 гг.

Применяя метод газовой хроматографии для разделения гексановых экстрактов, содержащих хлорированные углеводороды, определяли содержание DDT, DDE, DDD и γ -HCH в молочном жире, выделенном из масла, изготовленного в 1983—1984 гг. в Ольштынском воеводстве. Исследовали масло из маслозаводов в Бартошице, Езёраны, Корше, Мронгове, Пасленке и Щитно. Отметим наличие всех определяемых соединений в разных количествах, но меньше предлагаемых уровней, допускаемых WHO/FAO. Отметим дифференцированные уровни остатков в зависимости от района получаемого молока (молочного жира, выделенного из масла), как и времени года. Общее содержание DDT+DDE+DDD было различно на отдельных маслозаводах, нпр в жире, выделенном из масла, изготовленного в Бартошице — 0,16 мг/кг, в пробах же из Мронгова — 0,06 мг/кг жира. Подобная дифференциация касалась γ -HCH.

Smoczyński S., Amarowicz R., Wiśniewska I., Żegarska Z., Gaińska B. — DDT, DDE, DDD and HCH in milk fat from the Olsztyn voivodeship in 1983—1984

The content of DDT, DDE, DDD and γ -HCH in milk fat extracted from butter in the Olsztyn voivodeship in 1983—1984 using a gas chromatography for separation of hexane extracts of chlorinated hydrocarbons was determined. Butter from the following milk factories was examined: Bartoszyce, Jeziorany, Korsze, Mragowo, Pasiąg and Szczytno. The presence of all examined substances at various proportions but at a concentrations lower than that admitted by WHO/FAO was found. Differentiated levels of residues depended on the region of milk production and season. Also the total content of DDT+DDE+DDD varied among milk factories and for example in fat extracted from butter produced in Bartoszyce this content was 0.16 mg/kg but for Mragowo it was 0.06 mg/kg. The same variations were noted in the case of gamma-HCH.