

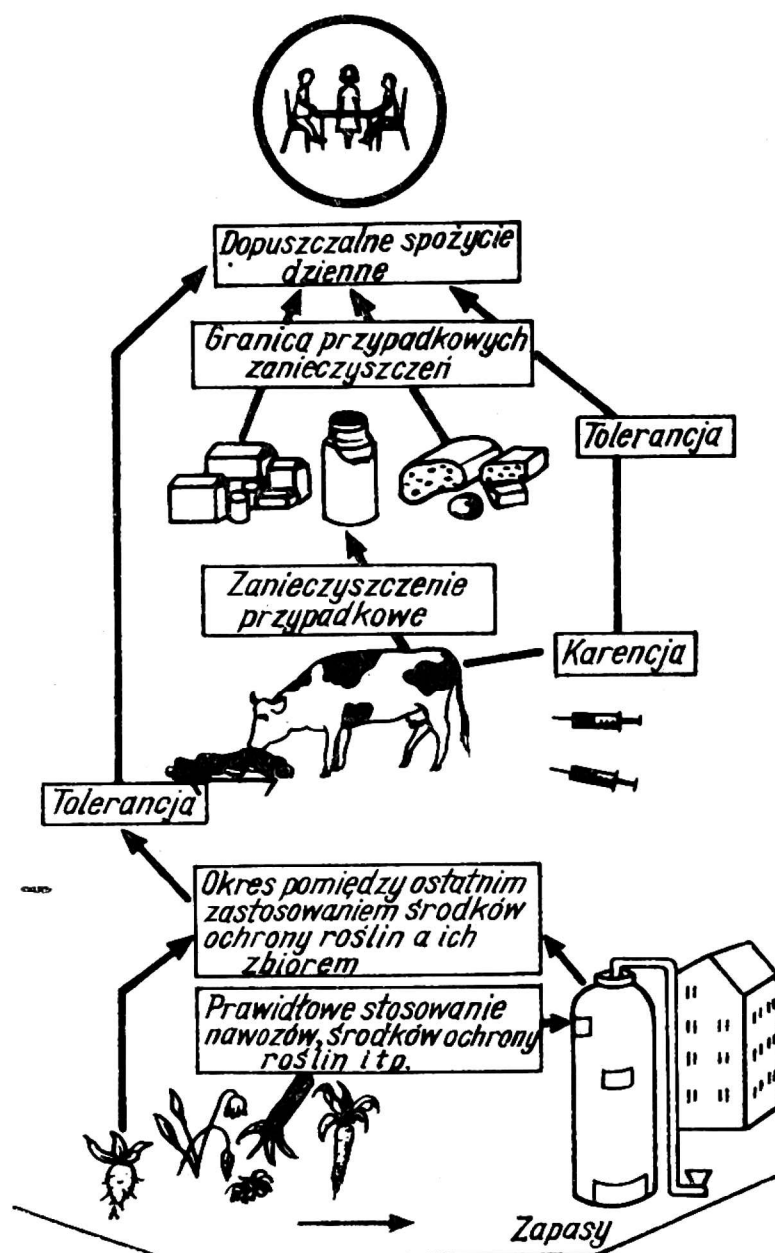
TADEUSZ GREGA, TADEUSZ BAROWICZ
Instytut Zootechniki w Krakowie

PRZENIKANIE DO MLEKA CHEMICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKA

Postępujące uprzemysłowienie kraju, wzrost motoryzacji oraz rosnąca chemizacja rolnictwa obok licznych korzyści niosą również ze sobą znaczne zagrożenie dla naturalnego środowiska człowieka. Kontakt człowieka ze środowiskiem zachodzi głównie przez wodę, powietrze i pożywienie. Jednym z popularnych środków żywnościowych, będącym stałą pozycją w codziennej diecie człowieka jest mleko i jego przetwory. Z tego też względu słusznym wydaje się omówienie przenikania do mleka i jego przetworów zanieczyszczeń z poszczególnych ogniw łańcucha żywieniowego (gleba-roślina-zwierzę), uwzględniając szczególną rolę zwierzęcia jako filtru ochronnego dla człowieka (rys. 1).

Przechodzenie różnych substancji do mleka oraz pierwiastków zależy w dużym stopniu od właściwości błony komórkowej pęcherzyka mlekowego, a ściśle od jej selektywnej przepuszczalności. Utrata tej cechy następuje wskutek działania czynników biologicznych (zapalenie gruczołu mlecznego) lub roztworów chemicznych (alkohol, benzen, ksylen). Mimo rozprzestrzenienia w środowisku dużej ilości zanieczyszczeń nie wydają się one być czynnikiem powodującym utratę selektywnej przepuszczalności przez błonę komórkową pęcherzyka mlekowego, albowiem stwierdzono w gruczole mlecznym obecność bariery ochronnej dzięki czemu mleko na ogół nie zawiera w swym składzie substancji szkodliwych, a krowa mleczna jest uważana za filtr biologiczny chroniący nas przed zatruciami [11, 40].

Zanieczyszczenia mleka dzielimy na pierwotne i wtórne. Do pierwszych z nich zaliczamy substancje, które dostają się do mleka przez organizm zwierzęcy i są w mleku już w momencie jego wydzielania. Źródłem tych zanieczyszczeń jest skażona pasza, woda, powietrze oraz środki farmakologiczne i leki. Należą tutaj niektóre środki ochrony roślin, antybiotyki i preparaty farmakologiczne, metale ciężkie i substancje nieorganiczne, skażenia radiologiczne oraz substancje toksyczne występujące w roślinach w stanie naturalnym. Zanieczyszczenia wtórne dostają się do mleka w trakcie jego pozyskiwania lub przeróbki i przechowywania, a występowanie ich jest głównie uzależnione od przestrzegania zasad higieny.



Rys. 1. Higieniczno-toksykologiczne kryteria ochrony przed zanieczyszczeniami w łańcuchu żywnościowym wg Tolle i wsp.

Środki ochrony roślin — pestycydy

Straty ponoszone przez rolnictwo na skutek zachwaszczenia upraw, chorób i szkodników roślin powodują konieczność stosowania licznych herbicydów (środki chwastobójcze), fungicydów (środki grzybobójcze) i insektycydów (środki owadobójcze). Środki te przez nieprzestrzeganie okresu karencji lub niewłaściwe ich stosowanie mogą dostawać się z paszą do przewodu pokarmowego zwierząt, a stamtąd po resorpcji są magazynowane przez długi okres czasu w tkankach tłuszczowych [69], jako nie-obojętny dla zdrowia czynnik toksyczny. Dla przykładu DDT (dwuchlorodwufenylotrójchloroetan) nagromadzony w organizmie ulega powoli przemianom w wątrobie do DDA (kwas dwuchlorodwufenylo-dwuetylenowy), który zostaje wydalony głównie przez nerki. Uważa się, że DDT na-

gromadzony w organizmie może w stanach choroby lub głodu uwalniać się z tkanek zapasowych powodując objawy zatrucia [1].

Pestycydy, częściowo po metabolizacji mogą być wydalane z organizmu również w tłuszczu mleka. Jeżeli przyjmie się ilość spożytego w paszy pestycydu za 100% to w mleku krowy wydalane jest 3—5%, natomiast w mleku ludzi 1—10% [69]. Pierwsze pestycydy w mleku wykryto w 1960 roku. Były to głównie DDT, heptachlor, lindan [39]. Środki te zawierają głównie chlorowane węglowodory o wysokiej trwałości (półokres trwania 5 lat) lub estry kwasu fosforowego i węglowego (półokres trwania 3 miesiące). Występowanie wymienionych preparatów w mleku różni się między sobą, a związane jest to ze stopniem ich metabolizacji w organizmie. Badania przeprowadzone przez Tollego i wsp. [69] wykazały, że w litrze mleka znajdują się następujące ilości pestycydów: lindan 0,75 mg, heptachlor 0,03 mg, aldrin + dieldrin 0,006 mg, DDT i jego pochodne 0,3 mg. We Francji zawartość pestycydów chloropochodnych kształtuje się na poziomie 0,03—15 mg/litr mleka [68], a w Anglii wynosi 0,1—0,15 mg/litr [58]. W kraju zagadnieniem tym zajmował się Juskiewicz i Stec [30]. Wykazali oni, że jeżeli przyjmiemy stężenie DDT i jego pochodnych w tkance tłuszczowej Polaków za 1,0 to odpowiednie jego stężenie w mleku krowim wynosić będzie proporcjonalnie 0,002. Dla porównania wartość ta dla tłuszczu kurzego wynosi 0,5, tłuszczu świń 0,2, a dla żółtka jaja kurzego 0,15. Chcąc ograniczyć gromadzenie się pestycydów w łańcuchu żywieniowym, we wszystkich rozwiniętych krajach prowadzi się akcję na rzecz zaprzestania stosowania pestycydów, które przechodzą do mleka. W tym celu Światowa Organizacja Zdrowia oraz Wyżywienia i Rolnictwa (WHO/FAO) opracowały dopuszczalne normy dla pestycydów w mleku i jego produktach oraz granice maksymalnego dziennego ich spożycia (tab.).

Tabela

Dopuszczalne dzienne spożycie i najwyższa zawartość pestycydów w mleku i jego produktach [69]

Rodzaj pestycydu	Dopuszczalne dzienne spożycie mg/kg wagi ciała	Najwyższa zawartość pestycydu mg/kg tłuszczu
Lindan	0,0125	0,2
Aldrin + Dieldrin	0,0001	0,15
Heptachlor + HepE	0,0005	0,15
Ogólny DDT	0,005	1,0

Dla przykładu w RFN w 1971 r. zakazano stosowania wszystkich rodzajów pestycydów za wyjątkiem lindanu, metoksyланu i endosulfanu [69].

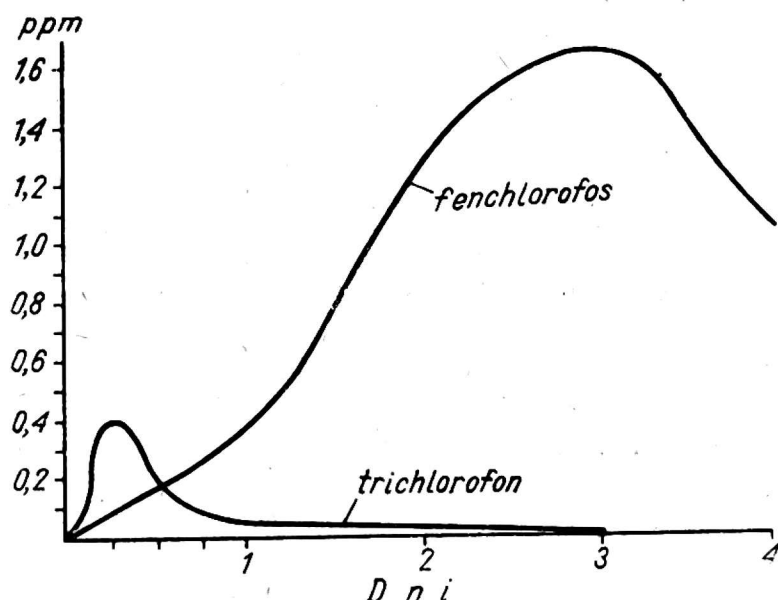
DDT i jego pochodne występują również w tłuszczu mleka ludzkiego [6]. Problem ten nabiera szczególnego znaczenia ponieważ stwierdzono wystąpienie objawów zatrucia u osesków, podczas gdy u matek objawy takie nie występowały [45]. Porównując zawartość pestycydów w mleku krowim z zawartością ich w mleku ludzkim wykazano, że mleko kobiet zawiera je w ilości od 0,8 do 8,7 raza więcej [69]. Fakty te spowodowały wydanie zalecenia przez Światową Organizację Zdrowia nie karmienia niemowląt piersią dla krajów, gdzie poziom stosowania pestycydów jest bardzo wysoki. W Polsce poziom DDT i jego pochodnych w mleku kobiet kształtuje się na poziomie 0,25 mg/litr [14].

Antybiotyki i preparaty farmakologiczne

Wzrost zapotrzebowania na produkty pochodzenia zwierzęcego pociąga za sobą stosowanie w masowej hodowli preparatów farmakologicznych, w tym także antybiotyków, bądź w celu poprawienia zdrowotności zwierząt czy przyspieszenia tempa wzrostu lub zwiększenia ich produktywności. Szczególnie antybiotyki były stosowane na dużą skalę, co w konsekwencji doprowadziło do znacznego rozprzestrzenienia się ich w środowisku [4, 35]. Antybiotyki przechodzą do mleka stosunkowo szybko bez względu na sposób ich podania [13]. Badacze wykazali, obecność penicyliny w mleku po upływie 96 godzin po podaniu jej domięśniowo w zawieszynie olejowej. Antybiotyk ten podany dożylnie wykrywalny jest w mleku po upływie 20 godzin, natomiast nie jest wykrywalny po podaniu go domacicznie. Najszybciej do mleka przenikają antybiotyki po podaniu ich z paszą. Stwierdzono, że 10 mln j. m. penicyliny w paszy przechodzi do mleka w ilości 0,01 j. m./ml już po upływie 14 godzin, a obecność jej w mleku jest rejestrowana przez okres 86 godzin.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na trudności metodyczne związane z rozpoznawaniem mleka zawierającego antybiotyki. Opracowano ostatnio szereg metod wykrywania śladowych ilości antybiotyków w mleku, przy czym najczęściej stosuje się próby reduktazowe. W celu ułatwienia stwierdzenia w praktyce niedopuszczalnych ilości penicyliny w mleku zaleca się (FIL/IDF 1962) stosowanie penicyliny wyłącznie z barwnikiem przechodzącym do mleka w tym samym stopniu co antybiotyk. Pozwala to na wzrokowe wykrycie w mleku już 0,05 j.m./ml penicyliny lub 0,15 μ g/ml streptomycyny [34]. Obecnie dąży się do tego aby w 1 ml mleka nie

było więcej niż 0,002 j.m. antybiotyku tj. by mleko spożywcze było praktycznie wolne od niego. W znacznie mniejszych ilościach przenikają do mleka antybiotyki tetracyklinowe [52] np. tetracyklina, chlorotetracyklina. Ponadto substancje te ulegają rozkładowi podczas gotowania mleka. Aspekt społeczny występowania antybiotyków w mleku polega na niebezpieczeństwie wywoływania przez nie u ludzi różnych odczynów alergicznych. Również przemysł mleczarski ponosi rokrocznie straty na skutek występowania w mleku różnych antybiotyków, gdyż niszczą one bakterie mlekowe warunkujące powstawanie i dojrzewanie serów. Są to bakterie kwasu mlekowego nieodzowne we wszystkich procesach fermentacyjnych, na których opiera się przetwórstwo mleczarskie. Stopień w jakim antybiotyki hamują rozwój bakterii kwasu mlekowego jest zależny od typu antybiotyków, ich stężenia i odporności kultury mlekowej. Obecność w mleku 0,02 j.m./ml penicyliny wyraźnie hamuje przyrost kwasowości mleka. W serze wyprodukowanym z takiego mleka stwierdza się natomiast intensywną fermentacją masłową. W obecności 0,12 j.m./ml w serze dodatkowo pojawia się smak gnilny, a przy stężeniu 0,2 j.m./ml sery są wzdęte [54]. Najbardziej zadowalającą metodą eliminacji wpływu antybiotyku to wyłączenie mleka z produkcji od krów leczonych antybiotykami, lub stosowanie 1—2 tygodniowej karencji u krów. Ponadto rozważane są możliwości stosowania enzymu inaktywującego penicylinę, zwanego pospolicie fenazą [54]. Mimo że antybiotyki odgrywają dalej ważną rolę w nowoczesnym rolnictwie to właściwa kontrola nad ich zastosowaniem pozwoliła w szeregu krajów na zmniejszenie liczby krów w mleku których stwierdzano obecność antybiotyków. Dla przykładu w USA na przestrzeni 10 lat liczba ta spadła z 10 do 0,3%, zaś w RFN w ciągu 8 lat z 2,4 do 0,5% [39, 69]. Oprócz antybiotyków do mleka przechodzą również



Rys. 2. Poziomy pozostałości trichlorofonu i fenchlorofosu w mleku krów wg Januszkiewicza i wsp.

farmakologiczne preparaty stosowane w leczeniu jak np. sulfamidyna, karbaryl, nitrofurazon [51, 60, 61]. Droga per os nie jest jedyną do przenikania preparatów farmakologicznych do mleka. Doświadczalnie stwierdzono przenikanie do mleka insektycydów fosforoorganicznych (fenchlorofos, trichlorofon) po zastosowaniu ich naskórnym celem zwalczania gza bydłęcego [30]. Związki te posiadają duże powinowactwo do tłuszczu mleka (śmietana, masło) oraz charakteryzuje je różny stopień wydalania wraz z mlekiem (rys. 2).

Metale ciężkie i substancje nieorganiczne

Mleko w swym składzie zawiera prawie wszystkie znane pierwiastki chemiczne. Wiele z nich odgrywa ważną rolę w organizmie zwierzęcia inne natomiast dostają się do mleka z karmy lub wody. Obok Ca, Mg, P, Na, K, Cl, S, występujących w stosunkowo dużych ilościach spotyka się w mleku również inne pierwiastki takie jak: Al, As, Br, Bo, Cr, Co, Cu, F, J, Hg, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Ru, Se, Si, Ag, Sn, Zn, Ti, Wa. Występowanie i ilość tych pierwiastków w mleku, jest uzależniona od czynników natury środowiskowej oraz ich wychwyty przez same zwierzęta [39]. Niektóre z nich są szkodliwe dla zdrowia i uważane za niepożądany składnik mleka. Najwięcej uwagi poświęca się obecnie występowaniu rtęci w mleku. Pierwiastek ten może przedostawać się do organizmu zwierzęcia na skutek spożycia pasz pochodzenia morskiego lub roślin użyźnianych nawozami zawierającymi rtęć. Badając mleko i jego przetwory Wiehen i Heine [72] wykazali, że w proszku mlecznym pobranym w różnych rejonach RFN poziom rtęci wahał się w granicach 2—29 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Zawartości tego pierwiastka w badanych próbkach mleka towarzyszyły wahania sezonowe (zima 9—12), (lato 7—10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (9)). Wartość ta jest zbliżona do spotykanych w Holandii (0,01—1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), Danii (do 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$) i USA (do 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Zakładając dzienne spożycie mleka na poziomie 1 litra możemy wyliczyć, że tygodniowa ilość spożytej rtęci wynosi 14 μg . Jest ona znacznie mniejsza niż dopuszczalna dawka tego pierwiastka przyjęta przez WHO/FAO która wynosi 300 $\mu\text{g}/\text{tydzień}$. Dotychczas nie zostało definitywnie stwierdzone, czy krowa mleczna stanowi efektywną ochronę przed przechodzeniem tego pierwiastka do mleka. Pewne światło na to zagadnienie rzucają prace Bruant i wsp. [11], którzy badając przechodzenie do mleka różnych metali wykazali, że rtęć jest wychwytywana przez organizm krowy i nie przechodzi do mleka, zaś występowanie jej w przetworach mlecznych jest raczej związane z procesem jego przeróbki.

Innym pierwiastkiem uważanym za skażenie mleka jest ołów. Do mleka dostaje się głównie z paszą. Źródło skażenia stanowią przedmioty

malowane farbami zawierającymi ołów, gleba, pył, woda pitna i pożywienie. Kerin [36] karmiąc krowy sianem pochodzącym z obszarów położonych w pobliżu hut ołowiu wykazał, że poziom tego pierwiastka w mleku wzrósł z 20 do 160—210 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Podobnie Blanc i wsp. [5] zaobserwowali, że mleko krów żywionych trawą zbieraną w pobliżu autostrad cechuje wzrost poziomu ołowiu z 24 na 65 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Zawartość ołowiu w mleku i jego produktach waha się znacznie i wynosi 20—60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [44, 57]. Wartości te podlegają zmianom sezonowym [57] i są głównie zależne od wielkości opadów pyłu [66].

Stanek [66] wykazał obecność 55—79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ołowiu w mleku krów pochodzących z obszarów o opadzie 150—1000 ton ołowiu/ km^2/rok , zaś 27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w mleku krów z obszarów o opadzie mniejszym niż 75 ton/ km^2/rok . Pobrany wraz z paszą ołów zanim dostanie się do wątroby i nerek, a następnie do mleka jest w znacznym stopniu zdeponowany w kościach zwierzęcia [9, 69]. Dlatego też przyjmuje się, że krowa mleczna stanowi skuteczną ochronę przed przenikaniem tego pierwiastka do mleka, a większe niebezpieczeństwo dla zdrowia człowieka stanowi bezpośrednia emisja ołowiu na środki spożywcze i wodę. Ponadto przyjmuje się, że produkty pochodzenia roślinnego posiadają znacznie większe ilości ołowiu niż produkty zwierzęce. Wg Heichel i wsp. [25] tylko 8,2% ogólnie spożytego ołowiu przechodzi do mleka i jego przetworów. Dopuszczalne dzienne spożycie ołowiu przez człowieka wynosi 3 mg/osobę (WHO/FAO). W kraju zagadnieniem występowania ołowiu w mleku zajmowali się Wawrzyszuk i wsp. [70]. Wykazali oni obecność śladowych ilości ołowiu w mleku przy jednoczesnym akumulowaniu się go w kościach co potwierdza przytoczone poprzednio dane.

Podobnym do ołowiu zanieczyszczeniem mleka jest arsen. Rola tego pierwiastka w łańcuchu żywnościowym nie została w pełni wyjaśniona [69]. Przyjmuje się, że akumuluje się on w miarę spożywania a toksyczne działanie wykazuje po upływie pewnego okresu czasu. Zawartość arsenu w mleku szacuje się na 50—70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [39]. Poziom tego pierwiastka jest uzależniony głównie od jego zawartości w pożywieniu. Na skutek stosowania po II wojnie światowej dużych ilości środków owadobójczych spotykało się w mleku stężenie arsenu rzędu 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [39], zaś ograniczenie w rolnictwie stosowania preparatów zawierających arsen spowodował spadek jego zawartości w mleku.

Innym z pierwiastków na którego obecność w mleku zwraca się ostatnio dużą uwagę jest selen. Wykazuje on toksyczne działanie wyłącznie w dużych stężeniach, gdyż jako taki jest uważany za niezbędny składnik diety. W mleku występuje w ilości 0,008 $\mu\text{g}/\text{g}$ zaś w serze jego poziom wynosi 0,01—0,03 $\mu\text{g}/\text{g}$ [8]. Krowy mleczne są traktowane jako filtr selenu [39], choć zdania na ten temat są podzielone [29].

Niezbyt znanym zanieczyszczeniem środowiska jest kadm. Źródłami skażenia środków spożywczych tym pierwiastkiem są przemysłowe emisje pyłów oraz pozostałości po spalaniu węgla i olejów (napędowego, ogrzewczego). Ponadto znaczna ilość kadmu przedostaje się do roślin na skutek wysiewania wysokich dawek nawozów fosforowych, bogatych w ten pierwiastek [49]. Pierwiastek ten po spożyciu jest wydalany przez organizm zwierzęcia w ilości 70—90% w kale i moczu, co świadczy o niskiej jego absorpcji. W związku z tym należy wnioskować o łatwym przenikaniu kadmu do mleka [46]. Zawartość kadmu w mleku szacuje się na 17—30 μg w litrze [48]. Natomiast dzienne spożycie dopuszczalne przez (WHO/FAO) wynosi 45—70 μg /osobę. Wyższe dawki kadmu mogą stanowić pewne zagrożenie dla produktywności jak i ogólnego stanu zdrowia ludzi i zwierząt. Działanie kadmu na organizm człowieka przejawia się podwyższonym ciśnieniem krwi oraz zaburzeniami w gospodarce białkowej mineralnej i tłuszczowej. Stwierdzono istnienie dodatniej korelacji między zawartością kadmu w mleku, a śmiertelnością wywołaną schorzeniami naczyń wieńcowych [53].

Mniej szkodliwym pierwiastkiem niż kadm jest cynk. Obydwa te pierwiastki z reguły występują razem. Względnie wysoki poziom cynku stwierdzony został przez Reitha i wsp. [57] w proszku mlecznym (20 mg w litrze). Autorzy ci nie wykazali wpływu sezonowości, rejonu kraju ani opakowania na poziom tego pierwiastka. Jako normę występowania cynku w mleku przyjmowana jest wartość 2—4 mg/litr [64].

Stosowanie wysokich dawek azotu w rolnictwie powoduje zwiększenie się gromadzenia azotanów w komórkach roślinnych, a tym samym niebezpieczeństwo skażenia tym związkami mleka i jego przetworów. Niebezpieczeństwo wysokiego poziomu azotanów w mleku wiąże się z łatwym przechodzeniem tego związku w przewodzie pokarmowym pod wpływem bakterii w toksyczne dla zdrowia azotyny. Również produktami przemian azotanów mogą być nitrozoaminy, związki typowo rakotwórcze [31, 62]. Mimo wzrostu poziomu azotanów w wodzie i roślinach, mleko nie jest traktowane jako ich źródło. Za dopuszczalną zawartość azotanów w produktach mlecznych dla niemowląt przyjmuje się 31 mg/kg [39].

Obok metali ciężkich i azotanów w znacznych ilościach znajdują się w mleku również inne pierwiastki np. fluor, brom i jod. Pierwiastki te należą do grupy halogenowców i są mniej szkodliwe dla zdrowia ludzi i zwierząt. Najwyższą toksyczność wykazuje pośród nich fluor. Jest on emitowany do środowiska w postaci różnych związków przez huty aluminium i zakłady przemysłowe. Zanieczyszczeniu ulegają powietrze, woda, gleba i roślinność znajdujące się w pobliżu danego zakładu. Najbardziej narażone na nadmierne pobieranie związków fluoru są zwierzęta roślinożerne, zwłaszcza bydło. Według Gründera [23] 90% fluoru przyjmo-

wane jest przez bydło wraz z paszą, natomiast fluor w powietrzu odgrywa znikomą rolę. Dopuszczalna dzienna dawka fluoru nie powinna przekraczać dla bydła 3 mg⁰/₀/30 ppm [7]. Fluor w organizmie zwierząt gromadzi się przede wszystkim w szkielecie i zębach w formie fluoroapatytu, a stężenie jego w zależności od odległości od źródła emisji waha się w granicach 130 do 340 mg⁰/₀/1300—1400 ppm [7]. Nadmierne przyjmowanie fluoru wywołuje zespół zjawisk patologicznych określanym mianem fluorozę [59, 63]. Naturalna zawartość fluoru w mleku waha się wg Bredemana [10] między 5 a 25 µg/100 ml (0,05—0,25 ppm). Przypuszcza się, że mechanizm przechodzenia fluoru do mleka oparty jest na prostej dyfuzji z płynów ustrojowych. W kraju zawartość fluoru w mleku krów pochodzących z okolic hut aluminium określali Kahl i Klewska [33]. Stwierdzili oni, że poziom fluoru w mleku tych krów wynosi średnio 88,1 µg/100 ml (0,88 ppm) i ulega wahaniom sezonowym. Najwyższe wartości spotykano w miesiącach jesienno-zimowych, najniższe zaś w miesiącach wiosenno-letnich. Spadek ilości fluoru w mleku jest związany z ilością opadów atmosferycznych, które wypłukują go z powierzchni roślin. Rozpatrując zawartość fluoru w mleku pod kątem jego szkodliwości dla zdrowia można stwierdzić, że nie jest ona niebezpieczna dla ludzi, gdyż stężenie 100 µg/100 ml (1 ppm) stosuje się w przypadku fluorowania wody pitnej, jednak w połączeniu z ilościami fluoru pobranymi z powietrza, wody i warzyw może stwarzać pewne zagrożenie dla zdrowia.

Z innych chłogenów występujących w mleku na skutek stosowania dezynfekcji pasz za pomocą bromku metylu może do niego przenikać również brom. Nie wywiera on jednak szkodliwego działania na organizm zwierzęcy [39]. Wegman i Greve [71] stwierdzili obecność 2,5 mg/litr (2,5 ppm) bromu w mleku ludzkim.

Pierwiastkiem, który również nie jest szkodliwą domieszką mleka jest jod. Zawartość jego w mleku waha się w szerokich granicach. Głównym determinantem jest jego ilość w paszy. Na zawartość jodu w paszy zasadniczy wpływ wywiera ukształtowanie terenu, albowiem pasze pochodzące z terenów górzystych zawierają mniej jodu niż pochodzące z obszarów nadmorskich [15, 16, 17, 18, 19]. Ewy i wsp. [15, 16, 17, 18, 19] określając zawartość jodu w mleku krów z różnych okolic Polski stwierdzili, że mleko z terenu woj. krakowskiego posiada 1,08—3,89 µg/100 ml jodu, woj. katowickiego 2,54—4,16, opolskiego 1,90—2,99, zaś wrocławskiego 1,76—4,95 µg/100 ml. Wyniki te były ściśle związane z obszarami niedoboru jodu, który objawia się u ludzi występowaniem wola endemicznego, zaś u zwierząt obniżeniem tempa przemiany materii. Przyjmuje się, że optymalny poziom jodu w mleku powinien wynosić 5—15 µg/100 ml [26]. Odpowiedni poziom jodu w zależności od zapotrzebowania konsumenta można uzyskać stosując dodatki jodowe do diety krów mlecznych.

Innym ważnym czynnikiem wpływającym na poziom jodu w mleku jest okres laktacji i związana z tym wielkość produkcji mleka [55]. Obserwuje się również znaczne wahania sezonowe w ilości wydzielanego jodu przy czym najniższy poziom jodu w mleku występuje w miesiącach letnich [56]. W ostatnich latach należałoby liczyć się z możliwością przenikania większej niż dotychczas ilości jodu do mleka ze względu na coraz szersze stosowanie preparatów jodoforowych (Iosan, Incosan) do dezynfekcji wymion i sprzętu mleczarskiego [24].

Skażenia radiologiczne

Coraz częściej spotyka się w środowisku człowieka liczne izotopy promieniotwórcze. Niektóre z nich występują również w mleku. Należą do nich szczególnie niebezpieczne dla zdrowia pierwiastki promieniotwórcze jak: Sr^{90} , Cs^{137} , J^{131} [22, 47]. Stront — 90 z opadów radioaktywnych przechodzi do paszy i wody, a następnie do roślin, tkanek zwierząt i z czasem do mleka, przy czym ze względu na powinowactwo chemiczne do wapnia, po spożyciu osadza się on w kościach. Ze względu na długi okres półtrwania (28 lat) i możliwość kumulowania się Sr^{90} w organizmie ludzkim bądź zwierzęcym może doprowadzić po kilkunastu latach do powstania nowotworów kości. Przyjmuje się, że krowa jest biologicznym filtrem dla tego izotopu [39]. Dopuszczalna dawka tygodniowa dla człowieka Sr^{90} wynosi 300 pCi w przeliczeniu na gram wapnia ($pCi = 10^{-12}$ Curie). Badania przeprowadzone na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych wykazały największe skażenie mleka Sr^{90} w tym okresie czasu. W RFN aktywność omawianego izotopu wzrosła z 3 pCi w 1955 roku do 14,4 pCi/kg mleka w 1960 roku [37, 38]. Podobne wartości stwierdzono w USA i innych krajach [12]. W Polsce w rejonach północnych na przestrzeni lat 1957—60, na kilogram mleka przypadało 5—15 pCi Sr^{90} [3], a maksymalne wartości rzędu 20 pCi przypadły na rok 1963 [28].

Jod-131 stanowi niebezpieczeństwo dla ludzi i zwierząt na skutek gromadzenia się w tarczycy, jednak ze względu na szybki rozpad (półokres trwania 8 dni) skażenie to odgrywa istotną rolę w mleku spożywanym, nie ma natomiast znaczenia w proszku mlecznym i serach. Najwyższe wartości jodu — 131 w mleku osiągnęły poziom 100—180 pCi/kg [37]. Normalnie poziom skażenia tym radioizotopem jest niższy w związku z czym nie stanowi niebezpieczeństwa dla organizmu.

Cez-137 jest analogiem potasu i rozprzestrzenia się w całym organizmie, a tym samym przechodzi do mleka [43]. Jest najmniej groźnym z trzech omawianych izotopów promieniotwórczych na skutek szybkiego wydalania z organizmu. Dopuszczalna tygodniowa dawka dla tego pier-

wiastka wynosi 4400 pCi. Skażenie mleka Cs-137 wynosi w większości krajów Europy i Ameryki około 20—50 pCi/kg mleka [52]. W Polsce najwyższy poziom skażenia notowano w 1963/64 roku który wynosił około 200 pCi/kg [28].

Mleko bywa zanieczyszczone jeszcze innymi izotopami radioaktywnymi jak: Sr⁸⁹, półokres rozpadu — 50.4 dnia; La¹⁴⁰ półokres rozpadu 1.7 dnia; Ba¹⁴⁰ półokres rozpadu 12.8 dnia. Poziom tych pierwiastków podnosi się istotnie w mleku po każdej eksplozji atomowej, co zostało stwierdzone przez Szabolcsa i wsp. [67].

Substancje szkodliwe występujące w roślinach

Toksyny naturalne, występujące w roślinach przechodząc z paszy do mleka były niegdyś powodem licznych zatruc ludzi oraz zwierząt [39]. Obecnie problem ten stracił na znaczeniu ponieważ znamy skutki działania licznych roślin trujących; mleko konsumpcyjne stanowi mieszaninę pochodzącą z licznych stad krów i zlewni mleka; efekt działania naturalnych toksyn jest osłabiony przez dodawanie do mleka licznych środków chemicznych; krowy są często filtrem dla omawianych substancji.

Najbardziej znanymi roślinami dostarczającymi toksycznych substancji do mleka są: bieluń kędzierzawy, nawłóć, bluszcz, jaskier, złotokap, sadzic biały [39]. Spożycie mleka zawierające te substancje powoduje zaburzenia w oddychaniu, nudności, załamania psychicznego a nawet śmierć. Do zatruc z reguły nie dochodzi gdyż wcześniej wykazują objawy zatrucia krowy, co przestrzega nas przed spożywaniem mleka pochodzącego od tych zwierząt.

Z krwi do mleka mogą przechodzić także aflatoksyny. Są to związki o charakterze rakotwórczym, wytwarzane przez pewne gatunki pleśni, szczególnie *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, które rozwijają się często w nieodpowiednio przechowywanych wytlókach, makuchach oraz podobnych paszach. Obecność aflatoksyn w mleku można stwierdzić po spożyciu ich w paszy już po upływie 12—34 godzin natomiast w 3—4 dni od momentu spożycia nie są już one wykrywalne. Z szeregu badań wynika, że ilość wydzielanej aflatoksyny M₁ stanowi nie więcej niż 1—3% ilości spożytej z paszą aflatoksyny B [9]. Aflatoksyny mają bowiem zdolność przechodzenia z jednej formy w drugą, np. aflatoksyna B w M₁. Miejscem tej przemiany jest wątroba. Dopuszczalna granica zawartości aflatoksyn w paszach treściwych przyjęta przez kraje EWG wynosi 50 µg/kg. Przy tej ilości aflatoksyn w paszy poziom ich w mleku nie przekracza 0,25 µg/litr [9]. Krowy dotknięte grzybicą wymion mogą być także przyczyną skażenia mleka aflatoksynami szczególnie z grupy B₁. Substan-

cje te są związane z frakcją kazeinową mleka i dlatego też sery są traktowane jako główny magazyn tych substancji [39, 65]. Powstawanie aflatoksyn w serach podczas procesu ich dojrzewania zostało wykluczone przez Poznańskiego [54]. Przyjmuje się, że związki te są usuwane z mleka podczas termicznej obróbki mleka, chociaż zdania na ten temat są podzielone [42].

Innymi związkami występującymi w mleku, a wywierającymi szkodliwe działanie na organizm ludzi lub zwierząt są goitrogeny. Bogatym dla organizmu źródłem tych związków są rośliny głównie z rodzaju *Brassica* do których zaliczamy rzepę, kapustę, brukiew itp. [41]. Anion tiocjankowy wchodzący w skład omawianych związków działa konkurencyjnie w stosunku do anionu jodkowego w trakcie jego wychwytu przez tarczycę, a także jest inhibitorem organifikacji jodku w tarczycy [21]. Tiocjanek przenika z krwi do mleka i za jego pośrednictwem może wywierać wpływ na metabolizm jodu u ludzi oraz zwierząt spożywających mleko [50]. Problem ten miał miejsce w XIX wieku w Australii gdzie szczególnie silnie zaznaczyło się występowanie wola endemicznego [39]. W Australii poziom tiocjanków w mleku w zależności od sezonu waha się w granicach 2—9 mg/litr [39]. Silny mróz lub temperatura niszczą związki wolotwórcze w roślinach.

W Polsce zagadnieniem występowania tiocjanków w mleku zajmowała się Pyska [55]. Wykazała między innymi, że poziom tego związku w mleku wzrasta z zawartości 9,1 mg/litr w pierwszych miesiącach laktacji do 14,7 mg/litr pod koniec laktacji. W innych doświadczeniach [56], w których żywiono krowy rzepikiem (40 kg), rzepą (18 kg), brukwią (18 kg) i makuchem rzepakowym (2 kg) ta sama autorka stwierdziła prawie trzykrotny wzrost tiocjanków w mleku w stosunku do poziomu przed podaniem wymienionych pasz. Wartości te kształtowały się odpowiednio w granicach 6—9 i 19—22 mg/litr. Po 2—3 tygodniach od momentu zaprzestania skarmiania pasz wolotwórczych zawartość tiocjanków w mleku wracała do normy.

Umiejętne użytkowanie nowoczesnych pastwisk oraz kontrola paszy w pełni zabezpieczają mleko przed przechodzeniem do niego szkodliwych substancji pochodzenia roślinnego. Ponadto z powodzeniem dąży się do wyprodukowania roślin których odmiany były by ubogie w goitrogeny.

Zanieczyszczenia wtórne mleka

Zanieczyszczenia mleka wtórne, jak już wspomniano dostają się do niego w czasie pozyskiwania oraz jego przeróbki, jak również na skutek zaniedbywania podstawowych zasad higieny. Do grupy tych zanieczysz-

czeń zalicza się substancje przemysłowe (tzw PCB's) oraz detergenty i pozostałości środków dezynfekcyjnych. PCB's zostały szeroko rozpowszechnione jako składnik mas plastycznych, farb, atramentu itp. Przedostawanie się tych substancji do mleka zostało wyjaśnione w doświadczeniach przeprowadzonych na krowach, które żywiono paszą z dodatkiem różnych gatunków papieru [12, 39]. Śladowe ilości PCB's pojawiają się w mleku w parę dni po rozpoczęciu doświadczenia, a poziom ich wzrasta w miarę upływu czasu żywienia. Stwierdzono, że PCB's przechodzą do mleka w ilości 0,076 mg/litr i gromadzone są głównie w jego frakcji tłuszczowej [12]. Dopuszczalny poziom tego związku w tłuszczu mleka oraz paszy wynosi 2,5 mg/kg i 0,5 mg/kg [39]. Dla mleka przyjmuje się normę w wysokości 0,01 ppm [12]. Przechodzenie tego związku do mleka podobne jest do transportu DDT [39].

Związki aktywnego chloru, jodofory oraz czterorzędowe aminy używane jako środki bakteriobójcze przy myciu i dezynfekcji naczyń i urządzeń mogą łatwo po złym ich spłukaniu dostać się do mleka [46]. Stwierdzono w mleku obecność następujących chemikali: 20 mg/litr związków chlorowych, 0,2 mg/litr związków jodowych, 3 mg/litr związków amoniakalnych [39]. Większość detergentów jest nietoksyczna dla zdrowia ludzkiego, lecz dawka 2 g jodków oraz 0,5—1,0 g chloroamin lub nadchloranów może budzić pewne obawy. Problem pozostałości środków chemicznych w mleku jest szczególnie ważny dla przemysłu mleczarskiego. Stwierdzono bowiem, że 0,5—1,0 g/litr pozostałości związków amfolytycznych lub jodowych powoduje zmniejszenie zdolności bakterii gram dodatnich do zakwaszania mleka, zaś 30 mg/litr związków amonowych w pełni unieczynnia omawiany proces [9].

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę całokształt zagadnienia, można stwierdzić, że występowanie w mleku zanieczyszczeń pierwotnych bądź wtórnych związane jest tylko z działalnością człowieka i od niego samego zależy ich poziom w mleku. Dlatego też, w dobie stale rozwijającego się przemysłu oraz wzrastającej chemizacji rolnictwa, należy szczególną uwagę zwrócić na zwierzę dostarczające mleko oraz jego ochronę przed szkodliwym działaniem środowiska. Pociąga to za sobą konieczność poddania weryfikacji stosowanych systemów pozyskiwania, składowania oraz skarmiania pasz używanych w hodowli bydła, jak również rozpowszechniania właściwych zasad pozyskiwania i przerobu mleka.

LITERATURA

1. Adamczyk E.: *Medycyna Wet.* 27, 103, 1971.
2. Anderson W.N.: *Medical Chemistry*, 1, Suter C.M. London: John Wiley Inc. 1951.
3. Bednarczyk W., Jasińska S., Klepacka M.: *Prace Inst. Przem. Mlecz.* 9, 47, 1963.
4. Beinoglou B., Anufantakes E.: *Dairy Sci. Abstr.* 35, 5117, 1973.
5. Blanc C.B., Hofman W., Bosset J., Graber H., Liechti D., Bovay E.: *Schweiz. Milchzeitung* 64, 495, 1971.
6. Bohosiewicz M.: *Medycyna Wet.* 24, 705, 1968.
7. Bovay E.: *Praxis der Umwelthygiene*, R. Oldenburg, München, Wien 1972.
8. Bombace M., Cigna Rossi L., Clemente G.F.: *International atomic agency*, Vienan, 341, 1974.
9. Brandl E.: *Osterreichische Milchwirtschaft*, 17, 305, 1974.
10. Bredeman G.: *Biochemie and Physiologie des Fluors*. Akad. Verlag Berlin 12, 4, 1951.
11. Bruant C., Bruant J.P., Neuburger M., Fourcy A., Vassal L., Disant C., Bittel R.: *International Atomic Energy Agency Vienna*, 293, 1974.
12. Cambell J.E., Murthy G.K., Goldin A.S., Robinson H.B.: *Amer. J. Publ. Hlth.* 49, 225, 1959.
13. Cannon R.Y., Hawkins G.E.: *J. Dairy Sci.* 45, 769, 1962.
14. Cwierniewska E.: *Farm. Pol.* 28, 507, 1972.
15. Ewy Z., Bobek St., Kamiński J.: *Post. Hig. i Med. Dośw.* 16, 335, 1962.
16. Ewy Z., Bobek St., Kamiński J.: *Roczn. Nauk Roln.* 79-B-3, 311, 1962.
17. Ewy Z., Bobek St., Kamiński J.: *Roczn. Nauk Roln.* 88-B-2, 131, 1966.
18. Ewy Z., Pyska H., Styczyński H.: *Roczn. Nauk Roln.* 90-B-3, 399, 1968.
19. Ewy Z., Pyska H., Styczyński H.: *Roczn. Nauk Roln.* 91-B-3, 335, 1969.
20. Furr K.A., Mertens D.R., Gutenman W.H., Bache C.A., Lisk D.J.: *J. Agr. Food Chem.* 6, 954, 1974.
21. Greer M.A., Stott A.K., Milne K.A.: *Endocrinology* 79, 237, 1966.
22. Gregory L.P.: *Report National Radiation Laboratory*, 1973.
23. Gründer H.D.: *Zbl. Vet. Med.* 19, 229, 1972.
24. Grys S.: *Bromat. Chem. Toksykol.* 8, 83, 1975.
25. Heichel G.H., Hankin L., Botsford R.A.: *J. Milk and Food Technology*, 37, 499, 1974.
26. Iwarsson K.: *Nord. Vet.-Med.* 24, 259, 1974.
27. Anita A. Jarvis, J.R. Brown, D.R. Arnott: *J. Dairy Sci.* 45, 523, 1962.
28. Jasińska-Jankowska S.: *Przegl. Mlecz.* 14, 152, 1965.

29. Jenkins K.J., Hidiroglou M.: *Can. J. Anim. Sci.* 51, 389, 1971.
30. Juszkiewicz T., Stec J.: *Medycyna Wet.* 26, 85, 1970.
31. Juszkiewicz T.: *Medycyna Wet.* 27, 193, 1971.
32. Juszkiewicz T., Stec J.: *Medycyna Wet.* 27, 81, 1971.
33. Kahl S., Klewska A.: *Roczn. PZH*, 15, 97, 1974.
34. Kästli P.: *FIL/IDF Ann. Bull.* 4, 1963.
35. Katz S.E., Fassenbender C.A., Hackett A.J., Mitchell R.G.: *Dairy Sci. Abstr.* 9, 3468, 1973.
36. Kerin D., Kerin Z.: *Dairy Sci. Abstr.* 34, 406, 1972.
37. Knoop E., Paakkola O.: *Milchwiss.* 17, 289, 1962.
38. Knoop E., Merten D.: *Naturwiss.* 45, 194, 1958.
39. Kroger M.: *Milchwiss.* 28, 753, 1973.
40. Kroger M., Watrous G.H.: *J. Milk Food Technol.* 36, 140, 1973.
41. Langer P., Michajlovskij N., Hoppe-Seylers Z.: *Physiol. Chem.* 31, 312, 1958.
42. Lemieszek-Chodorowska K.: *Roczn. PZH*, 25, 490, 1974.
43. Lloyd R.D., Pendleton R.C., Clark D.O., Mays O.W., Goates G.B.: *Dairy Sci. Abstr.* 35, 3480, 1973.
44. Marshall S.P., Hayward F.W., Meager W.R.: *J. Dairy Sci.* 46, 580, 1963.
45. McGirr J.L.: *Vet. Rec.* 68, 902, 1956.
46. Miller W.J., Blackmon D.M.: *XVIII Int. Milchwirtschaftskongress*, 1970. Band 1, 554, 1970.
47. Miserež A.: *Dairy Sci. Abstr.* 35, 1751, 1973.
48. Murthy G.K., Rhea U.: *J. Dairy Sci.* 51, 610, 1968.
49. Oelschläger W.: *Landwirtsch. Forsch.* 27, 247, 1974.
50. Peltola P., Krusisu F.E.: *Acta Endocr.* 33, 603, 1960.
51. Piechocka J.: *Roczniki PZH* 25, 41, 1974.
52. Pijanowski E.: *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*. Tom I. 150, 1971. PWRiL.
53. Pinkerton C., Creason J.P., Shy C.M., Hammer J.D., Buchley R.W., Murthy G.K.: *Trace substance in environmental health-v.* 285, 1972.
54. Poznański S.: *Mleczarstwo w świecie*, 1/61, 50, 1975.
55. Pyska H.: *Roczn. Nauk Zoot.* 1, 73, 1974.
56. Pyska H.: *Roczn. Nauk Roln.* 90-B-3, 404, 1968.
57. Reith J.F., Engelsma J., Ditmarsch M.: *Lebensm. Unters.-Forsch.* 156, 271, 1974.
58. *Report of Government Chemists 1966*. H.M. Sta. Off., London 1967.
59. Roholm K.: *J. Indust. Hygiene and Toxicol.* 19, 125, 1937.
60. Rutczyńska-Skonieczna E.: *Roczn. PZH*, 24, 579, 1973.
61. Rutczyńska-Skonieczna E., Mikke H.: *Roczn. PZH*, 25, 57, 1974.
62. Sander J., Schweinsberg F.: *Dairy Sci. Abstr.* 35, 1743, 1973.
63. Schmidt H., Harris W.F., Shupe J.L.: *Schweiz. Arch. f. Tierheilk.* 110, 109, 1968.

64. Sładkowski S.: Praca dyplomowa. Katedra Technol. Przem. Rolno-Spoż. SGGW, Warszawa, 1967.
65. Stec E., Burbianka M.: Roczn. PZH, 25, 23, 1974.
66. Stanek J.: Dairy Sci. Abstr. 33, 447, 1971.
67. Szabolcs L., Szabo A., Bende E.: Tejipar, 23, 26, 1974.
68. Thieulin G., Pantheleon L., Richou L., Cumont G.: Le Lait, 47, 139, 1967.
69. Tolle A., Heeschen W., Blüthegen A.: Fortschritte der Veterinärmedizin, Heft 20, 197, 1974.
70. Wawrzyszuk B., Zaborska W., Witkowska J., Gundlach A., Ziemińska M., Brzozowski J.: Bromat. Chem. Toksykol. 6, 161, 1973.
71. Wegman R.C.C., Greve P.A.: Medelingen Fakulteit Landbouwwtenschappen Gent, 39, 1301, 1974.
72. Wiehen A., Heine K.: Milchwiss. 28, 343, 1973.