

Pri tome treba voditi računa da se pravilno reši pitanje cena i premije mleka i omogući jednostavniji mehanizam njihove primene, kako bi sprovođenje diferencijalne cene mleka, u zavisnosti od boniteta pozitivno delovale na količine i kvalitet.

Potrebno je zakonskim regulativima usloviti minimalne higijenske uslove u proizvodnji mleka za tržište, koji bi tretirali smeštaj muzne stoke, osoblje, posuđe i rukovanje s mlekom do isporuke.*

Predloge o potrebi standardizacije kontrolnih metoda kod analize mleka i mlečnih proizvoda treba hitno realizovati, vodeći računa o ovlašćivanju institucija za vršenje ovih kontrola i njihovih kompetencija. U okviru toga treba sagledati i profil kontrolno-savetodavnih službi u mlekarstvu.

Teška iskustva ukazuju na potrebu da propisi uslove atestiranja opreme za obradu mleka na mestu proizvodnje, kako bi se makar i s ogromnim zakašnjenjem stalo na put daljoj stihiji.

Kako su propisi samo jedna od mera za povećanje količina i poboljšanje kvaliteta sirovog mleka, to dalji razvoj proizvodnje i prerade mleka zahteva sinhronizovano dejstvo svih činioaca, koji svaki na svoj način deluju na ovu materiju.

* Prethodni radovi M. Markeša

NEPOŽELJNI ADITIVI U MLIJEKU*

Marjan MILOHNOJA

Veterinarski oddelek Biotehniške fakultete, Ljubljana

Slučajni ili nenamjerni aditivi nemaju nikakove funkcije u živežnoj namirnici ali postanu njezin dio već prilikom obrade ili kasnije u fazi proizvodnje ili prometa. U ovom referatu osvrnuo bih se na nepoželjne aditive koje dandanas nalazimo u mlijeku, a to su antibiotici, sulfonamidi, sredstva za čišćenje i dezinfekciju te pesticidi.

Prof. Bach održao je na prošlogodišnjem seminaru iscrpan referat o reziduima antibiotika u mlijeku pa bi moja izlaganja o tom problemu bila samo jedna dopuna.

Antibiotici se upotrebljavaju u veterinarskoj praksi kod terapije zaraznih bolesti i mastitisa muznih krava gotovo 20 godina. Po nekim ocjenama u ove svrhe utroši se godišnje oko 75 tona različitih antibiotika.

Antibiotici se izlučuju u mlijeko prije svega poslije intramamarnih primjena, ali i poslije parenteralne (tj. intravenozne i intramuskularne). Ali antibiotici se mogu izlučivati u mlijeko i u slučaju da životinja — omaškom — s krmivom prima antibiotike. Tako je pokusima ustanovljeno, da se kod primanja 300 mg aureomicina kod jednog krmnog obroka već pokazuju u mlijeku rezidua, koja poslije 24 sata iščeznu. Kod primanja 3500 mg teramicina u jednom krmnom obroku također se pojave dokazljive količine u mlijeku.

Do najobimnijeg izlučivanja antibiotika u mlijeku dođe kod aplikacija lijekova u svrhu terapije mastitisa. U vezi s tim dajem pregled preparata koji se dandanas kod nas upotrebljavaju u tu svrhu:

* Predavanje održano na IX Seminaru za mljekarsku industriju 10—12. februara 1971, Tehnološki fakultet, Zagreb.

1. **Procain Penicillin Streptomycin mast** (»Pliva«) — sadrži penicillin i dihidrostreptomycin (u obliku masti);
2. **Supracombin Galtsalbe** (»Werrft-Chemie«) — procain penicillin G i dihidrostreptomycin sulfat (mast);
3. **Eumastol PS** (»Byk-Gulden«) — prokain-penicillin G i dihidrostreptomycin-sulfat (mast);
4. **Mastalone** (»Pfizer«) — oksitetraciklin hidroklorid, oleandomicin fosfat i neomicin (mast);
5. **Aureomycin chlortetraciklin mastitis suspension** (»Cyanamid«) -chlortetraciklin (mast);
6. **Terramycin** (»Pfizer«) — teramicin hidroklorid (mast);
7. **Geomycin** (»Pliva«) — oksitetraciklinhidroklorid (otopina);
8. **Bancovet** (»Biochemie Gesellschaft m.b.H.«) — bacitracin i neomicinsulfat (otopina);
9. **Cortison-masticetina** (»Carlo Erba«) — kloramfenikol (mast);
10. **Mastiphen** (»Pliva«) — kloramfenikol i sulfonamid (suspenzija);
11. **Chliroseringue** (Institute de serotherapie de Toulouse) kloramfenikol (mast);
12. **Suanovil** (»Société Parisienne d'Expansion Chimique«) — spiramicin (injekcije);
13. **Neomycin sulfat 325** (»Pfizer«) — neomicin sulfat (otopina);
14. **Targot suspension** (»Lederle-Cyanamid GMBH«) — aureomicin, neomicin-sulfat i dihidrostreptomycinsulfat (suspenzija);
15. **Erytromicin** (»Pliva«) — propionat laurilsulfat (mast).

Prema tome možemo u mlijeku očekivati slijedeće antibiotike: peniciline, od aminoglikozida streptomycin, dihidrostreptomycin i neomicin, od makrolida eritromicin, oleandomicin i spiramicin, od polipeptida bacitracin, od tetraciklina tetraciklin, klortetraciklin i oksitetraciklin i od drugih antibiotika kloramfenikol.

U pogledu štetnog djelovanja po zdravlje ljudi dokazano je, da penicilini kod ljudi prouzrokuju alergične reakcije, a s druge strane je poznato, da su neki ljudi dobili alergični dermatitis poslije uživanja mlijeka koje je sadržavalo penicilin. Aminoglikozidi slabo se resorbiraju i zbog toga ne dolazi do rezidua u tkivima. Međutim, ako su aplicirani parenteralno mogu ostati u organizmu duže vremena; npr. rezidua streptomicina mogu se izlučivati čak i mjesec dana. Za streptomycin i neomicin je poznato da mogu prouzrokovati alergične reakcije na koži, a osim toga mnogi patogeni gramnegativni mikroorganizmi razvijaju rezistenciju prema streptomycinu.

Makrolidi su relativno slabo toksični; do sada nije poznato, da bi prouzrokovali alergične reakcije, ali neki grampozitivni mikroorganizmi mogu razviti izvjesnu rezistenciju. Od polipeptida se bacitracin absorbira te izlučuje urinom ali u manjoj mjeri i preko mlijeka. Prouzrokuje alergične reakcije na koži i nekoji grampozitivni mikroorganizmi razvijaju rezistenciju prema bacitracinu. Polimiksin B se ne resorbira preko gastrointestinalnog trakta; u tragovima ga možemo naći u mlijeku još 72 sata poslije aplikacije. Izgleda da Salmonella typhi i neki drugi gramnegativni mikroorganizmi mogu razviti rezistenciju prema polimiksinu B.

Od tetraciklina može klortetraciklin prouzrokovati fotoalergiju ili fototoksičnost — ali to je bilo opaženo jedino kod ljudi koji su primali antibiotik u terapijskim ili profilaktičnim dozama. Izgleda da prema tetraciklinima stvaraju i izvjesnu rezistentnost Enterobacteriaceae. Kloramfenikol je zapravo najtoksičniji antibiotik; prouzrokuje granulocitopeniju, aplastičnu anemiju, lezije jetre, optički neuritis i dr. U liječenju mastitisa se također upotrebljava i novobiocin. Novobiocin prouzrokuje izvjesne toksične pojave, koji se ukazuju u obliku gastrointestinalnih smetnji, jetrenih disfunkcija i žute diskoloracije kože; osim toga prouzrokuje i alergične reakcije. Sulfonamidi se izlučuju najmanje 72 h poslije intramamarnih aplikacija — neki preparati i do 7 dana.

WHO predlaže kao dopusna rezidua u mlijeku:

za penicilin	0 — 0,006 ppm
streptomycin i dihidrostreptomycin	0 — 0,2 ppm
neomicin	0 — 0,15 ppm
eritromicin	0 — 0,04 ppm
oleandomicin	0 — 0,15 ppm
bacitracin	0 — 1,2 IE/ml
polimiksin B	0 — 2 IE/ml
tetraciklin i oksitetraciklin	0 — 0,1 ppm
klortetraciklin	0 — 0,02 ppm
kloranfenikol	0
novobiocin	0 — 0,15 ppm

Pomenuta dopusna rezidua za mlijeko su količine koje se uglavnom ne mogu dokazati rutinskim analitičkim postupcima.

Kakova je situacija u pogledu kontaminacija mlijeka antibioticima kod nas? Zadnjih godina energičnim mjerama organa veterinarske inspekcije i povremenim ispitivanjima uzoraka mlijeka na antibiotike, broj pozitivnih uzoraka smanjio se na manje od 1% od pretraženih, a kod pozitivnih uzoraka manja je količina antibiotika prisutna nego prošlih godina (kod penicilina obično manje od 0,1 IE/ml).

Mlijeko, koje sadrži antibiotike i sulfonamide i u najmanjim količinama, smatra se na osnovu tač. 2 čl. 10 Osnovnog zakona o zdravstvenom nadzoru nad živežnim namirnicama štetnim po zdravlje ljudi.

Suvremena higijenska proizvodnja mlijeka zahtijeva stalno čišćenje, sanitizaciju i dezinfekciju pribora, uređaja i prostorija u pogonima za obradu i preradu mlijeka. Za čišćenje i dezinfekciju upotrebljavaju se u svijetu sredstva koja sadržavaju klor (Anti-Germ/MH, Calgonit combi, Dosyl spezial tekući, Neomoscan M, P3 asepto, Z 4 Desofix i dr.), nadalje kvarterne amonijeve spojeve (Calgonit D, Dosylan, Dosyl combi, P3 steril i dr.) amfolitne sapune (Tego 51) i još neke druge spojeve (na bazi kiseline: Anti-Germ/AZ, Calgonit S, Niro-Klar; koloidalnog srebra: Argentoks; H₂O₂: Perhydrol).

Kod nas se za čišćenje i dezinfekciju u proizvodnji mlijeka upotrebljavaju preparati: dezinficiens i detergent IOSAN (fosforna kiselina i kompleks joda s detergentima), baktericid i fungicid OMNISAN (alkil-dimetil-benzilamonijev klorid), baktericid i fungicid HALAMID (navrijev tosilkloramid), antiseptik i detergent CETAVLON (alkil-trimetil-amonijev bromid), dezinficiens TEGO 51 (dodecil-di aminoetil-glicin), dezinficiens i detergent METAKA (kondenzirani fosfati sa sulfoniranim ugljikovodicima i kloraminom), dezinficiens i detergent Bis 9, 13, 14 i 16 i dr.

Pomenuta sredstva su u tragovima prisutna u mlijeku, pa prema tome i u konzumnom mlijeku, što znači, da postoji mogućnost, da ih konzument stalno prima.

Sredstva, koja sadržavaju hipoklorite i kloramine, djeluju bakteriocidno s aktivnim klorom; u prisutnosti mlijeka brzo se rastvaraju — tvore neaktivne ione, i zbog toga nisu opasni po zdravlje ljudi. Kvarterne amonijeve baze veoma su djelotvorna kationska površinski aktivna dezinfekcijska sredstva i dosta stabilna u mlijeku. Kod pravilne upotrebe ne postoji neka neposredna opasnost trovanja; na sluznice ne djeluju kvarterne amonijeve baze iritirajuće. Ali resorbirane pod posebnim okolnostima su nastupila trovanja, s kliničkom slikom paralize. Amfolitni sapuni pokazuju osim bakteriocidnog djelovanja i visoku sposobnost pranja s tvorbom pjene. Izgleda da je detoksikacijska sposobnost organizma poslije peroralnog unosa amfolitskih sapuna ograničena. Zbog toga se na osnovu ispitivanja toksičnosti tih sredstava na štakorima ne isključuje mogućnost kumulativnog djelovanja.

Neka systemska ispitivanja o vrsti i količini sredstava za čišćenje i dezinfekciju u mlijeku proizvedenom kod nas nisu mi poznata. Posljednjih godina u našem laboratoriju u svemu smo 2 puta ustanovili, da je bio dezinficiens prisutan u »većim« količinama. Pokusima je ustanovljeno, da dodatak od 0,3% sode, 0,5% aktivnog klora, 0,02% kvarternih amonijevih spojeva ili 0,02% formalina mlijeku ne produžuje čas redukcije. Praktički uzeto ove, a pogotovo veće količine tih sredstava ne mogu se pojaviti u mlijeku ni kod nesavjesne manipulacije sredstvima za čišćenje i dezinfekciju kod proizvođača mlijeka na terenu.

Ali uzevši u obzir starterske kulture, već nivo 0,00001% — 0,00005% kvarternih amonijevih spojeva kazuje izvjesnu bakteriostatsku akciju u mlijeku za sir i maslac. Takove količine sredstava za čišćenje i dezinfekciju mogu se već u mlijeku dokazati.

Na osnovu tač. 2. čl. 10 Osnovnog zakona o zdravstvenom nadzoru nad životnim namirnicama se mlijeko, koje sadržava i najmanje količine sredstava za čišćenje, sanitizaciju i dezinfekciju smatra kao štetno po zdravlje ljudi; ono zaista i može sadržati otrovne sastojke i strane materijale, koji se ne mogu ni na koji način odstraniti. Zbog toga je važno naglasiti, da se moraju proizvođači na farmama, kao i u privatnom sektoru tačno pridržavati uputa u pogledu postupka čišćenja i dezinfekcije, a pogotovo u pogledu izdašnog ispiranja vodom poslije njihove aplikacije, nećemo li da mlijeko sadržava pomenuta sredstva.

Za integralni sastavni dio intenzivne poljoprivredne i stočarske proizvodnje moramo smatrati i aplikaciju pesticida. Pesticidi se upotrebljavaju neposredno u staji u svrhu suzbijanja štetnih insekata (u obliku spray-a, praškova za posipanje ili trakova) ili se apliciraju neposredno na kravu muzaru (u obliku kupki osobito kod fascioleze, helmintiaze, hipodermatoze i dr.). Izvjesne količine pesticida prima muzara i s krmom, koja je bila tretirana pesticidima.

Među mnogobrojna sredstva za suzbijanje raznovrsnih štetočina ubrajamo klorirane ugljikovodike ili organske spojeve klora kao DDT, metoksiklor, toxafen, HCH, lindan, endrin, dieldrin i estre fosforne i karbaminske kiseline kao paration, fosfamidon, dipterex, TEPP, E 605 i dr.

Pesticidi iz skupine kloriranih ugljikovodika, koji su unijeti krmivom u organizam krave muzare, dolaze u crijevo i djelomično se izluče fecesom: dio odlazi preko portalnog sistema u jetra, a po limfi u systemsku cirkulaciju: iz

jetre se preko žuči djelomično vraća u crijevo, a metaboliti se izlučuju urinom. Cirkulacijom dospijevaju klorirani ugljikovodici u depo masnoga tkiva, u jetru i u mliječnu mast. Pesticidi iz skupine organofosornih spojeva i karbamata, unijeti krmom uglavnom metaboliziraju u tijelu muzare u spojeve, za koje se smatra, da su relativno netoksični i da se deponiraju u tkivima.

Nas prije svega zanima kako i pod kojim uvjetima dođe do izlučivanja pesticida mlijekom. Američki istraživači krmili su muzare s alfalfa koje je sadržavalo 0,08 ppm heptaklora i heptaklorepoksida; 17% tih pesticida izlučeno je mlijekom. Što se tiče pojedinih vrsta pesticida to je ustanovljeno, da se najviše izlučuje dieldrin, a onda slijede DDE, DDD, dilan, toksafen, stroban, metoksiklor, pertan, malation i Co-Ral. Kada su hranili muzare krmom, koja je bila kontaminirana karbarilom, dikaptonom i preparatom Bayer 22408, i to u većim »dozama« od običnih, nije se našlo nikakvih rezidua u mlijeku.

DDT i metaboliti stalni su problem u mlijeku a i u mliječnim proizvodima. Ustanovljeno je, da 2 do 3 mjeseca poslije »najjače« upotrebe DDT-a na poljskim kulturama dođe do povećanja DDT-a u mlijeku krava obližnjih farma. Ustanovljeno je također, da možemo očekivati, da će u mlijeku biti najmanje 0,05 ppm DDT-a ako dobiju muzare u krmu 0,5 do 5 ppm DDT-a. Za rezidua karbarila u mlijeku javljaju da ga poslije 12 sati u mlijeku imade samo 1 ppm, a poslije 60 sati 0,01 ppm; karbaril je vezan za nemasnu fazu mlijeka. Nakon dermalne aplikacije fentiona muzarama našlo se poslije 24 sata u mlijeku 1 ppm fentiona i njegovih oksidativnih metabolita, a poslije 2 tjedna samo još 0,2 ppm.

Iz svega toga možemo zaključiti, da predstavljaju neku trajniju mogućnost prisutnosti u mlijeku samo pesticidi iz skupine kloriranih ugljikovodika.

Što se tiče tehnološke obrade mlijeka to moramo napomenuti, da pasterezacija mlijeka ima jako malo učinka na redukciju količine rezidua DDT-a, lindana, endrina i dieldrina prisutnih u sirovom mlijeku. Jedino kod proizvodnje mlijeka u prahu opaženo je, da dolazi do izvjesnog smanjenja količine rezidua pesticida. Mliječne prerađevine dakle sadrže uglavnom iste količine rezidua kloriranih ugljikovodika koji su bili prisutni u sirovom mlijeku, oćenimo li to na količinu masti. Ukoliko pak dođe do veće koncentracije masti, dolazi i do porasta rezidua u dotičnim mliječnim prerađevinama.

U pogledu zdravstvene ocjene pesticida moramo kazati, da su pesticidi nervni otrovi i da su klorirani ugljikovodici relativno stabilni u prirodi, da se lako tope u mastima i deponiraju u masnom tkivu životinja i čovjeka. Sve pojave koje su vezane za kroničnu toksičnost, za teratogene i kancerogene osobine još su za danas neraščišćene. Zbog te potencijalne opasnosti pesticida po zdravlje ljudi bio je izdat pravilnik o minimalnim količinama pesticida, koje smiju sadržavati živežne namirnice (1969). Pod odredbama toga pravilnika kao i odredbama tač. 2 čl. 10 Osnovnog zakona o zdravstvenom nadzoru nad živežnim namirnicama ocjenjujemo živežne namirnice pa prema tome i mlijeko kao štetno po zdravlje ako sadržava veće količine rezidua od onih koji su propisani pomenutim pravilnikom. U pravilniku nabrojanih je 66 pesticida, no u mlijeku možemo očekivati manji broj i to prije svega: DDT, DDE i DDD, aldrin i dieldrin, heptaklor i heptaklorepoksid, lindan, alfa HCH, a možemo se susresti i s toksafenom, strobanom, malationom, metoksiklorom, endrinom, fentionom, fenklorfosom, krufomatom i karbarilom. Iznimno se mogu naći i drugi pesticidi ali to vrlo rijetko. Maksimalne količine rezidua propisane u SFRJ (ili predložene sa strane WHO) su slijedeće:

Vrsta pesticida	dozvoljena rezidua u ppm mlijeku	
DDT	0,005	SFRJ i WHO
aldrin i dieldrin	0,003	SFRJ i WHO
lindan	0,005	SFRJ 0,004 WHO
heptaklor i heptaklorepoksid	Ø	SFRJ 0,005 WHO
toksafen	0,4	SFRJ
malation	Ø	SFRJ
fention	0,5	SFRJ
krufomat		0,05 WHO
karbaril		0,02 WHO

O raširenosti kontaminacije mlijeka pesticidima kod nas imamo malo podataka. Tako je Adamović sa sur. (1970) kod steriliziranog mlijeka ustanovio da nijedan od ispitanih uzoraka nije odgovarao normama pomenutog pravilnika i da se od god. 1966. do danas stepen kontaminacije mlijeka pesticidima neprestano povećava. Ispitivanjima mlijeka proizvedenog na području SR Slovenije nismo mogli ustanoviti znatnije prekoračivanje dozvoljene granice kod DDT, DDE i lindana — no ova su ispitivanja za sada vršena u jako skromnom opsegu.

S obzirom na činjenicu, da je kontaminacija mlijeka pesticidima problem koji će nas pratiti i u bližoj budućnosti, to smatramo da bi bilo potrebno poduzeti izvjesne preventivne mjere u cilju sanacije ovog problema:

1. trebalo bi zabraniti upotrebu onih antiparazitskih sredstava za terapiju muzara, kao i onih sredstava za zaštitu bilja odnosno krmiva, koja imaju perzistentno djelovanje;
2. za one pesticide, koji u ograničenoj količini i kod dulje aplikacije nemaju nekih po zdravlje štetnih posljedica, trebalo bi odrediti prihvatljive dopustive količine rezidua. Za mlijeko, osobito ono namijenjeno djeci, kao i za tzv. »baby food« i dietetske preparate na bazi mlijeka, morala bi biti tolerancija 0, to može biti izvedivo tek onda kada budu kumulirajući klorirani ugljikovodici kao npr. DDT potpuno zabranjeni;
3. trebalo bi ići za tim, da se perzistentni pesticidi zamijene pesticidima koji se neće kumulirati u tijelu muzare i čovjeka. Za ishranu muzare morala bi se upotrebljavati krmiva koja ne bi sadržavala perzistentne pesticide.

Sve ove profilaktične mjere za sprečavanje kontaminacije mlijeka antibioticima, sulfonamidima, sredstvima za čišćenje i dezinfekciju, kao i pesticidima omogućavala bi proizvodnju sirovog mlijeka koje ne bi predstavljalo neke potencijalne opasnosti po zdravlje potrošača, a također ne bi bilo po svojoj tehnološkoj kvaliteti manje vrijedno.

LITERATURA:

- Abdussalam M. et al. (1962.): Milk Hygiene, WHO, Geneva.
 Adamović et al. (1970.): Hrana i ishrana, 11, 9—10, 435.
 Ayers I. C. et al. (1968.): The Safety of Foods, the Avi Publishing Co. Inc., Westport, Connecticut.
 Obiger G. (1970.): Archiv für Lebensmittelhygiene 21, 10, 209.
 WHO Technical Report Series No. 417, (1969), FAO, Rome.
 WHO Technical Report Series No. 430, (1969), FAO, Rome.