

Janusz F. POMIANOWSKI, Jolanta WIECZOREK, Waław MOZOLEWSKI

e-mail: pomian@uwm.edu.pl

Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

## Ocena pozostałości związków chloroorganicznych w różnych produktach tłuszczowych

### Wstęp

Wśród wielu różnorodnych pestycydów stosowanych przez kilkadziesiąt lat jako środki ochrony roślin oraz środki do zwalczania szereg pasażerów zwierząt, przeważały chlorowane węglowodory. Stosowanie tych środków praktycznie przez rolnictwo na całym świecie [1] wprowadziło do środowiska znaczne ilości szkodliwych substancji [2]. Obecnie związki te, z powodu kumulacji w środowisku przyrodniczym zostały wycofane z obrotu w większości państw świata. Pomimo zaprzestania ich stosowania, zarówno HCH jak i DDT a także szereg produktów ich rozpadu stwierdza się nadal w glebie, wodzie, tkankach roślin i zwierząt zarówno domowych jak i dzikich, a w następstwie także w żywności [2–6]. Ze względu na wykazywanie przez insektycydy właściwości lipofilnych szczególnie istotne wydaje się występowanie tych związków w tłuszczu [2].

Heksachlorocykloheksan (HCH) był w Polsce powszechnie stosowany do końca lat 60. XX wieku do zwalczania szkodników roślin i pasażerów zwierząt. Na rynku występował jako *Lindosep* płynny i pylisty, a dodatkowo był również bardzo szeroko znany i stosowany jego izomer gamma (*Lindan*) [7].

Do połowy lat 70. ubiegłego wieku stosowany był w Polsce również DDT, ulegający bardzo wolnym przemianom (degradacji) w środowisku. W organizmie zwierzęcym ulega on biotransformacji, w wyniku której powstaje DDE – główny metabolit przemian DDT. Innym metabolitem powstającym z DDT dzięki pracy bakterii glebowych jest DDD [7].

Wymienione powyżej związki chloroorganiczne dzięki swej wysokiej trwałości i możliwościom kumulacji w tkankach stanowią duże zagrożenie dla organizmów stojących na końcu łańcucha troficznego, w tym również dla człowieka.

Tłuszcze, obok białek i węglowodanów należą do głównych składników pożywienia człowieka. Stanowią one zapasowe i skoncentrowane źródło energii, są składnikami błon komórkowych, ale również stanowią materiał do syntezy niektórych biologicznie czynnych substancji [8]. Według *Ziemiańskiego* [9] termin tłuszcz obejmuje zarówno grupę produktów spożywczych, jak i składników pokarmowych. Produkty spożywcze nazywane tłuszczami jak np. masło, smalec, margaryna czy olej roślinny, noszą również nazwę tłuszczów widocznych (wydzielonych lub dodanych). Z kolei tłuszcze będące naturalnymi składnikami różnych produktów spożywczych: mleka, mięsa czy ryb nazywane są tłuszczami niewidocznymi lub niewidzialnymi. W towaroznawstwie produkty spożywcze, których ilościowo głównym składnikiem są tłuszcze określa się terminem tłuszcze jadalne [10].

Tłuszcze odgrywają znaczącą rolę zarówno w żywieniu człowieka jak i technologii gastronomicznej. Przy ich odpowiednim dodatku można wyprodukować wyroby o określonej wartości kalorycznej. Prócz tego tłuszcze są nośnikami większości aromatycznych i barwnych substancji w produktach spożywczych.

Celem niniejszej pracy jest ocena pozostałości związków chloroorganicznych w różnych żywnościowych produktach tłuszczowych.

### Materiał i metody badań

Materiał badawczy niniejszej pracy stanowiły różne rodzaje produktów tłuszczowych pozyskane w sieci handlu detalicznego miasta Olsztyna. Do badań wybrano produkty – tłuszcze reprezentujące dwie różne

grupy towarowe: tłuszcze pochodzenia zwierzęcego (smalec i masło) oraz tłuszcze roślinne (olej i margaryna). W badaniach wykorzystano produkty popularnych marek.

We wszystkich produktach tłuszczowych oznaczano zawartość insektycydów chloroorganicznych, takich jak:  $\gamma$ -HCH, DDT oraz jego metabolity: DDE, DDD.

Do badań użyto po 5 próbek z każdego rodzaju produktu.

Związki chloroorganiczne oznaczano bezpośrednio w tłuszczu. Badane związki wyodrębniano z próbek badanego tłuszczu za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym metodą opisaną przez *Amarowicza* i wsp. [11].

Jakościowe oraz ilościowe oznaczenie  $\gamma$ -HCH oraz DDT a także jego metabolitów DDE i DDD przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej. Zastosowano w tym celu chromatograf gazowy PU 4600 z detektorem wychwyty elektronów – ECD. Rozdział prowadzono w kolumnie szklanej o długości 2,1 m oraz średnicy wewnętrznej 4 mm. Nośnikiem był *Supelcoport* 100/120. Faza ciekła: 1,5% SP – 2250 + 1,95% SP – 2401. Temperatura detektora wynosiła 250°C, injektora – 225°C, a kolumny – 195°C. Natężenie przepływu gazu nośnego (argon) wynosiło 60 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>.

Identyfikację poszczególnych związków przeprowadzono za pomocą porównania czasów retencji odpowiednich wzorców oraz badanych próbek.

### Omówienie i dyskusja wyników

W tab. 1 zestawiono wyniki oznaczania insektycydów chloroorganicznych w różnych produktach tłuszczowych pozyskanych z detalicznego rynku olsztyńskiego.

Po analizie uzyskanych wyników badań nie stwierdzono jednoznacznego wpływu pochodzenia tłuszczu zarówno na rodzaj jak i ilość pozostałości badanych związków.

Nie wszystkie rodzaje badanych produktów tłuszczowych charakteryzowały się obecnością wszystkich oznaczanych związków: DDT, DDE, DDD oraz  $\gamma$ -HCH. Jedynym z takich produktów, który nie zawierał DDD ani DDT okazało się masło.

Porównując pozostałe produkty tłuszczowe (smalec, olej roślinny, oraz margarynę) pod względem zawartości DDD jako metabolitu DDT zaobserwowano, że margaryna zawiera najwięcej DDD (0,00363 mg/kg tłuszczu). Wartość ta jest wielokrotnie wyższa od ilości DDD oznaczonej w oleju roślinnym, który cechował się z kolei najniższą zawartością tego składnika (0,00001 mg/kg tłuszczu). Tak wysoka ilość DDD w margarynie może być wynikiem zastosowania do jej produkcji jako surowca innego niż tłuszcz roślinny rodzaju tłuszczu np. tłuszczu zwierzęcego, czy rybiego o zwiększonej ilości tego składnika [12].

Kolejnym analizowanym w pracy składnikiem jest DDT. Wśród badanych rodzajów produktów tłuszczowych jego największe ilości oznaczono w tłuszczu zwierzęcym – w smalcu (0,00210 mg/kg tłuszczu), zaś najmniejsze (poza masłem) w oleju roślinnym (0,00003 mg/kg tłuszczu).

Łączne zawartości DDT (suma DDT + DDE + DDD) okazały się również dość zróżnicowane. Łącznie najwięcej powyżej przedstawionych składników zawiera smalec (0,01089 mg/kg tłuszczu), nieco mniej margaryna (0,01006 mg/kg tłuszczu) i następnie masło (0,00950 mg/kg tłuszczu). Warto tu zauważyć, że w tym ostatnim produkcie cała

ilość  $\Sigma$  DDT jest reprezentowana przez jedyny składnik – DDE. Najmniejszą łączną zawartością tych substancji charakteryzował się olej roślinny (0,00113 mg/kg tłuszczu). Również w tym przypadku ilość ta w znacznej mierze reprezentowana była przez DDE. Obydwa te przypadki wskazują jednoznacznie na fakt, że głównym metabolitem DDT pozostaje DDE, na który to fakt wskazuje również literatura [7]. Dzięki temu można również sądzić, że do środowiska nie trafiają nowe porcje DDT.

Tab. 1. Insektycydy chloroorganiczne w różnych produktach tłuszczowych, [mg/kg tłuszczu]

Insektycydy	Parametr	Masło	Smalec	Olej	Margaryna
$\gamma$ -HCH	$\bar{x}$	0,00001	0,00024	0,00067	0,00462
	SD	0,00000	0,00001	0,00002	0,00029
	V [%]	0,00	4,17	2,99	6,25
	min	0,00001	0,00023	0,00065	0,00428
	max	0,00001	0,00025	0,00067	0,00480
DDE	$\bar{x}$	0,00950	0,00670	0,00109	0,00633
	SD	0,00011	0,00012	0,00004	0,00127
	V [%]	1,11	1,78	3,67	2,05
	min	0,00940	0,00656	0,00105	0,00607
	max	0,00961	0,00678	0,00113	0,00633
DDD	$\bar{x}$	0,00000	0,00210	0,00001	0,00363
	SD	0,00000	0,00014	0,00000	0,00976
	V [%]	0,00	6,44	0,00	1,75
	min	0,00000	0,00656	0,00001	0,00355
	max	0,00000	0,00678	0,00001	0,00366
DDT	$\bar{x}$	0,00000	0,00210	0,00003	0,00023
	SD	0,00000	0,00002	0,00001	0,00002
	V [%]	0,00	0,89	21,65	9,18
	min	0,00000	0,00208	0,00002	0,00021
	max	0,00000	0,00212	0,00003	0,00025
$\Sigma$ DDT	$\bar{x}$	0,00950	0,01089	0,00113	0,01006
	SD	0,00011	0,00004	0,00004	0,00014
	V [%]	1,11	0,34	3,58	1,35
	min	0,00940	0,001086	0,00002	0,00997
	max	0,00961	0,001093	0,00003	0,01021

Wszystkie badane produkty tłuszczowe zawierały  $\gamma$ -HCH, w ilościach dość zróżnicowanych. Największe ilości tego składnika zawierała margaryna (0,00462 mg/kg tłuszczu) a najmniej masło (0,00001 mg/kg tłuszczu).

Odnosząc uzyskane w niniejszej pracy wyniki do danych literaturowych *Cozela* i *Obiedzińskiego* [13] dotyczących olejów roślinnych będących w obrocie handlowym w Polsce w latach ubiegłych można zauważyć, że aktualnie insektycydy chloroorganiczne w podobnych produktach występują w zdecydowanych mniejszych ilościach. Podobnie można to stwierdzić porównując wyniki badań niniejszej pracy z danymi prezentowanymi przez *Mazur* i wsp. [14]. Dodatkowo warto podkreślić, iż w żadnym z ocenianych produktów zawartości badanych substancji nie przekraczają najwyższych dopuszczalnych pozostałości (NDP) pestycydów w żywności, co jest regulowane aktem prawnym – *Rozporządzeniem Ministra Zdrowia* z dnia 14 czerwca 2005 [15].

## Wnioski

1. Nie wykazano jednoznacznego wpływu pochodzenia tłuszczu zarówno na rodzaj jak i ilość pozostałości badanych związków.
2. Żywnościowe produkty tłuszczowe w dalszym ciągu zawierają szkodliwe insektycydy chloroorganiczne, jednakże ich ilości nie przekraczają wartości określonych prawem.
3. Zmienia się struktura związków z grupy DDT, zwiększa się udział DDE, co może świadczyć o braku wpływu nowych porcji chlorowanych węglowodorów do środowiska.
4. Zawartość związków chloroorganicznych w produktach tłuszczowych sukcesywnie maleje.

## LITERATURA

- [1] *E. Czaplicki, B. Podgórska, S. Stobiecki*: Ochr. Rośl. 42, 3 (1998).
- [2] *J. Falandysz*: Roczn. PZH 47, 41 (1996).
- [3] *W. Michna*: Raport z badań monitorowych nad jakością gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych w 1997 roku. Wyd. MRGZ i PIO., Warszawa 1998.
- [4] *A. Niewiadowska, S. Semeniuk, J. Żmudzki*: Med. Wet. 64, 1221 (2008).
- [5] *J. F. Pomianowski, M. S. Kubiak*: Biul. Nauk. UWM, nr 30 (2009).
- [6] *W. Seńczuk*: Toksykologia współczesna.; PZWL, Warszawa. 2006.
- [7] *A. Spodniewska, K. Romaniuk*: Med. Wet. 63, nr 2, 247 (2007).
- [8] *T. Drapała*: Chemia organiczna, PWN Warszawa 1986.
- [9] *Ziemiański, J. Budzyńska-Topolewska*: Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe. PWN Warszawa 1991.
- [10] *A. Lempke*: Towaroznawstwo. Produkty spożywcze. PWE Warszawa 1985
- [11] *R. Amarowicz, S. Smoczyński, Z. Borejszo*: Roczn. PZH. 37, 542 (1986).
- [12] *A. Żbikowska, K. Krygier*: Technologia i analiza margaryny w: *M. Mitek, M. Słowiński*: Wybrane zagadnienia z technologii żywności Wyd. SGGW Warszawa 2006.
- [13] *A. Cozel, M., W. Obiedziński*: Tłuszcze roślinne, 35, 71 (2000).
- [14] *H. Mazur, J. Zadzińska, J. Kłosińska*: Roczn. PZH., 38, 368 (1987).
- [15] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 14 czerwca 2005 r., zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni. Dz. U. nr 108 z dnia 20.06.2005 r.