

WŁADYSŁAW KORZENIOWSKI, ALEKSANDRA KWIATKOWSKA, BARBARA JANKOWSKA

## Zawartość pestycydów chloroorganicznych i metali w tłuszczu końskim

Instytut Inżynierii i Biotechnologii Żywności, Wydział Technologii Żywności,  
10-957 Olsztyn-Kortowo, bl. 31

Intensyfikacja produkcji żywności oprócz pożądaných efektów jakimi są zwiększenie ilości oraz poprawa ich jakości, wprowadza również w środowisko człowieka coraz większą liczbę substancji chemicznych, wśród których najliczniejszą grupę stanowią środki ochrony roślin, czyli pestycydy. Związki te znaleźć można we wszystkich produktach spożywczych, co przy braku selektywności ich działania stwarza zagrożenie dla zdrowia człowieka. Obok pestycydów drugą grupą związków obecnych w żywności są silnie toksyczne jony metali ciężkich, takich jak: rtęć, kadm, ołów i arsen. Spotyka się je w surowcach roślinnych i zwierzęcych produkowanych w uprzemysłowionych rejonach kraju, gdzie notuje się najwyższe zanieczyszczenie wód, pól i atmosfery. Skażenie środowiska toksycznymi związkami chemicznymi spowodowało konieczność określenia poziomu tych substancji we wszystkich produktach spożywczych (15). Ta ocena jest szczególnie niezbędna przy wprowadzaniu na rynek nowych surowców lub produktów. Jednym z nich jest tłuszcz koński, który większością własności fizykochemicznych nie ustępuje smalcowi, a pod względem zawartości biologicznie niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych przewyższa wymieniony tłuszcz. Przeprowadzone badania końskich tkanek tłuszczowych oraz topionego tłuszczu końskiego wykazały jego wysoką jakość, dobrą trwałość oraz możliwość wykorzystania jako tłuszcz konsumpcyjny. Jednak rozpatrując przydatność tłuszczu, który nie jest jeszcze artykułem spożywczym należy również określić poziom zawartych w nim substancji obcych, zwłaszcza toksycznych, do których należą przede wszystkim chloroorganiczne pestycydy i ich metabolity oraz metale ciężkie.

### Materiał i metody

Badaniami objęto tkanki grzywową i okołonerkową pozyskane z tusz koni I, II i III klasy. Z wychłodzonych półtuszy koni wycinano płyty tłuszczu grzywowego i okołonerkowego, przy czym tkanki pobrane z 5 tusz koni tej samej klasy składały się na jedną próbę.

Próby rozdrabniano mechanicznie na wilku z siatką 3 mm, a następnie prowadzono proces wytopu na łaźni wodnej w temp. 85°C przez 1 godz. Po oddzieleniu skwarek i odwodnieniu bezwodnym siarczanem sodowym klarowny tłuszcz koński przeznaczono do analiz. Z otrzymanych prób tłuszczu wyodrębniono chlorowane węglowodory metodą jednostopniową stosując celit 545 i stężony kwas siarkowy (11). Natomiast rozdział i ilościowe oznaczenie zawartości DDT,

DDD, DDE oraz izomerów  $\alpha$  i  $\gamma$  HCH przeprowadzono metodą chromatografii gazowej w następujących warunkach: chromatograf gazowy firmy PYE Unicam seria 104, detektor ECD, kolumna szklana o dług. 1,5 m i średnicy wewnętrznej 4 mm wypełniona nośnikiem Chromosorb W/A/W DMCS 80/100 mesch i fazą ciekłą — 5% DC-11. Temperatury: detektora 250°C, kolumny 195°C, odparowywacza 225°C. Rejestrator firmy Philips — przesuw taśmy 5 mm/min. Gaz nośny argon — przepływ 90 cm<sup>3</sup>/min. Identyfikację przeprowadzono przez porównanie czasów retencji pików badanych substancji i wzorcowych. Obliczenia ilościowe wykonano poprzez porównanie powierzchni pików badanych prób i ilościowego wzorca wprowadzonego na kolumnę po każdych trzech oznaczeniach. Powierzchnię pików obliczono przybliżoną metodą geometryczną mierząc wysokość i szerokość w połowie wysokości geodezyjnym nośnikiem szczegółów.

Zawartość metali oznaczono we wszystkich próbach według znormalizowanych metod. Poziom ołowiu analizowano wg PN/A-04011 (7), miedzi wg PN/A-04012, rtęci wg obowiązujących Przepisów PZH (4). Dla tych analiz stosowano mineralizację prób tłuszczu „na mokro”. Ilość żelaza oznaczono wg PN/A-04015 (10), cynku wg PN/A-04013 (9), arsenu wg PN/A-04010 (6) stosując dla tych analiz mineralizację prób wykonywaną „na sucho”. Ponadto w próbach tłuszczu pochodzących z tusz końskich I klasy wykonano równoległe oznaczenia ołowiu, cynku, żelaza, rtęci, miedzi i kadmu metodą spektrofotometrii atomowej absorpcyjnej wg metod opracowanych przez Brzozowską (3) i Ankiwicza (1). Analizy metodą ASA wykonała Pracownia Chemiczno-Toksykologiczna Zakładu Higieny Weterynaryjnej w Warszawie. Przedstawione wyniki podano w mg/kg, a obliczenia statystyczne wykonano według opisu podanego przez Bożyka i Rudzkiego (2).

### Wyniki i omówienie

W badanym końskim tłuszczu grzywowym i okołonerkowym stwierdzono obecność pestycydów chloroorganicznych z grupy HCH i DDT

Tab. 1. Zawartość węglowodorów chlorowanych (mg/kg) w okołonerkowym tłuszczu końskim

Klasy tusz	HCH	DDE	DDD	DDT	DDE+ +DDD+ +DDT
I $\bar{x}$	0,034	0,046	0,026	0,031	0,104
I s	0,0136	0,0145	0,0158	0,0211	0,0070
I V	0,4000	0,3152	0,6077	0,6806	0,0673
II $\bar{x}$	0,039	0,073	0,051	0,080	0,186
II s	0,0083	0,0285	0,0169	0,0329	0,0415
II V	0,2128	0,3800	0,3313	0,4112	0,2231
III $\bar{x}$	0,037	0,056	0,067	0,123	0,243
III s	0,0021	0,0216	0,0575	0,0758	0,1365
III V	0,0568	0,3857	0,9426	0,6163	0,5617

(tab. 1, 2). HCH czyli sześćchlorocykloheksan oznaczono jako sumę izomerów  $\alpha$  i  $\gamma$ . Przeciętna zawartość HCH w okołonerkowym tłuszczu końskim wynosiła od 0,034 mg/kg do 0,039 mg/kg, natomiast w tłuszczu grzywowym od 0,028 mg/kg do 0,036 mg/kg (tab. 1 i 2). Na podstawie otrzymanych wyników nie wykazano zależności ilości tego pestycydu od klasy tuszy końskiej, a także nie zauważono istotnego wpływu na tę ilość rodzaju tkanki tłuszczowej. Spośród związków DDT poza 1,1,1-trójchloro-2,2-bis/chlorofenylotanem oznaczono także DDD czyli 1,1-dwuchloro-2,2-bis/p-chlorofenylotan oraz DDE czyli 1,1-dwuchloro-2,2-bis/p-chlorofenyletylen. Suma DDT i jego metabolitów w końskim tłuszczu około-

nerkowym kształtowała się od 0,104 mg/kg w próbach z I klasy tusz do 0,186 mg/kg w próbach z II klasy tusz i 0,243 mg/kg w III klasy, zaś w tłuszczu grzywowym 0,192 mg/kg w I klasie tusz, 0,239 mg/kg w II klasie i 0,204 mg/kg w III klasie (tab. 1, 2). Uzyskane wyniki nie tylko nie przekraczają dopuszczalnej granicy dla tego typu związków, ale są niższe niż dane literaturowe, charakteryzujące zawartość DDT w tłuszczu zapasowym kilkuletnich koni tuczonych przed ubojem (13).

W ostatnich latach, w wyniku zakazu stosowania pestycydów chloroorganicznych, obserwuje się ich systematyczny spadek w produktach spożywczych. Zjawisko to dotyczy również końskich tkanek tłuszczowych. Opublikowane w 1972 r. badania wykazały, że zawartość pestycydów chloroorganicznych w okołonerkowym tłuszczu 10-letniej koni wynosi średnio 0,573 mg/kg, przy przeciętnej ilości czystego DDT 0,422 mg/kg (5). W porównaniu z tymi wynikami analizowany przez nas tłuszcz koński charakteryzuje się dwukrotnie niższym skażeniem.

Analiza zawartości niektórych metali w próbach z tkanki tłuszczowej grzywowej i okołonerkowej wykazała, że związki najbardziej toksyczne, tzn. rtęć i arsen występują w śladowych ilościach (tab. 3). Nieco wyższy był z kolei poziom związków ołowiu. Średnia zawartość tego metalu wynosiła 0,17 mg/kg w tkance tłuszczowej okołonerkowej i 0,14 mg/kg (tab. 3) w tkance grzywowej, przy czym pojedyncze próby z tkanki tłuszczowej okołonerkowej zawierały do 0,5 mg/kg związków ołowiu. Fakt

Tab. 2. Zawartość węglowodorów chlorowanych w grzywowym tłuszczu końskim w mg/kg otrzymanym z I, II i III klasy tusz

Klasy tusz	HCH	DDE	DDD	DDT	DDE+ +DDD+ +DDT
$\bar{x}$	0,035	0,075	0,030	0,069	0,122
I s	0,0069	0,0137	0,0320	0,0351	0,0485
V	0,1971	0,1827	1,0666	0,5087	0,2526
$\bar{x}$	0,028	0,063	0,058	0,118	0,239
II s	0,0088	0,0174	0,0394	0,0449	0,0910
V	0,3143	0,2762	0,6793	0,3805	0,3808
$\bar{x}$	0,036	0,057	0,064	0,083	0,204
III s	0,0053	0,0165	0,0352	0,0787	0,1130
V	0,1472	0,2895	0,5500	0,9482	0,5539

Tab. 3. Zawartość metali w okołonerkowym i grzywowym tłuszczu końskim (mg/kg) według PN

Klasy tuszy		Ołów	Rtęć	Cynk	Żelazo	Miedź	Arsen	
Tłuszcz okołonerkowy	I	$\bar{x}$	0,15	poniżej 0,02	0,52	0,35	poniżej 0,02	poniżej 0,02
		s	0,1136	—	0,2145	0,2578	—	—
		V	0,7573	—	0,4106	0,7366	—	—
	II	$\bar{x}$	0,18	poniżej 0,02	0,71	0,38	poniżej 0,02	poniżej 0,02
		s	0,1929	—	0,5329	0,0476	—	—
		V	0,3326	—	0,7506	0,1253	—	—
	III	$\bar{x}$	0,19	poniżej 0,02	0,25	0,35	poniżej 0,02	poniżej 0,02
		s	0,1638	—	0,0522	0,1363	—	—
		V	0,8621	—	0,2088	0,3894	—	—
Tłuszcz grzywowy	I	$\bar{x}$	0,16	poniżej 0,02	1,06	0,56	poniżej 0,02	poniżej 0,02
		s	0,3226	—	0,1799	0,1480	—	—
		V	0,0163	—	0,1697	0,2642	—	—
	II	$\bar{x}$	0,15	poniżej 0,02	1,05	0,59	poniżej 0,02	poniżej 0,02
		s	0,6437	—	0,2897	0,1151	—	—
		V	0,2913	—	0,2759	0,1951	—	—
	III	$\bar{x}$	0,11	poniżej 0,02	0,95	0,50	poniżej 0,02	poniżej 0,02
		s	0,1626	—	0,5418	0,1001	—	—
		V	1,4781	—	0,5703	0,2002	—	—

Tab. 4. Zawartość metali w okołonerkowym i grzywowym tłuszczu końskim (mg/kg) wg metody ASA

Rodzaj tłuszczu	Ołów	Rtęć	Cynk	Żelazo	Miedź	Kadm
Tłuszcz okołonerk.						
$\bar{x}$	0,172	0,006	1,6790	0,539	0,023	0,0031
s	0,2245	0,0035	0,4690	0,3172	0,1314	0,0022
V	1,3052	0,5830	0,2793	0,5885	5,7000	0,7097
Tłuszcz grzywowy						
$\bar{x}$	0	0,003	6,066	0,460	0,021	0,0048
s	—	0,0138	3,5195	0,4013	0,2557	0,0017
V	—	4,6000	0,5802	0,8724	12,176	0,3542

sporadycznego występowania wyższych ilości związków ołowiu wynika z przebywania niektórych zwierząt w środowisku silnie zanieczyszczonym. W licznych publikacjach stwierdza się, że stężenie ołowiu w powietrzu w pobliżu szlaków komunikacyjnych znacznie przekracza dopuszczalną wartość 0,01 mg/m<sup>3</sup>.

Określono ponadto poziom metali, takich jak: miedź, żelazo i cynk, które zalicza się do związków zmniejszających trwałość produktu tłuszczowego. Stwierdzono śladowe ilości miedzi (pon. 0,02 mg/kg), bardzo niską zawartość związków żelaza (do 0,59 mg/kg) oraz zawartość cynku do 1,06 mg/kg (tab. 3). Przeprowadzone analizy metodą ASA miały na celu określenie przede wszystkim poziomu kadmu, którego obecność stwierdza się coraz częściej w produktach spożywczych, w tym także w nerkach, wątrobie oraz w mięsie końskim. Średnia zawartość kadmu wynosiła 0,0048 mg/kg w tłuszczu grzywowym i 0,0031 mg/kg w tłuszczu okołonerkowym, a więc znacznie mniej niż przeciętny poziom tego metalu np. w mięsie i narządach wewnętrznych zwierząt rzeźnych. Metodą ASA oznaczono również poziom ołowiu, rtęci, miedzi, cynku i żelaza. W porównaniu z oznaczeniami wykonanymi metodami standardowymi nie zaobserwowano różnic, a nieznaczne różnice wystąpiły jedynie w oznaczeniu ilości cynku (tab. 3, 4).

Przedstawione wyniki badań wykazały niewielkie skażenie tłuszczu końskiego toksycznymi związkami. Dotyczy to przede wszystkim chloroorganicznych pestycydów, których kumulacja w tłuszczach zapasowych zwierząt jest powszechna. Pomimo dłuższego okresu życia koni (przeciętnie 10—15 lat) nie następuje większe gromadzenie się w ich tkankach tłuszczowych tego typu związków. Również w porównaniu z końmi w tym samym wieku, ale ubijanymi kilka lat wcześniej poziom pestycydów chloroorganicznych uległ znacznemu spadkowi. Podobne skażenie tłuszczu końskiego toksycznymi metalami nie budzi niepokoju. Jedynie zróżnicowana zawartość ołowiu sugeruje potrzebę zwrócenia uwagi na pochodzenie i warunki życia koni rzeźnych. Dotyczy to przede wszystkim koni z regionów przemysłowych, gdzie występuje znaczne zanieczyszczenie atmosfery, a skażenie toksycznymi metalami

mi obejmuje również inne zwierzęta rzeźne. Dlatego biorąc pod uwagę uzyskane wyniki poziomu niektórych najczęściej spotykanych w żywności substancji toksycznych można stwierdzić, że koński surowiec tłuszczowy spełnia wymogi higieniczne stawiane produktom przeznaczonym do konsumpcji w Polsce.

#### Piśmiennictwo

1. Ankiewicz T.: Post. Hig. 23, 23, 1969.
2. Bożyk Z., Rudzki W.: Zarys metod statystycznych stosowanych przy badaniu jakości produktów żywnościowych. PWL 1967.
3. Brzozowska B.: Roczniki PZH 30, 441, 1979.
4. Hordyńska S., Legatowa B., Piekacz H.: Metody oznaczania metali w środkach spożywczych. Wyd. Metod. PZH. Przepisy Wewnętrzne 1975.
5. Kosmala K.: Medycyna Wet. 28, 684, 1972.
6. PN/A-04010: Artykuły żywnościowe. Oznaczanie zawartości arsenu.
7. PN/A-04011: Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości ołowiu.
8. PN/A-04012: Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości miedzi.
9. PN/A-04013: Artykuły żywnościowe. Oznaczanie zawartości cynku.
10. PN/A-04015: Artykuły żywnościowe. Oznaczanie zawartości żelaza.
11. Smoczyński S., Jaworski J.: Technologia Żywności, Olsztyn 3, 101, 1974.
12. Szprengier T.: Medycyna Wet. 27, 82, 1971.
13. Tomczyński R., Smoczyński S., Markiewicz K.: Chlorowane węglowodory w tłuszczu młodych koni tuczonych (maszynopis).
14. Willoughby R. A., Brown G.: Can. vet J. 12, 165, 1971.
15. Zanieczyszczenia techniczne związkami metali ciężkich Poz. 73. Załącznik do Zarządzenia M.Z. i O.S. z dnia 4.06.1971 Dziennik Urzędowy M.Z. i O.S. z dnia 15.08.1981 r.

Adres autora: doc. dr hab. Władysław Korzeniowski, Instytut Inżynierii i Biotechnologii Żywności AR-T, 10-957 Olsztyn-Kortowo bl. 31.

Коженёвский В., Квятковская А., Янковская Б. — Содержание хлороорганических пестицидов и металлов в лошадином жире

В работе определили уровень хлороорганических пестицидов: DDT и его метаболитов, а также HCH ( $\alpha + \gamma$ ), а также металлов, таких как: ртуть, свинец, мышьяк, кадмий, железо, цинк и медь в жире гривы и окопечном лошади, происходящим из туш различного класса.

Анализ содержания металлов выполнили по Польским нормам, а также в пробах жира из I класса туш методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Проведенные исследования показали низкий уровень содержания пестицидов и металлов нежелезные допустимые в нашей стране величины, обязательные для жиров. Показали отсутствие зависимости количества этих соединений от вида ткани и от качества туш. Полученные результаты позволяют принять, что лошадиный жир из гривы и окопечный удовлетворяют требованиям относительно состояния здоровья, предъявляемые в Польше пищевым продуктам.

Korzeniowski W., Kwiatkowska A., Jankowska B. —  
**The content of chloroorganic pesticides and metals  
 in horse fat**

There was determined the level of chloroorganic pesticides, i.e. DDT and its metabolites, and also HCH ( $\alpha + \gamma$ ), and Hg, Pb, As, Ca, Fe, Zn, and Cu in the mane and perikidney horse fat stemmed from the different carcass grades. The analysis of the me-

tal content was performed according to the Polish Standard, and in fat of the first grade carcasses by spectrophotometry (ASA). There was found several times lower content of pesticides and most metals than those considered as admissible. There was not any relationship between the concentration of the compounds and the kind of the tissue, and the quality of carcasses. The findings indicate that mane fat and perikidney fat may be used for consumption.

## PATOLOGIA I TERAPIA

JERZY WIŚNIEWSKI, ANNA KŁOSSOWSKA

### Leczenie mastitis u krów w okresie laktacji preparatami Cefacetril, Kefa—Mastin i Spektro—Mastin

Zakład Higieny Zwierząt Instytutu Weterynarii w Puławach, Oddział w Bydgoszczy,  
 ul. Powstańców Wlkp. 10, 85-090 Bydgoszcz

Brak w ostatnich latach na rynku krajowym dostatecznej ilości skutecznych leków przeciw *mastitis*, skłonił autorów do zbadania najnowszych specyfików produkowanych przez firmy zagraniczne\*). Badaniami porównawczymi nie objęto polskiego preparatu Syntarpen (Polfa), gdyż zawiera on kloksacylinę, antybiotyk mało skuteczny, jak to wynika z badań własnych (1). Wymienione specyfiki oparte są na antybiotykach, którym według wyników najnowszych badań przypisuje się szczególnie korzystne właściwości. Są to:

a) cefacetryl i cefaleksyna, antybiotyki pół-syntetyczne z grupy cefalosporyn, zaliczane do antybiotyków beta-laktamowych; działają one wybiórczo tylko na komórki bakteryjne, nie uszkadzając komórek organizmu gospodarza. Wynika to z selektywnej toksyczności tych związków dla komórki drobnoustroju, w której antybiotyki te hamują biosyntezę ściany komórkowej, a więc uszkadzają element nie występujący w komórce gospodarza. Ta grupa antybiotyków wykazuje szerokie spektrum działania na drobnoustroje Gram-dodatnie i Gram-ujemne. Jak wszystkie antybiotyki beta-laktamowe, charakteryzujące się bardzo małą toksycznością, należą do najcenniejszych leków antybiotycznych.

b) streptomycyna i neomycyna, antybiotyki aminoglikozydowe, również o szerokim zakresie działania, działają bakteriobójczo. Mechanizm działania polega na interferencji z syntezą białka. Szczególnie skutecznie działają na bakterie Gram-ujemne, takie jak *E. coli*, *Klebsiella* sp., i także na Gram-dodatnie jak *S. aureus*,

c) chlorotetracyklina, z grupy tetracyklin, należy także do antybiotyków o szerokim za-

kresie działania i małej toksyczności. W małych stężeniach działają one bakteriostatycznie, w dużych bakteriobójczo. Mechanizm ich działania polega na hamowaniu biosyntezy białek,

d) troleandomycyna, pochodna oleandomycyny — antybiotyku z grupy makrolidowych, posiada wprawdzie węższy zakres działania, ale jej stosowanie wskazane jest szczególnie w zakażeniach gronkowcowych.

Skojarzone odpowiednio antybiotyki, zawieszane w nośniku pozwalającym na utrzymanie aktywności na odpowiednim poziomie i w odpowiednio długim czasie, w gruczole mlecznym, w jego stadium sekrecyjnym, rokując szybkie wyleczenie.

Dopóki przemysł krajowy nie zaspokoi potrzeb na właściwe (pod względem składu i opakowania) leki dowymieniowe, dopóty zagadnienie importu lub zakupu licencji będzie aktualne i gospodarczo uzasadnione. Obecny (1982—1983 r.) regres w produkcji mleka, wywołany zmniejszaniem się pogłowia krów, tym bardziej narzuca konieczność ochrony zdrowia u krów pozostałych. Celem badań było określenie skuteczności leczniczej preparatów wymienionych w tytule.

#### Materiał i metody

Stosowano następujące preparaty:

Cefacetril ad us. vet. (Ciba-Geigy, Szwajcaria) — nazwa handlowa „Vetimast” — zawierający w tubostrzykawce dawkę 250 mg soli sodowej cefacetrylu, zawieszony w kwasach stearynowych i oleju arachidowym,

Kefa—Mastin ad us. vet. (Orion Pharmaceutica, Finlandia) zawierający w tubostrzykawce: 500 mg cefaleksyny i 500 mg dwuhydrostreptomycyny, zawieszony w uwodornionym oleju sojowym i arachidowym,

Spektro—Mastin ad us. vet. (Orion Pharmaceutica, Finlandia), zawierający w tubostrzykawce: 200 mg troleandomycyny, 209 mg chlorotetracykliny, 100 mg

\*) Leki udostępnione były przez producentów (Ciba-Geigy i Orion Pharmaceutica) w ilości wykorzystanej w badaniach.