

JACEK DOMAGAŁA, JAN KISZA

POZOSTAŁOŚCI METALI CIĘŻKICH I PESTYCYDÓW CHLOROORGANICZNYCH W MLEKU Z WYBRANYCH GOSPODARSTW WOJEWÓDZTWA KRAKOWSKIEGO

Streszczenie

W próbkach mleka z terenu województwa krakowskiego oznaczono pozostałości metali ciężkich (ołowiu, cynku, miedzi) oraz chlorowanych węglowodorów aromatycznych (HCH i DDT). Stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych norm skażenia metalami ciężkimi analizowanych próbek mleka oraz podwyższoną w stosunku do danych literaturowych zawartość pestycydów.

Wstęp

Stale postępująca intensyfikacja produkcji roślinnej, której towarzyszy stosowanie chemicznych środków ochrony roślin, a także wzmożone nawożenie mineralne, jak również rozwój przemysłu i towarzyszące mu odpady, pyły i ścieki, są główną przyczyną chemicznego skażenia środowiska, w tym pasz, a w następstwie również i mleka.

Pozostałości metali ciężkich oraz chlorowanych węglowodorów aromatycznych (pestycydów) są wysoce niepożądane w mleku. Zawartość ołowiu, uważanego obok kadmu za szczególnie toksyczny, nie jest obojętna, bowiem szkodliwy wpływ tego pierwiastka na organizm człowieka uwidacznia się dopiero po pewnym czasie. Cynk i miedź stanowią z jednej strony niezbędne dla organizmu mikroskładniki, z drugiej zaś przy ich nadmiarze mogą być również toksyczne.

Chlorowane węglowodory aromatyczne to grupa ksenobiotyków o szczególnym znaczeniu toksykologicznym, które ze względu na znaczną trwałość w środowisku i lipofilność stanowią duże zagrożenie dla ludzi i zwierząt. Mimo znacznego ograniczenia stosowania pestycydów chloroorganicznych w rolnictwie, ze względu na długi okresu połowicznego rozpadu tych związków w dalszym ciągu stwierdza się ich obec-

ność w żywności pochodzenia zwierzęcego [4, 5, 10, 11].

W niniejszej pracy oznaczono pozostałości metali ciężkich (ołowiu, cynku i miedzi) oraz pestycydów chloroorganicznych (HCH i DDT) w próbkach mleka pochodzących z wybranych gospodarstw województwa krakowskiego.

Materiał badawczy i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiło mleko surowe pochodzące z trzech losowo wybranych gospodarstw indywidualnych i jednej obory wielkostadnej położonych na terenie woj. krakowskiego.

Liczebność stada krów w gospodarstwach indywidualnych wahała się od 2 do 5 sztuk (Bibice I i II oraz Masłomiąca), a w gospodarstwie wielkostadnym (Mydlniki) wynosiła 18 sztuk. Średnia ilość mleka dostarczanego do punktu skupu z gospodarstw indywidualnych wynosiła 20–70 litrów, a z obory wielkostadnej 250 litrów dziennie. Z każdej obory mleko pobrano trzykrotnie w okresie żywienia oborowego (jesień – zima), w kilkutygodniowych odstępach czasu. Mleko pochodziło z udoju rannego. Bezpośrednio po udoju mleko było schładzane do temp. około 10°C i transportowane do laboratorium Katedry Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych AR w Krakowie. Transport trwał około 2 godziny. W laboratorium próbki mleka poddano bezpośrednio analizie fizykochemicznej, mikrobiologicznej i analizie na zanieczyszczenia chemiczne.

Analiza fizykochemiczna obejmowała oznaczenie zawartości suchej masy (s.m.) [9], białka ogółem metodą Kjeldahla [9], tłuszczu metodą Gerbera [9], laktozy metodą polarymetryczną [2], substancji mineralnych [2], chlorków metodą Mohra [2], WKT metodą Dole'a w modyfikacji Deetha i Fitz-Geralda [3], obliczenie liczby chlorocukrowej [2], oznaczenie gęstości [9], kwasowości miereczkowej i pH [9].

Analiza mikrobiologiczna obejmowała oznaczenie ogólnej liczby bakterii metodą płytkową, udziału bakterii kwaszających, liczby drożdży i pleśni, miano Coli, oraz próbę reduktazową z błękitem metylenowym [8].

Z zanieczyszczeń chemicznych oznaczono zawartość ołowiu, cynku i miedzi oraz HCH (heksachlorocykloheksanu) i DDT (dichlorodifenylotrichloroetanu).

Zawartość metali ciężkich oznaczono metodą chromowoltoamperometrii inwersyjnej przy użyciu aparatu VPE – 3 sprzężonego z komputerem PC [6]. W tym celu próbkę mleka liofilizowano w liofilizatorze firmy Labor MIM, a uzyskane liofilizaty mineralizowano w mieszaninie kwasu nadchlorowego i azotowego w stosunku 1:2. Oznaczenie wykonano w Katedrze Chłodnictwa i Inżynierii Przemysłu Spożywczego AR w Krakowie.

Zawartość chlorowanych węglowodorów aromatycznych oznaczono w Międzywydziałowym Laboratorium Usługowym Analizy Żywności ART w Olsztynie metodą chromatografii gazowej na chromatografie PYE - Unicam seria 104 z detektorem wy-

chwytu elektronów ECD [1]. Stosowano kolumnę szklaną o długości 2,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm z wypełnieniem supelcoport 100/120 mesh. Temperatura detektora wynosiła 250°C, odparowywacza 225°C, a kolumny 195°C. Gaz nośny stanowił argon z prędkością przepływu 75 cm³/min.

Wyniki badań i dyskusja

Wszystkie z badanych próbek mleka spełniały wymagania normy na mleko surowe [7] pod względem wyróżników jakości, świeżości, normalności i zdrowotności takich jak kwasowość potencjalna, pH, gęstość, zawartość WKT, liczba chlorocukrowa czy zawartość chlorków. W niektórych z badanych próbek mleka stwierdzono obniżenie zawartości s.m. do 10,9 %, a tłuszczu do 2,9% (Bibice I). Zawartość składników mleka w pozostałych próbkach odpowiadała wymaganiom normy. Wyniki fizykochemicznej analizy badanych próbek mleka przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki fizykochemicznej analizy badanych próbek mleka (n=12)

Wyszczególnienie	Średnio	Wahania
Zawartość suchej masy [%]	11,71	10,94 - 12,46
Zawartość białka ogółem [%]	3,05	2,83 - 3,19
Zawartość tłuszczu [%]	3,3	2,9 - 3,5
Zawartość laktozy [%]	4,8	4,6 - 4,9
Zawartość popiołu [%]	0,78	0,70 - 0,85
Zawartość chlorków [%]	0,11	0,10 - 0,12
Liczba chlorocukrowa	2,2	2,1 - 2,4
Zawartość WKT [μEq/cm ³]	1,22	1,08 - 1,41
Gęstość [g/cm ³]	1,029	1,028 - 1,031
Kwasowość potencjalna [°SH]	6,9	6,6 - 7,2
pH	6,59	6,46 - 6,70

Ogólna liczba bakterii analizowanych prób mleka mieściła się w przedziale 250–1200 j.t.k./cm³, a miano coli 10⁻²–10⁻³. Wyniki pełnej analizy mikrobiologicznej badanych próbek mleka przedstawione są w tabeli 2.

Rysunek 1 przedstawia zawartość oznaczanych metali ciężkich: ołowiu, miedzi i cynku w badanych próbkach mleka. Są to wartości średnie z trzech serii badań przeprowadzonych w każdej oborze. Według PN [7] zawartość ołowiu w mleku surowym nie powinna przekraczać 0,15 mg/kg, miedzi 0,5 mg/kg, a cynku 5 mg/kg. Średnia zawartość ołowiu w analizowanych próbkach mleka mieściła się w granicach 0,19–

0,24 mg/kg, miedzi 0,6–0,78 mg/kg, a cynku 6,1–7,4 mg/kg. Zatem zawartość wszystkich oznaczanych metali ciężkich przekroczyła dopuszczalne normą poziomy ich zawartości.

Tabela 2

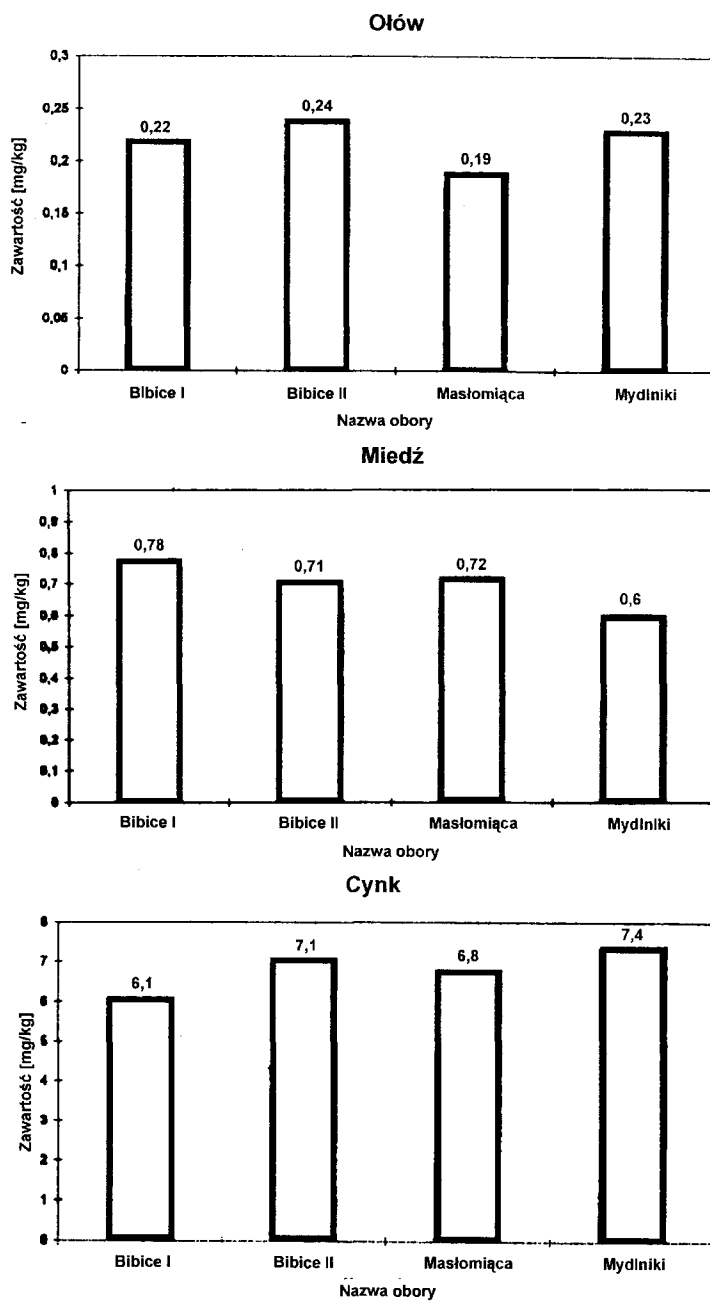
Wyniki mikrobiologicznej analizy badanych próbek mleka (n=12)

Wyszczególnienie	Średnio	Wahania
Ogólna liczba bakterii [tys. j.t.k./cm ³]	640	250 - 1200
Bakterie kwaszące [%OLD]	50	30 - 90
Liczba drożdży [j.t.k./cm ³]	53	10 - 80
Liczba pleśni [j.t.k./cm ³]	9800	6000 - 12000
Miano Coli	10 ⁻³	10 ⁻² - 10 ⁻³
Próba red. z bł. metylenowym [h]	4,5	2 - 7

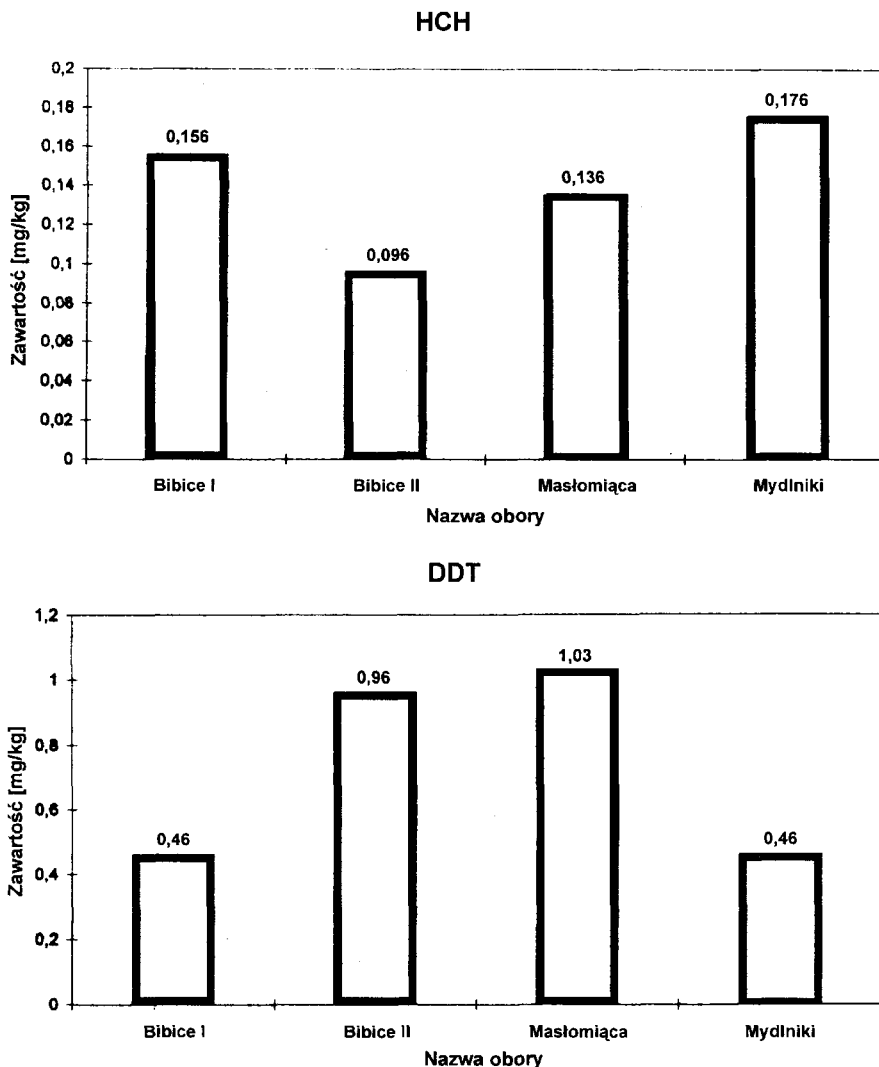
Wszystkie analizowane próbki mleka skażone były także pestycydami choroorganicznymi. Rysunek 2 przedstawia średnie zawartości HCH i DDT dla trzech serii badań w każdej z wybranych obór. Pozostałości HCH mieściły się w granicach 0,096 mg/kg w oborze Bibice II do 0,176 mg/kg w oborze Mydlniki. Najwięcej pozostałości DDT oznaczono w mleku z obory w Masłomiący: 1,03 mg/kg. Mleko z obór Bibice I i Mydlniki zawierało o ponad połowę mniej tej substancji: 0,46 mg/kg.

Obowiązujący w Polsce poziom najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów chloroorganicznych wynosi dla DDT: 1mg/kg tłuszczu mleka, dla α -HCH: 0,1 mg/kg, a γ -HCH: 0,2 mg/kg tłuszczu mleka. Wartości te są zgodne z Dyrektywą Unii Europejskiej nr 86/363 [5]. W świetle tych przepisów w żadnej z badanych próbek mleka nie stwierdzono przekroczeń najwyższych dopuszczalnych pozostałości sumy HCH, natomiast mleko z obory Masłomiąca zawierało nieznacznie przekroczoną NDP dla DDT.

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki skażenia mleka pozostałościami metali ciężkich, a szczególnie pestycydami chloroorganicznymi są wyższe od wyników innych autorów. Górski i Nikodemowska [4] badając zawartość metali ciężkich w mleku w woj. katowickim stwierdzili w mleku krów z rejonów przemysłowych pozostałości ołowiu w zakresie 0,010–0,148 mg/kg, miedzi 0,03–0,17 mg/kg, a cynku 1,84–12,17 mg/kg. W mleku krów z rejonów rolniczych stwierdzono odpowiednio: pozostałości ołowiu w granicach 0,001–0,041 mg/kg, miedzi 0,02–0,19 mg/kg, a cynku 0,8–10,3 mg/kg. Żmudzki i wsp. [11] stwierdzili w regionie zgorzelecko – bogatyńskim w 1990 roku maksymalne stężenie ołowiu w mleku równe 0,01 mg/kg, miedzi 0,056 mg/kg, a cynku 4,57 mg/kg.



Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach mleka z wybranych obór (wartości średnie z 3 serii).



Rys. 2. Zawartość pestycydów chloroorganicznych w tłuszczu badanych próbek mleka z wybranych obór (wartości średnie z 3 serii).

Maksymalny poziom skażenia tłuszczu mlekowego pestycydami chloorganicznymi uzyskany przez Żmudzkiego i wsp. [11] wyniósł dla HCH 0,061 mg/kg, a dla DDT 0,133 mg/kg. Maksymalna zawartość HCH w tłuszczu mleka krowiego oznaczona przez Niewiadowską i wsp.[5] wyniosła 0,090 mg/kg, a DDT 0,382 mg/kg.

Podsumowanie

Wszystkie z badanych próbek mleka skażone były metalami ciężkimi i pozostałościami chlorowanych węglowodorów aromatycznych. Średnia zawartość ołowiu, miedzi i cynku była większa od dopuszczalnych przez Polską Normę zawartości tych pierwiastków w mleku. W porównaniu z wynikami innych autorów stwierdzono także stosunkowo wysoki poziom skażenia mleka pozostałościami pestycydów chloroorganicznych. Wszystko to świadczyć może o podwyższonym skażeniu chemicznym środowiska w rejonie gospodarstw wybranych do doświadczenia.

LITERATURA

- [1] Amarowicz R., Smoczyński S., Borejszo Z.: Szybka metoda wyodrębniania chlorowanych węglowodorów z tłuszczu. *Roczn. PZH*, **37**, 6, 1986, 540-545.
- [2] Budślawski J.: *Badanie mleka i jego przetworów*, PWRiL, Warszawa, 1975.
- [3] Deeth H.C., Fitz-Gerald C.H.: Lipolysis in dairy products, *Australian J. Dairy Technol.*, **31**, 1976, 53.
- [4] Górski J., Nikodemowska E.: Zawartość ołowiu, kadmu, cynku i miedzi w mleku krów z wybranych rejonów województwa katowickiego, *Przegl. Mlecz.*, **1**, 1991, 18-20.
- [5] Niewiadowska A., Żmudzki J., Semeniuk S.: Pozostałości chlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku, *Roczn. PZH*, **46**, 2, 1995, 113-117.
- [6] Ostapczuk P., Goedele M., Stoepler M., Nürnberg M.W.: Kontroll und Routine-bestimmung von Zn, Cd, Pb, Cu, Ni und Co mit differentieller Pulsovoltmetrie in Materialien der Deutschen Umweltprobenbank, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**, 1984, 252-256.
- [7] PN-81/A-86002 Mleko surowe do skupu.
- [8] PN-77/A-86031 Mleko i przetwory mleczarskie. Badania mikrobiologiczne.
- [9] PN-68/A-86122 Mleko. Metody badań.
- [10] Smoczyński S., Amarowicz R.: *Chemiczne skażenia żywności*, WNT, Warszawa, 1988.
- [11] Żmudzki J., Juskiewicz T., Niewiadowska A., Szkoda J., Semeniuk S., Gołębiowski A., Szyposzyński K.: Chemiczne skażenia bydła, mleka i jaj w regionie zgorzelecko-bogatyńskim, *Medycyna Wet.*, **48**, 5, 1992, 213-215.

RESIDUES OF HEAVY METALS AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN MILK FROM SELECTED FARMS OF KRAKÓW'S REGION

Summary

There were analysed the heavy metals residues (lead, copper, zink) and organochlorine pesticides (HCH and DDT) in selected farms of Kraków's region. The content of heavy metals was assessed by invers chromvoltamperometric method, after the liofillisation and mineralisation of milk samples. The gas chromatography method was used for assessing the presence of organochlorine pesticides. There were present the residues of assessed haeve metals and pesticides in all examined milk samples. In all milk samples the average content of lead, copper and zink was greater than content of those allowed by Polish Standard. In comparison with other authors results the comparatively high level of milk pollution by organochlorine pesticides was found. ☒