

Monitoring polychlórovaných bifenylů vo vybraných zložkách potravinového reťazca

DANKA ŠALGOVIČOVÁ - ZUZANA SASKOVÁ -
SLÁVKA KRÍŽOVÁ - SILVIA SVÍTKOVÁ

SÚHRN. Cieľom predloženého príspevku bolo zhodnotiť reálny obsah a časové rady kontaminácie PCB vo vybraných zložkách potravinového reťazca a zhodnotiť expozíciu obyvateľstva potravinami z obchodnej siete. Kontaminácia PCB sa posudzovala na základe analýz vzoriek pôdy, krmív, bioty, potravinárskych surovín a potravín, stupeň expozície z kontaminovaných potravín sa posudzoval na základe vypočítaných expozičných dávok, ktoré sa porovnali s hodnotami tolerovateľného denného príjmu (TDI). Na základe hodnotenia kontaminácie sa zistilo, že priemerné nálezy PCB sú nízke v poľnohospodárskych pôdach (do 14 % povolenej limitnej hodnoty), v krmivách (v priemere 0,115 mg.kg⁻¹), v biote (do 0,75 mg.kg⁻¹), v mäse aj v mlieku (0,0087 mg.kg⁻¹). Vyššia kontaminácia potravín PCB sa zaznamenala v okolí podniku Chemko Strážske. Hlavným bioindikátorom znečistenia životného prostredia PCB sú ryby. Expozícia populácie SR šiestimi kongenérmi PCB má klesajúcu tendenciu a v súčasnosti sa pohybuje na úrovni 26,4 % TDI.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: PCB; potraviny; krmivá; pôda; biota; expozícia; TDI

Polychlórované bifenyle (PCB) patria do skupiny perzistentných organických látok. Vzhľadom na chemickú odolnosť týchto látok, sa PCB v prírode vyskytujú vo všetkých zložkách životného prostredia: vodách, zeminách, sedimentoch, v ovzduší, vo vodných organizmoch, v planktóne, v rybách a v tukových tkanivách vyšších organizmov a človeka [1].

Hlavným zdrojom kontaminácie prostredia PCB bola priemyselná výroba, prostredníctvom ktorej sa dostávali do ovzdušia, vody a následne do iných zložiek životného prostredia - pôdy a sedimentov. Prostredie sa môže kontaminovať PCB z výroby aj formou odpadových priemyselných vôd, únikom PCB v dôsledku netesných obalov, trhlinami obalov transformátorov a výmenníkov tepla, kvapkaním z hydraulických systémov plnených PCB, odparovaním PCB z lakov, nedokonalým spaľovaním výrobkov z PCB.

Ing. Danka ŠALGOVIČOVÁ, Ing. Zuzana SASKOVÁ, RNDr. Slávka KRÍŽOVÁ, Silvia SVÍTKOVÁ, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. Box 25, 824 75 Bratislava 26.
Korešpondujúci autor: Ing. Danka Šalgovičová, e-mail: salgovicova@vup.sk

Podľa odborníkov je na Slovensku uskladnených ešte okolo dvetisíc ton nebezpečných odpadov PCB, ktoré pre životné prostredie predstavujú stále ekologické riziká. Hlavným producentom týchto odpadov do roku 1984, kedy skončila výroba, pri ktorej vznikali, bolo Chemko Strážske. Tieto nebezpečné odpady sa nachádzajú v strojárskych a chemických fabrikách, v energetických závodoch, baniach a ďalších podnikoch. Pri procese výroby došlo i k rozsiahlemu zamoreniu regiónu a Zemplín je považovaný za jednu z najzafaženejších oblastí na obsah PCB v celej Európe. Chemická a environmentálna stabilita PCB a ich rozsiahle používanie spôsobilo kontamináciu kompletného ekosystému, vrátane atmosféry, vodného a morského systému, skládok odpadov a sedimentov a veľkého počtu foriem života [2, 3].

Keďže PCB sú zmesi rôznych kongenérovo, ich toxicita závisí od stupňa chlorácie. Vo všeobecnosti sa stabilita PCB zvyšuje so zvyšujúcim sa stupňom chlorácie. Mono, di a trichlórované bifenyly sa biodegradujú relatívne rýchlo, tetrachlórbifenyly pomaly a vyššie chlórované bifenyly sú rezistentné voči biodegradácii.

Expozícia človeka PCB je významná pri manipulácii s látkami obsahujúcimi PCB, pri konzumácii kontaminovaných potravín a vody a pri inhalácii kontaminovaného vzduchu. PCB nemajú vysokú akútnu toxicitu, avšak nebezpečie vzniká pri ich dlhodobom pôsobení. Kľúčovým problémom je práve chronická toxicita, ktorej treba venovať zvýšenú pozornosť. Pôsobením PCB dochádza k poškodeniu pečene, obličiek, atrofii sleziny a pod. U ľudí, ktorí prichádzajú do styku s PCB, či už priamou manipuláciou alebo prítomnosťou PCB v ovzduší, môže dôjsť ku kožným zmenám. PCB nepriaznivo ovplyvňujú funkciu vnútorných orgánov, spôsobujú enzýmové zmeny a pri vysokej intoxikácii až smrť [1].

Cieľom predloženého príspevku bolo zhodnotiť reálny obsah a časové rady kontaminácie PCB v pôde, krmivách, vo voľne žijúcej zveri a rybách, surovinách živočíšneho pôvodu a zhodnotiť expozíciu obyvateľstva potravinami z obchodnej siete.

Materiál a metódy

Kontaminácia zložiek potravinového reťazca PCB sa posudzovala na základe analýz vzoriek pôdy, krmív, bioty, základných potravinárskych surovín a potravín.

Sledované vzorky pochádzali z poľnohospodárskych podnikov, z podnikov potravinárskeho priemyslu, obchodnej siete i z domácností. Na odberoch vzoriek sa podieľali organizácie: Štátna veterinárna a potravinová

správa Slovenskej republiky (Regionálne veterinárne a potravinové správy a Štátne veterinárne a potravinové ústavy), Ústredný kontrolný a skúšobný ústav poľnohospodársky v Bratislave, Ústav preventívnej a klinickej medicíny v Bratislave, štátne zdravotné ústavy, výskumné ústavy (Výskumný ústav potravinársky v Bratislave, Výskumný ústav mliekárenského priemyslu v Žiline, Výskumný ústav živočíšnej výroby v Nitre), organizácie Slovenského poľovníckeho zväzu a lesných správ, Slovenského rybárskeho zväzu a Účelové zariadenie pre chov a choroby poľovnej zveri a rýb v Rozhanovciach. Analýzy vzoriek na obsah PCB vykonali laboratória akreditované Slovenskou národnou akreditačnou službou.

Pri posudzovaní rizika ohrozenia zdravia ľudí prostredníctvom PCB prítomných v potravinách sa použil výpočet expozičných dávok PCB v jednotlivých skupinách potravín a ich štatistická spotreba. Vypočítané príjmy sa porovnávali s hodnotou tolerovateľného denného príjmu (TDI - tolerable daily intake) [4].

Výsledky a diskusia

Zo skupiny perzistentných organických látok sa v posledných dvoch desaťročiach najväčšia pozornosť venovala práve polychlórovaným bifenylo-
lom. Významnou mierou sa na výskyte PCB v zložkách životného prostredia podieľa ich vyparovanie z aplikovaných farieb a plastifikátorov, zo spaľovania odpadov s obsahom PCB pri teplotách nižších ako 1000 °C, kedy sa tieto látky nerozkladajú, ale vyparujú, prípadne sa menia na vysokotoxické polychlórované dioxíny a dibenzofurány. Ich výskyt sa zaznamenal vo vodách, v zeminách, sedimentoch, ovzduší, vo vodných organizmoch, v planktóne, rybách a v tukových tkanivách vyšších organizmov a človeka.

Získané analytické výsledky sa spracovali štatisticky, posudzovali podľa výnosov a rozhodnutí Ministerstva pôdohospodárstva SR a Ministerstva zdravotníctva SR [5-7] a vyhodnotili z hľadiska zmeny časových radov kontaminácie a z regionálneho hľadiska.

Pôda

Pôda môže byť kontaminovaná PCB prostredníctvom znečisteného ovzdušia, priemyselnými chemikáliami a rôznymi odpadovými látkami.

PCB sa v poľnohospodárskej pôde sledovali v rokoch 1991-2001. Celkovo sa za jedenásť rokov sledovania analyzovalo 1021 vzoriek poľnohospodárskej pôdy, ktoré sa odobrali zo 73 poľnohospodárskych podnikov z 20 okresov, ktoré reprezentujú sedem krajov Slovenskej republiky. Okrem poľnohospo-

TAB. 1. Prehľad priemerného obsahu PCB v pôde [mg.kg⁻¹].
TAB. 1. Review of average PCB content in soil [mg.kg⁻¹].

Komodita ¹	Limit	Rok ²										PV celkom ³
		1991	1992	1993	1994	1995	1997	1998	1999	2000	2001	
Pôda - lúky, pasienky ⁴	0,05	0,0053	0,0005	0,0229	-	ND	ND	-	0,00016	0,0001	0,0002	212
Pôda - orná ⁵	0,05	0,0116	-	0,0234	-	-	-	ND	0,00015	0,0001	0,0002	1250
Pôda - ovocné sady ⁶	0,05	0,0015	-	-	-	-	-	-	0,00016	-	-	8
Pôda - vinohrady ⁷	0,05	ND	-	-	-	-	-	-	0,00016	0,0001	-	32
Pôda (UPKM) ⁸	0,05	-	-	0,66	0,1	-	1053	-	-	-	0,0227	57
PV	-	372	2	138	8	1	53	10	198	322	455	1559

PV - počet vzoriek, ND - nedetegované.

PV - number of samples, ND - not detected. 1 - commodity, 2 - year, 3 - total number of samples, 4 - soil - meadows, veldts, 5 - ploughland, 6 - fruit orchard, 7 - vineyards, 8 - soil (Institute of preventive and clinical medicine).

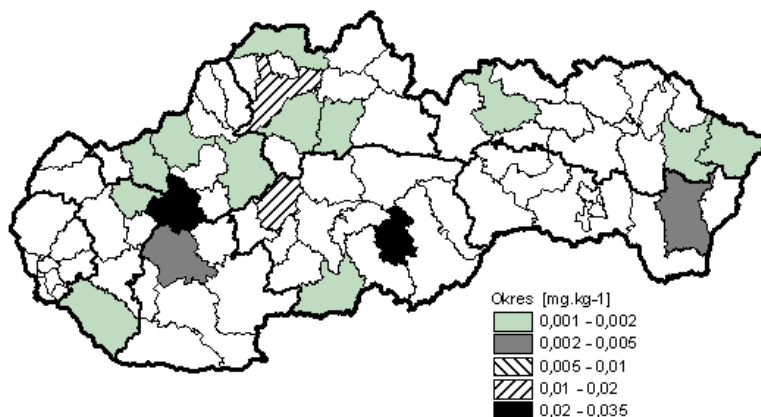
dárskej pôdy Ústav preventívnej a klinickej medicíny analyzoval 38 vzoriek pôdy v rámci cielených vyšetrení zafažených území (okolie obalovačiek asfaltových zmesí, Chemko Strážske a pod.).

Priemerné hodnoty PCB v pôde (tab. 1) sa pohybujú v hodnotách do 14 % povolenej limitnej hodnoty pre všetky typy pôd, čo prezentuje veľmi nízke hladiny kontaminácie pôd. Priemerné obsahy sumy 6 kongenéroov PCB pre ornícke poľnohospodárskych pôd sa pohybujú okolo 0,0007 mg.kg⁻¹ až 0,0075 mg.kg⁻¹ [5, 8].

V podorníči sú priemerné hodnoty dva až trikrát nižšie. Od roku 1993 poklesli priemerné nálezy PCB v ornej pôde z 0,023 mg.kg⁻¹ až na 0,00016 mg.kg⁻¹ v roku 2001. U niektorých poľnohospodárskych pôd, kde sa zaznamenali vyššie hladiny PCB pravdepodobne ide o bodovú kontamináciu [9].

Z regionálneho hľadiska sa najvyšší výskyt PCB zistil v pôdach z cielených vyšetrení kontaminovaných pôd z okolia obalovačiek asfaltových zmesí v okresoch Stropkov a Michalovce. Priemerné hodnoty sa pohybovali až do hodnôt 47 341 mg.kg⁻¹, čo je pri platnej limitnej hodnote 0,05 mg.kg⁻¹ pre poľnohospodárske pôdy veľmi výrazné prekročenie.

V poľnohospodárskych pôdach bol výskyt PCB výrazne nižší, pričom najvyššie priemerné hodnoty sa vyskytovali v okresoch Poltár a



OBR. 1. Priemerný obsah PCB v pôde v jednotlivých okresoch [mg.kg⁻¹].

FIG. 1. Average PCB content in soil in individual districts [mg.kg⁻¹].

Topoľčany (do 70 % povolenej limitnej hodnoty), v okresoch Žilina a Žiar nad Hronom (do 20 % povolenej limitnej hodnoty) a v okresoch Nitra a Michalovce (do 10 % povolenej limitnej hodnoty). V týchto regiónoch sa priemerné hodnoty pohybovali v rozmedzí 0,002–0,0035 mg.kg⁻¹. To svedčí o možnej bodovej kontaminácii, ale na úrovni relatívne nízkych koncentrácií (obr. 1).

Hoci možno v priebehu päťročného cyklu sledovania zaznamenať trend poklesu obsahu PCB v poľnohospodárskych pôdach, v súčasnosti sa aj napriek tomuto trendu poľnohospodárske pôdy naďalej monitorujú [8].

Krmivá

Polychlórované bifenyle predstavujú vysokoperzistentné látky s kumulatívnym charakterom, ktoré sa ukladajú do tukových rezerv živočíchov a ľudí, pričom môžu mať významné škodlivé biologické účinky. Ich prítomnosť vo všetkých zložkách životného prostredia a biokumulačné vlastnosti vyvolali problémy v chovoch hovädzieho dobytku (kontaminácia mlieka a tuku hovädzieho dobytku). Ku kontaminácii dochádzalo z neekologických farieb použitých na nátery silážnych jám. Z toho dôvodu bolo ich používanie v rôznych priemyselných oblastiach v Slovenskej republike zakázané od roku 1984 [10].

Krmivám sa venovala zaslúžená pozornosť, o čom svedčí vykonaných celkom 7425 analýz rôznych typov krmív (tab. 2), pričom priemerné hodnoty sumy kongenéroov PCB sa pohybujú na úrovni 0,115 mg.kg⁻¹. Za celé sledované obdobie sa zvýšená pozornosť venovala hlavne kontrole siláží, kde čer-

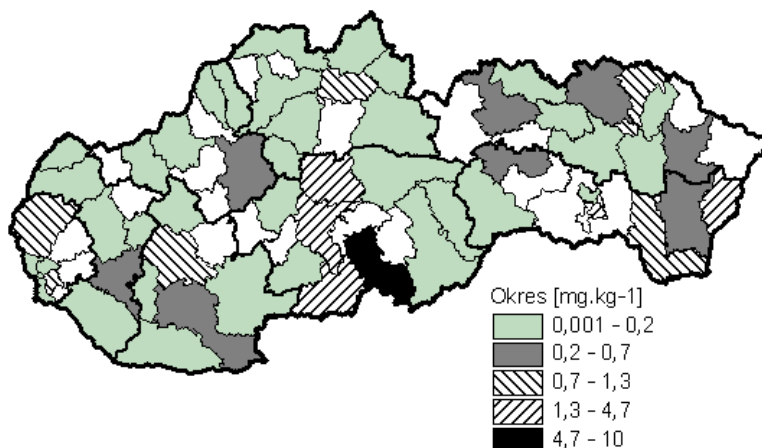
TAB. 2. Prehľad priemerného obsahu PCB v krmivách [mg.kg⁻¹].
TAB. 2. Review of average PCB content in feed [mg.kg⁻¹].

Komodita ¹	Limit	Rok ²																PV celkom ³
		1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	
Protein. krmivá rastl. pôvodu ⁴	0,5	ND	ND	ND	0,0113	0,0100	0,0020	0,0084	0,0139	-	ND	0,0030	0,0030	ND	ND	0,0014	-	78
Protein. krmivá živoč. pôvodu ⁵	1	-	0,0381	0,0946	0,0603	0,1336	0,2058	0,1263	0,0543	0,0067	0,0097	0,1064	0,0229	0,0396	0,0157	0,0007	0,0008	896
Doplnkové krmné zmesi ⁶	0,5	ND	0,0021	0,0010	0,0070	0,0060	0,0105	0,0094	0,0161	0,0303	0,0064	0,0117	0,0000	0,0009	0,0013	-	-	1044
Iné krmivá ⁷	1	-	-	-	ND	1,2921	0,2994	6,4137	0,0083	0,0036	0,0012	0,0095	0,0009	0,0031	0,0018	0,0001	0,0002	1395
Kompletné krmné zmesi ⁸	0,2	ND	0,0018	0,0043	0,0187	0,0069	0,0094	0,0094	0,0116	0,0008	0,0014	0,0002	0,0019	0,0033	0,0018	ND	-	1252
Krmné obilniny ⁹	0,2	-	0,0007	0,0016	0,0873	0,0153	0,0057	0,0063	0,0098	0,0048	0,0110	0,0153	0,0017	0,0062	0,0023	-	-	383
Krmné zmesi ¹⁰	0,5	-	-	-	-	ND	-	0,0041	0,1142	-	0,0085	0,0275	0,0035	0,0003	-	-	-	47
Minerálne doplnky ¹¹	0,5	-	-	-	ND	ND	0,0041	0,0100	0,0100	-	-	-	ND	-	ND	-	-	37
Mlieko a MKZ ¹²	1	ND	0,0001	0,0267	0,0789	0,1281	0,1751	0,0450	0,0208	0,0032	0,0008	0,0161	0,0006	0,0083	0,0074	ND	ND	834
Objemové krmivá čerstvé ¹³	0,2	-	ND	0,0018	0,0133	0,1227	0,1410	0,0229	0,0095	4,0037	0,0577	0,0064	0,0024	0,0011	0,0008	-	-	738
Objemové krmivá sušené ¹⁴	0,5	-	ND	ND	0,0271	0,0060	0,0065	0,0062	0,0063	-	ND	-	0,0018	ND	0,0018	-	-	82
Senáž, seno ¹⁵	0,5	-	0,0017	0,0023	0,0636	0,0174	0,0088	0,0082	0,0064	0,0099	0,0064	0,0030	0,0001	0,0090	0,0041	ND	0,2217	624
Tvarované krmivá ¹⁶	0,5	-	ND	0,04	-	0,005	0,0461	0,0100	-	-	-	-	ND	-	-	-	-	15
PV	-	12	615	757	660	563	815	971	629	304	305	271	466	395	391	172	99	7425

PV - počet vzoriek, ND - nedetegované, MKZ - mliečne krmné zmesi.

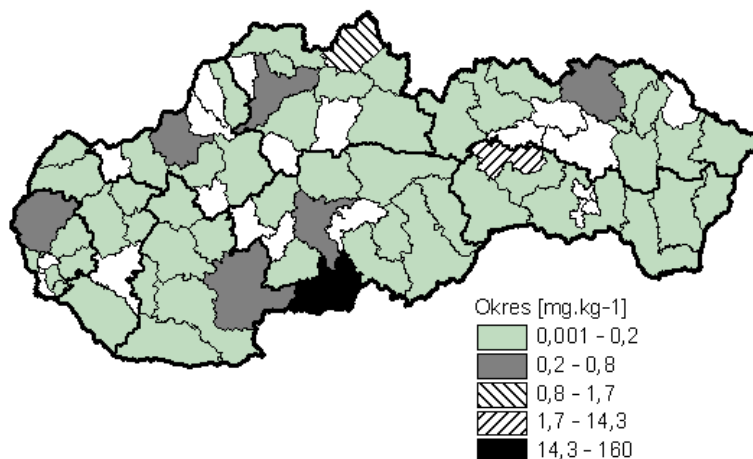
PV - number of samples, ND - not detected, 1 - commodity, 2 - year, 3 - total number of samples, 4 - protein feeding stuffs of vegetable origin, 5 - protein feeding stuffs of animal origin, 6 - complementary compound feeding stuffs, 7 - different feed, 8 - complete feeding stuffs, 9 - cereal, 10 - compound feeding stuffs, 11 - mineral complements, 12 - milk and milk replacers, 13 - green fodder, 14 - dried fodder, 15 - hay, 16 - shaped feed.

stvé objemové krmivá preukazovali v priemere hodnoty až $0,24 \text{ mg.kg}^{-1}$. V súčasnosti sa krmivá monitorujú pravidelne a významný dôraz sa kladie na používanie výlučne ekologických farieb na nátery silážnych jám a prevencii možného prieniku PCB do potravinového reťazca zvierat a ľudí. Pri riešení prípadov kontaminovaných krmív v roku 1990 (kontaminácia silážnych jám) bolo analyzovaných až 1225 vzoriek krmív. V súčasnosti sa hodnoty PCB v krmivách vyskytujú prakticky pod detekčným limitom analytických metód, avšak neustále sa monitorujú [8].



OBR. 2. Priemerný obsah PCB v mliečnych krmných zmesiach podľa okresov [mg.kg^{-1}].

FIG. 2. Average PCB content in milk replacers according to districts [mg.kg^{-1}].



OBR. 3. Priemerný obsah PCB v objemových krmivách čerstvých podľa okresov [mg.kg^{-1}].

FIG. 3. Average PCB content in fresh volume feed to districts [mg.kg^{-1}].

Obr. 2 a 3 naznačujúce výskyt PCB v objemových krmivách a mliečnych krmných zmesiach v lokalitách južného Slovenska (Veľký Krtíš, Lučenec), poukazujú na miesta s vyšším výskytom, kde bolo potrebné riešiť situáciu kontaminovaných silážnych jám (v rokoch 1989–1992). V roku 2001 bolo celkovo zistených iba 14 % vzoriek, ktorých obsahy PCB boli vyššie ako hodnoty detekcie [8, 10].

Biota

Slovenská republika bola producentom a významným exportérom polychlórovaných bifenylov, preto sa prítomnosti reziduí PCB v biote venuje významná pozornosť. Priemyselná výroba bola sústredená do závodu na východnom Slovensku (Chemko Strážske). Z uvedeného aspektu sa táto oblasť zaradila medzi rizikové lokality, čo potvrdzujú aj každoročné nálezy pozitívnych vzoriek PCB v pravidelnom monitoringu poľovnej zveri a rýb.

Z prehľadu tab. 3 je zrejmá vyššia priemerná hodnota PCB vo svalovine dravých vtákov ($1,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku) a ich kumulácia z prirodzeného potravinového reťazca. Králik a diviak v závislosti na type konzumovanej potrave rastlinného charakteru prezentujú hodnoty vo svalu od $0,16\text{--}0,32 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku. Významnejšia kumulácia PCB sa pozoruje hlavne u sladkovodných dravých rýb ($2,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku) a sladkovodných nedravých rýb ($3,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku). Vo všetkých prípadoch musíme poukázať na dôležitosť lokality ulovenej zveri a rýb [10].

Prevažná väčšina hodnôt, prevyšujúcich povolené limity PCB v biote, sa vyskytuje vo východoslovenskom kraji, hlavne v lokalitách blízkych závodu na výrobu PCB, prípadne na možné zdroje PCB vyplavené zo skládok z okolia závodu do vodných tokov a jazier. Napriek zákazu výroby PCB v roku 1984 sa pozoruje zvýšený výskyt PCB hlavne v rybách v niektorých vodných tokoch a v Zemplínskej Šírave, kde sa v roku 2002 nariadili mimoriadne veterinárne opatrenia a zákaz lovu a konzumácie rýb.

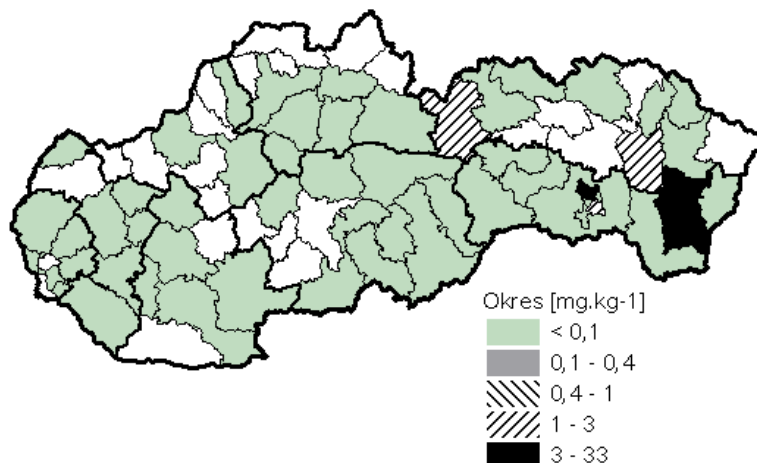
Ryby intenzívne biokoncentrujú perzistentné organické látky z prostredia, v ktorom žijú (z vody a sedimentov). Vyššie obsahy polychlórovaných bifenylov vo vzorkách sladkovodných rýb nedravých sa vyskytli v Prešovskom a Košickom kraji. V ostatných krajoch Slovenskej republiky sa hodnoty pohybovali do $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku, okrem okresov Banská Bystrica a Šaľa, kde priemerné nálezy boli do $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku, čo predstavuje hodnoty do 33 % povolenej limitnej hodnoty. Vo východoslovenskom regióne sa zistilo 51 nadlimitných hodnôt (hodnôt vyšších ako platné limitné hodnoty v Potravinovom kódexe SR). Vzorky rýb pochádzali hlavne z okresu Michalovce (najmä vzorky rýb zo Zemplínskej Šíravy), Poprad a Vranov nad Topľou. Vyššie hladiny sa zaznamenali i v okresoch Stropkov, Trebišov

TAB. 3. Prehľad obsahu PCB v biote [mg.kg⁻¹ tuku].TAB. 3. Review of PCB content in biota [mg.kg⁻¹ of fat].

Komodita ¹	Limit	Rok ²															PV celkom ³
		1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	
Diviak (pečeň) ⁴	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	2
Diviak (svalovina) ⁵	1,2-2	ND	0,1400	0,1082	0,0252	0,0702	0,0376	0,0253	-	-	0,0154	0,1733	0,1603	4,0503	0,0117	-	107
Dravé vtáky (svalovina) ⁶	1,2-2	-	-	-	-	-	-	-	86,500	0,0214	0,1838	0,0261	0,0629	0,0453	-	ND	86
Dravé vtáky (vajcia) ⁷	1,2	-	-	-	-	-	0,0400	-	0,0080	-	-	ND	0,8513	-	-	-	16
Dravé vtáky (vnútornosti) ⁸	-	-	-	-	-	-	-	0,8400	-	ND	ND	-	-	-	-	-	4
Kôrovce ⁹	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0015	0,0015	ND	ND	-	ND	-	18
Králik, zajac (svalovina) ¹⁰	1,2-2	0,0010	ND	0,0514	0,0868	0,2467	0,0005	-	0,0020	0,0074	0,0091	0,0333	0,8393	0,4270	0,1819	0,0091	159
Králik, zajac (vnútornosti) ¹¹	-	-	-	-	0,0100	-	-	-	-	ND	0,0015	-	-	-	-	ND	6
Lovné vtáky (svalovina) ¹²	1,2-2	-	-	-	0,1000	0,0200	0,0625	-	0,0018	0,0043	0,0168	0,0560	0,8177	5,5676	10,8870	-	131
Lovné vtáky (vnútornosti) ¹³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0082	-	ND	0,0180	-	-	7
Ryby sladkovodné dravé ¹⁴	0,5-1,4	7,9240	-	0,2700	-	0,1833	2,9703	33,0145	0,0058	0,0698	0,0141	0,1700	0,0121	0,0992	0,5714	11,3541	351
Ryby sladkovodné nepravé ¹⁵	0,5-1,4	0,2000	-	0,9100	0,7088	0,0154	0,2179	0,0278	0,0017	0,0330	0,0126	23,2337	0,0452	0,3422	0,4488	4,3347	636
Uličníky ¹⁶	1,4	-	-	-	-	-	-	-	0,0009	0,0020	-	-	-	-	0,0013	ND	11
Vysoká zver (svalovina) ¹⁷	1,2-2	ND	0,0500	0,1445	0,1074	0,0893	0,0653	0,0481	0,0052	0,0191	0,0266	0,0431	0,0437	0,0559	0,4712	0,1033	948
Vysoká zver (tuk) ¹⁸	1,2-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0286	46
Vysoká zver (vnútornosti) ¹⁹	-	ND	-	-	-	-	-	-	-	0,0053	-	0,0690	0,2344	0,1380	0,0380	0,1662	27
Zver škodná srstnatá (svalovina) ²⁰	1,2-2	-	0,0017	0,1000	0,1774	0,0300	0,0037	-	-	0,7243	0,0323	0,0175	2,8390	26,4563	55,1530	-	125
Zver škodná srstnatá (vnútornosti) ²¹	-	-	-	0,0050	ND	0,0001	-	0,2400	0,0664	0,6928	0,1048	0,1707	0,1668	0,1910	-	-	29
PV	-	23	25	92	130	108	202	48	43	303	293	306	377	339	250	170	2709

PV - počet vzoriek, ND - nedetegované.

PV - number of samples, ND - not detected. 1 - commodity, 2 - year, 3 - total number of samples, 4 - wild boar (liver), 5 - wild boar (muscle), 6 - birds of prey (muscle), 7 - birds of prey (eggs), 8 - birds of prey (bowels), 9 - bark-boring beetle, 10 - rabbit (muscle), 11 - rabbit (bowels), 12 - hunting birds (muscle), 13 - hunting birds (bowels), 14 - freshwater predatory fish, 15 - freshwater non-predatory fish, 16 - shellfish, 17 - deer (muscle), 18 - deer (fat), 19 - deer (bowels), 20 - predators (muscle), 21 - predators (bowels).

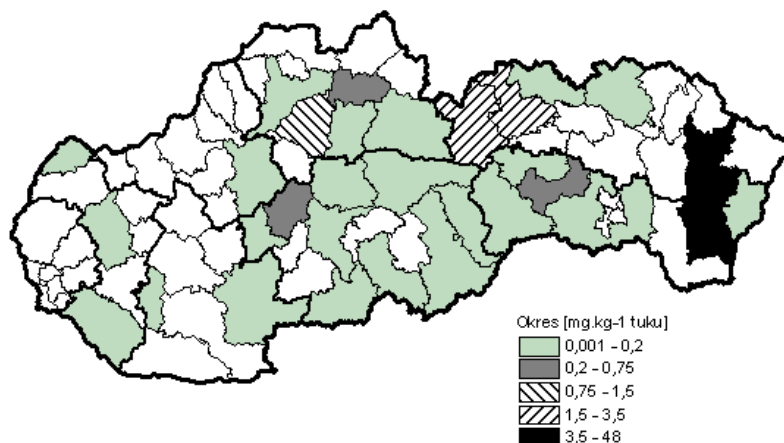


OBR. 4. Priemerný obsah PCB v rybách sladkovodných nedravých podľa okresov [mg.kg⁻¹].
FIG. 4. Average PCB content in freshwater non-predatory fish according to districts [mg.kg⁻¹].

a Sobrance (obr. 4). Vzorky rýb zo Zemplínskej Šíravy vykazovali extrémne vysoké hodnoty, čo predstavuje hodnoty až do 23 000 % povolenej limitnej hodnoty (vzorky odoberané Ústavom klinickej a preventívnej medicíny v Bratislave v rokoch 1997-1998).

Možné kontaminácie prostredia látkami PCB sa okrem východoslovenského kraja náhodne môžu vyskytnúť aj v iných regiónoch Slovenskej republiky, napr. z kontaminovaných transformátorových olejov, alebo iných zdrojov, o čom svedčia akcidentálne nálezy reziduí napr. u srncov alebo inej zveri v relatívne čistých nepriemyselných oblastiach. Tieto nálezy sú však len ojedinelé [11].

Vyššie obsahy polychlórovaných bifenylov vo vzorkách škodnej srstnatej zveri sa vyskytli v Prešovskom a Košickom kraji. V ostatných krajoch Slovenskej republiky sa hodnoty pohybovali do 0,75 mg.kg⁻¹ tuku okrem okresu Martin, kde bol priemerný nález 1,4 mg.kg⁻¹ tuku, čo predstavuje hodnotu do 117 % povolenej limitnej hodnoty. Na tomto percente sa podieľala nadlimitná vzorka z obce Turčianske Jaseno. Vo východoslovenskom regióne sa zistilo 9 nadlimitných hodnôt (hodnôt vyšších ako platné limitné hodnoty v Potravinovom kódexe SR) vzoriek škodnej srstnatej zveri najmä z okresu Michalovce (hlavne vzorky z okolia Chemka Strážske), Humenné - obec Brekov (tri vzorky), Poprad (obec Starý Smokovec) a Kežmarok (obec Stará Lesná). Vzorky škodnej srstnatej zveri z oblasti Chemko



OBR. 5. Priemerný obsah PCB vo vysokej srstnatej zveri podľa okresov [mg.kg⁻¹].
FIG. 5. Average PCB content in deer according to districts [mg.kg⁻¹].

Strážske vykazovali extrémne vysoké hodnoty, čo predstavuje hodnoty až do 9 320 % povolenej limitnej hodnoty (vzorky odoberané Regionálnou veterinárnou správou Michalovce v roku 1999).

Obdobná situácia ako u škodnej srstnatej zveri je i u vzoriek vysokej zveri (jeleň, srnec). Nadlimitné vzorky sa zistili najmä v okresoch Michalovce a Vranov nad Topľou, kde sa za celé sledované obdobie zistili štyri vzorky prekračujúce platné limitné hodnoty. Vyššie priemerné nálezy boli zistené i v okrese Bytča (obr. 5) [12].

Potraviny

Expozícia populácie kongenérmi PCB sa zisťovala od roku 1984. Z údajov databázy sa vypočítal príjem sumy kongenéroov PCB do organizmu človeka, ktorý sa porovnal s hodnotou TDI, ktorý neoficiálne doporučuje JECFA FAO/WHO a niektoré európske štáty [4].

Pre posúdenie časovej závislosti a zistenie trendu expozičných dávok sa vypočítané hodnoty príjmu PCB rozdelili do troch etáp (roky 1984–1989, 1990–1999, 2000–2002) a vzájomne porovnali.

Z tab. 4 je zrejmé, že odhad expoziácie populácie kongenérmi PCB dosahuje v Slovenskej republike vzhľadom k neoficiálnej tolerovateľnej dávke TDI veľmi vysoké hodnoty - 97,9 % TDI (1984–1989), 76,3 % TDI (1990–1999) a 26,4 % TDI (2000–2002). Najvyššie hodnoty príjmu sa zistili

TAB. 4. Expozícia populácie kongenérmi PCB v sledovaných etapách.
TAB. 4. Exposure of the population to PCB congeners during the following period.

	1984–1989	1990–1999	2000–2002
Príjem (v µg na osobu a deň) ¹	27,40	21,37	7,39
% TDI (v µg na kg telesnej hmotnosti) ²	97,9	76,3	26,4

1 - intake (in µg per person and day), 2 - % TDI (in µg per kg of body weight).

TAB. 5. Prehľad obsahu PCB vo vybraných potravinách [mg.kg⁻¹ tuku].
TAB. 5. Review of PCB content in selected food [mg.kg⁻¹ fat].

Komodita ¹	Rok ²															PV celkom ³
	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	
Hovädzie mäso ⁴	0,0529	0,0674	0,2408	0,4825	0,6147	0,1992	0,1313	0,0353	0,0752	0,0318	0,0252	0,0322	0,0242	0,0178	0,0087	6167
Bravčové mäso ⁵	0,0021	0,0385	0,0986	0,0587	0,0633	0,0412	0,0933	0,0159	0,0152	0,0216	0,0147	0,0160	0,0085	0,0065	0,0025	6057
Vajcia ⁶	0,0002	0,0083	0,0139	0,0152	0,0117	0,0112	0,0140	0,2283	0,0097	-	1,3042	0,0357	0,0129	0,0265	0,0077	1110
Mlieko ⁷	0,0005	0,0462	0,7315	0,9583	0,2133	0,2789	0,2001	0,0542	0,0322	0,0295	0,0140	0,0143	0,0197	0,0178	0,0066	13373
PV	801	834	1581	2441	3638	3697	2603	1652	1058	983	1467	1814	2033	1289	1056	26707

PV - počet vzoriek.

PV - number of samples. 1 - commodity, 2 - year, 3 - total number of samples, 4 - beef, 5 - pork, 6 - eggs, 7 - milk

v prvých rokoch sledovania. Zdrojom expozície sú prevažne produkty živočíšneho pôvodu, hlavne ryby a výrobky z nich [13-15]. Zo sledovaných potravín sa na naplňvaní príjmu podieľali hlavne maslo, vajcia, mlieko a svalovina sladkovodných a morských rýb. Od roku 1990 sa zaznamenal mierny pokles expozičných hodnôt (predovšetkým v posledných troch rokoch), avšak aj táto hodnota príjmu PCB môže predstavovať pre populáciu zdravotné riziko [16].

Vysokú hodnotu príjmu PCB do organizmu človeka v predchádzajúcich rokoch možno zdôvodniť nedodržiavaním správnej poľnohospodárskej praxe (použitie náterových hmôt obsahujúcich PCB) a taktiež vysokým príjmom PCB z domácich vajec.

Pri hodnotení potravín na obsah PCB sa vykonalo celkom 87 387 analýz rôznych druhov, najmä základných potravinárskych surovín. Z celkového počtu tvoria vzorky štyroch základných potravinárskych surovín (mlieko, hovädzie a bravčové mäso, vajcia) 30 %. Z tab. 5 vyplýva, že najrizikovejším obdobím kontaminácie potravín polychlórovanými bifenylmi boli roky 1989–1992. V roku 1989 sa na kontaminácii podieľali poľnohospodárske podniky v okrese Veľký Krtíš, kde z dôvodu náterov silážnych jám a kŕmnych žlabov dochádzalo k akumulácii PCB v živočíšnom materiáli.

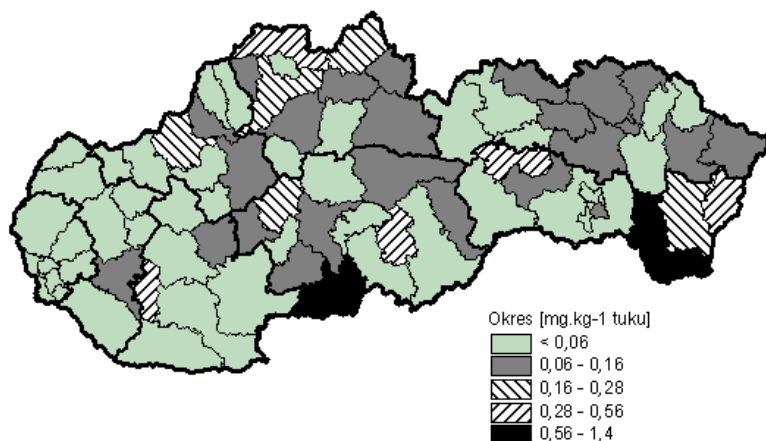
Z porovnania priemerných nálezov PCB v uvedených štyroch základných druhoch potravín možno pozorovať jeho vysokú hodnotu vo vajciach v roku 1997, ktorá predstavuje $1,30 \text{ mg.kg}^{-1}$. V roku 2001 sa už vo vajciach zaznamenal pokles obsahu PCB na hodnotu $0,0077 \text{ mg.kg}^{-1}$. V bravčovom mäse bol priemerný nález v roku 2001 $0,0025 \text{ mg.kg}^{-1}$ a v hovädzom mäse $0,0087 \text{ mg.kg}^{-1}$ tuku. V mlieku bola situácia obdobná.

Z tab. 5 ďalej vyplýva, že prvé analýzy PCB v potravinách sa začali vykonávať v roku 1987. Prvé problémy s obsahmi PCB v potravinách sa vyskytli už v roku 1989 a to najmä v hovädzom mäse a mlieku. Od roku 1994 nenastali v poľnohospodárskej a potravinárskej výrobe výraznejšie problémy. Od roku 1997 sú priemerné hodnoty PCB v týchto potravinách veľmi nízke.

Z regionálneho vyhodnotenia obsahu PCB v hovädzom mäse vyplýva, že do potravín sa PCB dostávali z dôvodu porušovania správnej výrobnnej praxe - ide najmä o okresy Veľký Krtíš a Trebišov (obr. 6).

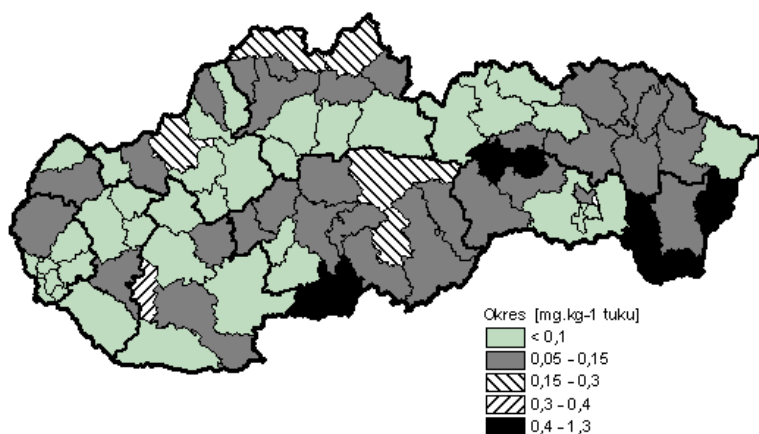
Obsah PCB v mlieku sa vo väčšine okresov pohyboval na relatívne nízkych hodnotách. Obdobne ako u hovädzieho mäsa, tak i v mlieku riziko predstavujú štyri okresy, kde sa z náterových hmôt kontaminovali krmivá i suroviny živočíšneho pôvodu. Sú to okresy Veľký Krtíš, Spišská Nová Ves, Trebišov a Sobrance (obr. 7).

Opatrenia pri zistení nadlimitných vzoriek vykonávali Regionálne veterinárne a potravinové správy. Vykonávalo sa podrobné vyšetrovanie zdrojov



OBR. 6. Priemerný obsah PCB v hovädzom mäse podľa okresov [mg.kg⁻¹].

FIG. 6. Average PCB content in beef according to districts [mg.kg⁻¹].



OBR. 7. Priemerný obsah PCB v mlieku v jednotlivých okresoch [mg.kg⁻¹].

FIG. 7. Average PCB content in milk in individual districts [mg.kg⁻¹].

PCB, po komisionálnych prehliadkach sa v niektorých prípadoch vydalo rozhodnutie o likvidácii chovov. Ďalej sa prijímali opatrenia, ako neškodné odstránenie drevených roštov, úprava železných konštrukcií a válovov, rekonštrukcia a hygienická očista objektov. V prípade zistenia nevyhovujúcich vzoriek mlieka sa vypracoval osobitný režim spracovania mlieka. Pri kontaminácii zo silážnych jám, sa vydal zákaz skrmovania uvedeného krmiva.

Záver

Obsah polychlórovaných bifenylov má v poľnohospodárskej pôde mierne klesajúcu tendenciu. Zvýšený výskyt PCB bol zaznamenaný len v okolí podniku Chemko Strážske a z okolia obalovačiek asfaltových zmesí - okresy Michalovce a Stropkov.

Najvyššie priemerné hladiny PCB vo vzorkách krmív sa zaznamenali v okresoch Banskobystrického a Žilinského kraja. Podobne ako pri analyzovaní poľnohospodárskych pôd sa dospelo k záveru, že obsah PCB v krmivách je veľmi nízky a má mierne klesajúcu tendenciu.

Jedným z hlavných bioindikátorov znečistenia životného prostredia je voľne žijúca zver a ryby. Prevažná väčšina hodnôt prevyšujúcich povolené limity PCB v biote sa vyskytovala vo východoslovenskom kraji hlavne v lokalitách blízkyh závodu na výrobu PCB. Extrémne vysoké hodnoty obsahu PCB predstavovali ryby zo Zemplínskej Šíravy.

Expozícia populácie šiestimi kongenérmi PCB (pri výpočtoch sa použili priemerné nálezy) dosiahla v rokoch 1984–1989 úroveň až 97,9 % TDI. Hodnota TDI pre sumu PCB je odporúčaná vo výške 0,0004 mg.kg⁻¹ telesnej hmotnosti na deň. V súčasnosti sa zaznamenal pokles expozičných hodnôt PCB, avšak aj táto hodnota príjmu PCB (26,4 % TDI) predstavuje pre populáciu určité zdravotné riziko a vyžaduje stálu kontrolu živočíšnych produktov na prítomnosť PCB.

Literatúra

1. Polychlorinated biphenyls. In: Ambient water quality criteria publications. Washington : United States Environmental Protection Agency, 1980, s. C-3.
2. ČÍŽEK, V.: Polychlórované bifenyly a polycyklické aromatické uhľovodíky ako významné organické polutanty v prostredí. In: Odpady '96. Zborník medzinárodnej konferencie. Ostrava : Vysoká škola báňská, 1996, s. 212-219.
3. WASSERMAN, M. - WASSERMAN, D. - CUCOS, S. - MILLER, H. J.: World PCBs map: storage and effect in man and his biologic environment in the 1970s. Annals of the New York Academy of Sciences, 320, 1997, s. 69-124.
4. Pesticide residues in food. Supplement 1 to Volume 2. Rím : Codex Alimentarius, Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, 1993. 169 s.
5. Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. Vestník Ministerstva pôdohospodárstva SR, 26, 1994, č. 1, s. 3-8.

6. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky z 31. januára 2002 č.39/1/2002-100, ktorým sa mení a dopĺňa výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky zo 7. októbra 1997 č.1497/1/1997-100 okřímnych surovinách na výrobu křm-ných zmesí a o hospodárskych krmivách. Vestník Ministerstva pôdohospodárstva SR, 34, 2002, č. 4, s. 58-72.
7. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 981/1996-100 z 20. mája 1996, ktorým sa vydáva prvá časť a prvá, druhá a tretia hlava druhej časti Potravinového kódexu Slovenskej republiky. Vestník Ministerstva zdravotníctva SR, 44, 1996, č. 9-13, s. 56-141.
8. ŠALGOVIČOVÁ, D. - KOŠUTZKÝ, J. - SATKOVÁ, H. - SLOVINSKÁ, M. - PÍŠ, V. - ČEPKOVÁ, V.: Správa z kontroly výskytu cudzorodých látok v potravinovom reťazci v rezorte pôdo-hospodárstva za rok 2001. Bratislava : Výskumný ústav potravinársky, 2002. 84 s.
9. LINKEŠ, V. - KOBZA, J. - ŠVEC, M. - ILKA, P. - PAVLENDÁ, P. - BARANČÍKOVÁ, B. - MATUŠKOVÁ, L.: Monitoring pôd SR - súčasný stav v monitorovaní vlastností pôd. Bratislava : Výskumný ústav pôdnej úrodnosti, 1997. 184 s.
10. KRÍŽOVÁ, S. - ŠALGOVIČOVÁ, D. - JANEKOVÁ, K. - SVĚTLÍKOVÁ, A. - SVÍTKOVÁ, S.: Čiastkový monitorovací systém „Cudzorodé látky v potravinách a krmivách“. Závěrečná správa za rok 2001. Bratislava : Výskumný ústav potravinársky, 2002. 85 s.
11. JURSA, S. - CHOVANCOVÁ, J. - KOČAN, A. - PETRÍK, J. - DROBNÁ, B.: Kontaminácia rýb a voľne žijúcej zveri polychlórovanými bifenylymi v okrese Michalovce. In: Zborník z XVIII. konferencie o cudzorodých látkach v požívatínách. Bratislava : Ústav preventívnej a klinickej medicíny, 1999, s. 98-100.
12. ŠALGOVIČOVÁ, D. - KOŠUTZKÝ, J. - MATUŠOVÁ, M. - SLOVINSKÁ, M.: Správa z kontroly cud-zorodých látok za rok 2002. Bratislava : Výskumný ústav potravinársky, 2003. 84 s.
13. RUPRICH, J. A I.: Zdravotní důsledky zátěže lidského organismu cizorodými látkami z potravinových řetězců v roce 2000. Odborná správa. Brno : Státní zdravotní ústav, 2001. 165 s.
14. SZOKOLAY, A. - TRUSKOVÁ, I.: Odhad rizika a užítku pri posudzovaní prírodných a konta-minujúcich látok v požívatínách. Bulletin potravinárskeho výskumu, 35, 1996, č. 1-2, s. 45-50.
15. VENINGEROVÁ, M. - MAHEĽOVÁ, H. - RIPPEL, A. - PAĽUŠOVÁ, O. - TRUSKA, P. - ĎURĎOVIČ, V.: Štúdium kontaminácie potravinového reťazca cudzorodými látkami a expozície človeka. Závěrečná správa. Bratislava : Ústav preventívnej a klinickej medicíny, 1990. 53 s.
16. DROBNÁ, B. - CHOVANCOVÁ, J. - KOČAN, A. - PETRÍK, J. - UHRINOVÁ, H.: Expozícia oby-vateľstva vybraných modelových oblastí SR polychlórovaným bifenylym a niektorým chlórovaným pesticídmi. In: Zborník z XVI. konferencie o cudzorodých látkach v poží-vatínách. Bratislava : Ústav preventívnej a klinickej medicíny, 1995, s. 72-75.

Do redakcie došlo 25.7.2003.

Monitoring of polychlorinated biphenyls in selected food chain components

ŠALGOVIČOVÁ, D. - SASKOVÁ, Z. - KRIŽOVÁ, S. - SVÍTKOVÁ, S.:

Bull. potrav. Výskumu, 42, 2003, p. 9-25.

SUMMARY. The aim of this work was to evaluate the real content and time trends of PCB contamination in selected food chain components and to evaluate the exposure of the population through foodstuffs from the market. Contamination by PCB was evaluated on the basis of the analyses of soil, feed, biota, food raw materials and foodstuffs, the health risk from foodstuffs was judged on the basis of calculated exposure values, which were compared to the tolerable daily intake (TDI). On the basis of the valuation of contamination it was found that average PCB values were low in agricultural soil (less than 14 % of the limit), feed (on average 0.115 mg.kg⁻¹), foodstuffs (less than 0.75 mg.kg⁻¹), meat and also in milk (0.0087 mg.kg⁻¹). A higher contamination of food by PCB was recorded in the surroundings of the factory Chemko Strážske. The basic bioindicator of the environment pollution are fish. The exposure of the population to PCB in Slovak Republic has a decreasing trend and is on level of 26.4 % TDI.

KEYWORDS: PCB; food; feed; soil; biota; exposure; TDI