

Kontaminácia potravinového reťazca chlórovanými fenolmi

I. Prehľad o situácii vo svete a u nás

MONIKA LUKÁCSOVÁ - MARTA VENINGEROVÁ
- JÁN UHNÁK - JAROSLAV ZEMANOVIČ

SÚHRN. Predložený príspevok uvádza prehľad o fyzikálnochemických vlastnostiach, výrobe a použití chlórovaných fenolov, ktoré patria medzi prioritné polutanty v životnom prostredí. Uvádzajú sa tiež možnosti ich analytického stanovenia vo vode, pôde a v požívatinách. Údaje o ich výskyte v zložkách životného prostredia a v požívatinách poukazujú na pomerne nízke hladiny pohybujúce sa v $\text{ng.kg}^{-1}(\text{l}^{-1})$. Čo sa týka expozície človeka týmto látkam, je údajov veľmi málo a nie je ich možné ani exaktne zhodnotiť, pretože prijateľný denný príjem (ADI, acceptable daily intake) bol dočasne navrhnutý len pre pentachlórfenol.

Chlórované fenoly (CF) patria medzi prioritné polutanty, ktoré sa do životného prostredia dostávajú jednak z chemického priemyslu napr. z výroby farbív, dezinfekčných prostriedkov a iných polychlórovaných aromatických zlúčenín. Vyskytujú sa tiež v odpadových vodách z kožužní, papierenského a drevospracujúceho priemyslu. V poľnohospodárstve sa používajú ako pesticídy, ale vznikajú tiež ako rozkladné produkty a metabolity iných pesticídov, najmä hexachlórcyklohexánu, hexachlórbenzénu a fenoxalkánkarbonových herbicídov.

Sú to vysokoreaktívne látky s biologickou aktivitou a schopnosťou bioakumulácie. Niektoré z nich majú karcinogénne a genotoxické účinky.

Vlastnosti, výroba a použitie chlórovaných fenolov

Chlórované fenoly sú deriváty fenolu (1-hydroxybenzénu), ktoré vznikajú substitúciou vo fenolovom kruhu jedným alebo viacerými atómami chlóru.

Ing. Monika Lukáčsová, Ing. Marta Veningerová, CSc., Ing. Ján Uhnák, CSc., Ústav preventívnej a klinickej medicíny, Limbova 14, 833 01 Bratislava.
Ing. Jaroslav Zemanovič, CSc., Katedra mlieka, tukov a hygieny požívatin, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Je možných 19 izomérov od monochlórfenolu (MCF) až po úplne substituovaný pentachlórfenol (PCF). Technicky čisté chlórované fenoly sú heterogénne zmesi kongenéroch chlórphenolu, nezreagovaných prekursorov a rôznych dimérických mikrokontaminantov. Technický pentachlórfenol obsahuje veľké množstvo nečistôt, ktorých prítomnosť závisí od technologického postupu výroby.

Chlórované fenoly sú pri laboratórnej teplote tuhé látky okrem 2-monochlórfenolu, ktorý je kvapalný. Sú veľmi dobre rozpustné v mnohých organických rozpúšťadlách (benzén, heptán, izooktán). Rozpustnosť sodných a draselných solí CF vo vode je o štyri poriadky vyššia ako pôvodných látok. Vyššie chlórované fenoly sú lipofilnejšie ako nižšie chlórované a sú teda schopné bioakumulácie.

Spôľahlivé údaje o celkovej ročnej produkcii chlórovaných fenolov, iných ako PCF, neexistujú. V roku 1975, súhrnná ročná produkcia všetkých chlórovaných fenolov dosiahla asi 200 000 ton, pričom viac ako polovicu tohoto množstva tvorili chlórované fenoly iné ako PCF. Vyrábajú sa priamou postupnou chloráciou fenolu alebo nižšie chlórovaných fenolov pri vysokej teplote, alebo alkalicou hydrolyzou hexachlórbenzénu v metanole, etylénglykole a v iných rozpúšťadlách. Obidva spomenuté postupy výroby CF však poskytujú aj vedľajšie produkty, ktoré sú tiež potenciálnym nebezpečenstvom pre ľudské zdravie. Sú to hlavne polychlórované dibenzodioxíny (PCDDs), polychlórované dibenzofurány (PCDFs) a 2-fenoxyfenoly, ktoré vznikajú pri syntéze vyššie chlórovaných fenolov nedodržaním optimálnych reakčných podmienok (teplota, tlak).

Chlórované fenoly sú toxické pre širokú škálu organizmov a mikroorganizmov, preto sa používali aj v poľnohospodárstve ako fungicídy, algicídy, insekticídy a ovicídy a tiež na ochranu lesov proti škodcom. Veľké množstvo sodných solí tetrachlórfenolov (T₄CF) a pentachlórfenol sa používali ako fungicídy vo forme vodných roztokov, postrekov a sprayov na ochranu dreva a drevených stavieb [1]. V posledných rokoch však aplikácia CF začína podliehať prísnej kontrole, v niektorých štátoch sa dokonca ich používanie prísne zakazuje. U nás bol hlavným hygienikom ČSR a SSR vydaný zákaz používania pentachlórfenolu na ochranu dreva po roku 1986 [2]. Trichlórfenoly (T₃CF) majú všeobecné antiseptické účinky preto sa používajú bežne na dezinfekciu. Nižšie chlórované fenoly sú intermediáty pri výrobe niektorých pesticídov, napr. 2,4-dichlórfenoxyoctovej kyseliny (2,4-D), 2,4,5-trichlórfenoxyoctovej kyseliny (2,4,5-T), herbicídov a insekticídov.

Analytické metódy stanovenia

Nové, moderné analytické metódy stanovenia chlórovaných fenolov v zložkách životného prostredia, v potravínach a v biologických materiáloch využívajú vysokoúčinnú tenkovrstvovú chromatografiu (HPTLC), kapilárnu

plynovú chromatografiu (GC) s detektorom elektrónového záchytu alebo s plameňovoionizačným detektorom, vysokoúčinnú kvapalinovú chromatografiu (HPLC) s elektrochemickou detekciou, infračervenú spektrofotometriu, hmotnostnú spektrometriu (MS) v spojení s GC, superkritickú fluidnú extrakciu (SFE) v kombinácii s GC alebo s HPLC, kapilárnu zónovú elektroforézu a ultrafialovú spektrofotometriu.

Voda

Izoméry chlórphenolu môžu byť izolované z vôd buď v nedisociovej forme alebo ako fenoláty. Najvhodnejšou metódou čistenia vodných extraktov je reextrakcia do organického rozpúšťadla nemiešateľného s vodou pri rôznych hodnotách pH vodnej fázy. Na identifikáciu a kvantifikáciu sa najčastejšie používa kapilárna plynová chromatografia s detektorom elektrónového záchytu, pričom sa voľné chlórované fenoly ešte pred ich samotnou analýzou transformujú na prchavejšie pentafluórbenzylbromidové resp. iné deriváty [3].

Na preconcentrovanie vzoriek vôd sa v posledných rokoch čoraz častejšie používa metóda extrakcie tuhou fázou. Dobré výsledky sa dosiahli použitím sorbentu C₁₈ [4,5] a aktivovaného uhlia [6].

K moderným izolačným metódam patrí tiež mikroextrakcia tuhou fázou [7]. Štandardné metódy stanovenia fenolov sú založené na extrakcii kvapalina-kvapalina z kyslého prostredia do vhodného organického rozpúšťadla [8].

Busto [9] vypracoval HPLC metódu s UV detekciou a diode array detektorom. V niektorých prácach sa používa metóda s elektrochemickým detektorom [10,11].

Pôda

Chlórované fenoly v pôde sa tradične stanovujú extrakčnou metódou v Soxhletovej aparatúre, alebo extrakciou vodnou parou [12]. Obidve metódy sú však časovo náročné s veľkou spotrebou organických rozpúšťadiel a so značným množstvom koextraktov.

Superkritická fluidná extrakcia je vhodná alternatívna metóda na izoláciu chlórovaných fenolov z tuhých matric. Ako extrakčné činidlo sa používa superkritický oxid uhličitý. Na stanovenie sa použili metódy GC a HPLC [13,14].

Požívatiny

Izoméry chlórphenolu sa z väzieb na jednotlivé zložky potravín uvoľnia alkalickou hydrolýzou, následne sa vykoná ich izolácia extrakciou alebo súčas-

nou destiláciou a extrakciou do organického rozpúšťadla. Sledované zložky sa potom stanovujú buď metódou GC alebo metódou HPLC [15,16].

Výskyt chlórovaných fenolov

Používanie chlórovaných fenolov v minulosti na impregnáciu dreva, v papierenskom, v textilnom, farmaceutickom priemysle, v poľnohospodárstve a v domácnostiach, zapríčinilo všadeprítomnosť týchto zlúčenín a ich degradačných produktov v zložkách životného prostredia. Odtiaľ sa cestou potravinového reťazca dostávajú aj do ľudského organizmu, kde môžu znamenať zdravotné riziko pre človeka.

V tabuľkách 1. a 2. je uvedený stručný prehľad výskytu a koncentrácií rôznych izomérov chlórphenolu v životnom prostredí a v potravinách.

Expozícia populácie chlórovaným fenolom

Kvôli rôznorodosti zdrojov chlórovaných fenolov, neexistujú súhrnné odhady hladín chlórovaných fenolov, ktorým je všeobecná populácia vystavená.

Svetová zdravotnícka organizácia [30] stanovila smerné hodnoty v pitnej vode pre 2-chlórphenol 0,1 - 10, pre 2,4-dichlórphenol 0,3 - 40, pre 2,4,6-trichlórphenol 2 - 300 a pre pentachlórphenol 9 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Naša STN 75 7111 pre pitnú vodu

Tabuľka 1. Výskyt chlórovaných fenolov v životnom prostredí.
Table 1. Occurrence of chlorinated phenols in the environment.

Izomér chlórphenolu ¹	Lokalita ²	Koncentrácie ³	Citácie ⁴
pentachlórphenol	La Paz, Bolívia, ovzdušie	0,25 - 0,93 ng.m^{-3}	17
	Antverpy, ovzdušie	5,7 - 7,8 ng.m^{-3}	
všetky izoméry chlórphenolu	Holandsko, povrchové vody	< 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$	18
rôzne izoméry chlórphenolu	SRN, pobrežné morské vody	1 ng.l^{-1}	19
trichlórphenoly tetrachlórphenoly pentachlórphenol	British Columbia, Richmond, pôda	0,18 mg.kg^{-1} 2 mg.kg^{-1} < 0,18 mg.kg^{-1}	20
rôzne izoméry chlórphenolu	Fínsko, pila namáčacia vaňa sklad ošetrovaného dreva mimo skládok	> 70 mg.kg^{-1} 6 mg.kg^{-1} 0,1 mg.kg^{-1}	21
rôzne izoméry chlórphenolu	Kanada, pitná voda	33 - 719 ng.l^{-1}	22
suma rôznych izomérov chlórphenolu	SRN, oblasť Ruhr, povrchové vody	1 - 20 ng.l^{-1}	23

1 - chlorophenol isomers, 2 - locality, 3 - concentration, 4 - literature citation.

Tabuľka 2. Výskyt chlórovaných fenolov v potravinách.
Table 2. Occurrence of chlorinated phenols in food.

Izomér chlórphenolu ¹	Lokalita ²	Koncentrácie ³	Citácie ⁴
rôzne izoméry chlórphenolu	SR, materské mlieko	0 - 45,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	24
pentachlórphenol	ČR, kravské mlieko	1,44 - 3,55 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	25
pentachlórphenol	materské mlieko	0,21 - 8,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$	26
rôzne izoméry chlórphenolu	SR, pitná voda	0,005 - 0,09 $\mu\text{g.l}^{-1}$	27
rôzne izoméry chlórphenolu	SR materské mlieko kravské mlieko adaptované kravské mlieko hotová strava plodová zelenina hlúbková a koreňová zelenina rastlinný olej mäso cereálie	1,3 - 50,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 0,6 - 38,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 2,0 - 45,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 6,6 - 297,4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 0,2 - 4,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 7,4 - 1029 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 9,4 - 111,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 1,7 - 51,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 2,8 - 218,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	28
2,4,5-T ₃ CF 2,3,4,6-T ₄ CF pentachlórphenol	USA, tuk USA, tuk USA, tuk	50 - 480 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 2,06 - 13,4 mg.kg^{-1} 210 - 1090 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	29
rôzne izoméry chlórphenolu	USA, jedlá želatína	1 - 5 mg.kg^{-1}	29

1 - chlorophenol isomers, 2 - locality, 3 - concentration, 4 - literature citation.

určuje limit pre dichlórphenoly 20 a pre 2,4,6-trichlórphenol 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Na základe približných hladín niektorých trichlórphenolov v pitnej vode a v rybacom mäse, Senes [31] odhadol denný príjem 2,4,5-TCF, 2,4,6-TCF, a (2,3,5- + 2,3,6-TCF) na 0,44 $\mu\text{g.}(\text{osoba.deň})^{-1}$. Za predpokladu, že denný príjem ostatných dvoch izomérov je tiež 0,44 $\mu\text{g.}(\text{osoba.deň})^{-1}$, celkový denný príjem trichlórphenolov je 2,20 $\mu\text{g.}(\text{osoba.deň})^{-1}$.

V práci [32] sa autori zmieňujú o vysokej expozícii týmto zlúčeninám v Kanade, s priemerným celkovým príjmom 10 $\mu\text{g.}(\text{osoba.deň})^{-1}$.

O reálnej kontaminácii požívateľín chlórovanými fenolmi u nás budeme informovať v druhej časti nášho príspevku v nasledujúcom čísle tohoto časopisu.

Literatúra

1. Environmental Health Criteria. No. 93. Chlorophenols. Geneva, WHO - IPCS 1989.
2. Závazný pokyn hlavného hygienika SSR na používanie impregnačných náterových hmôt na ochranu dreva s obsahom PCP pod číslom Z-6325/84-B/2-07, dňa 6.8.1984.
3. VENINGEROVÁ, M. - PRACHAR, V. - UHNÁK, J.: Occurrence of chlorinated phenols in well-waters from West Slovakia. Fresenius Environ. Bull., 2, 1993, s. 386-393.

4. RUANA, J. - URBE, I. - BORRULL, F.: Determination of the phenols at the ng/l level in drinking and river waters by liquid chromatography with UV and electrochemical detection. *J. Chromatogr. A*, 655, 1993, s. 217-226.
5. TURNES, M. I. - RODRIGUEZ, I. - MEJUTO, M. C. - CELA, R.: Determination of chlorophenols in drinking water samples at the subnanogram per millilitre levels by gas chromatography with atomic emission detection. *J. Chromatogr. A*, 638, 1994, s. 21-29.
6. STREAT, M. - PATRICK, J. W. - CAMPORRO-PEREZ, M. J.: Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Wat. Res.*, 29(2), 1995, s. 467-472.
7. BUCHOLZ, K. D. - PAWLISZYN, J.: Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols. *Analyt. Chem.*, 66(1), 1994, s. 160-167.
8. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 17th ed. Washington, DC., American Public Health Association 1989. Spanish Edition, Madrid, Diaz de Santos 1992. s. 6-147-6-158.
9. BUSTO, O. - OLUCHA, J. C. - BORRULL, F.: Optimization of isocratic mobile phase composition for HPLC analysis of eleven substituted phenols. *Chromatographia*, 32(11/12), 1991, s. 566-572.
10. LEHOTAY, J. - BALOGHOVÁ, M. - HATRIK, Š.: HPLC method for determination of phenol in river and waste water. *J. Liq. Chromatogr.*, 6(5), 1993, s. 999-1006.
11. ACHILLI, G. - CELLERINO, G. P. - MELZI d'ERILE, G. - BIRD, S.: Simultaneous determination of 27 phenols and herbicides in water by high-performance liquid chromatography with multielectrode electrochemical detection. *J. Chromatogr. A*, 697, 1995, s. 357-362.
12. NARANG, A. S. - VERNON, C. A. - EADON, G. A.: Evaluation of Nielsen-Kryger steam distillation technique for recovery of phenols from soil. *J. Assoc. off. analyt. Chem.*, 66, 1983, s. 1330-1334.
13. LEE, H. B. - PEART, T. E. - HONG-YOU, R. L.: In situ extraction and derivatization of pentachlorophenol and related compounds from soils using a supercritical fluid extraction system. *J. Chromatogr.*, 605, 1992, s. 109-113.
14. LIU, M. H. - KAPILA, S. - NAM, K. S. - ELSEWI, A. A.: Tandem supercritical fluid extraction and liquid chromatography system for determination of chlorinated phenols in solid matrices. *J. Chromatogr.*, 639, 1993, s. 151-157.
15. VENINGEROVÁ, M. - UHNÁK, J.: Využitie plynovej chromatografie pri identifikácii a stanovení chlórovaných fenolov vo vodách a rybách. In: Zborník prednášok zo XVI. seminára „Nové analytické metódy v chémii vody.“ - Hydrochémia'79. Bratislava 1979, s. 269-276.
16. GAJDUŠKOVÁ, V. a kol.: Sledování reziduí rizikových herbicidů typu chlórphenolů a nitrophenolů v potravinovém řetězci. [Výzkumná zpráva.] Brno, Výzkumný ústav veterinárního lékařství 1987. s.39.
17. CAUTREELS, W. - VAN KAUWENBERGHE, K. - GUZOLAN, L. A.: Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station. *Sci. Total Environ.*, 8, 1972, s. 79-88.
18. WEGMAN, R. C. C. - HOFSTEE, A. W. M.: Chlorophenols in surface waters in the Netherlands (1976-1977). *Wat. Res.*, 13, 1979, s. 651-657.
19. WEBER, K. - ERNST, W.: Levels and pattern of chlorophenols in water of the Weste Estuary and the German Bight. *Chemosphere*, 7(11), 1978, s. 873-879.
20. GARRETT, C. L.: Fraser river estuary study: Toxic organic contaminants. Water Quality Series, No. 123. Ottawa, Environmental Protection Service, Pacific and Yukon Region, Environment Canada 1980.
21. VALO, R. - KITUNEN, V. - SALKINOJA-SALONEN, M. - RAISANEN, S.: Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two Finnish sawmills. *Chemosphere*, 13(8), 1984, s. 835-844.
22. SITHOLE, B. B. - WILLIAMS, D. T.: Halogenated phenols in water at forty Canadian potable water treatment facilities. *J. Assoc. off. analyt. Chem.*, 69(5), 1980, s. 807-810.

23. DIETZ, F. - TRAUD, J.: Trace analysis of phenols, especially chlorophenols in water, by gas chromatography: methods and results. *Vom Wasser*, 51, 1987, s. 235-237.
24. VENINGEROVÁ, M. a kol.: Analýza rezíduí herbicídov fenoxalkánových kyselín, pyretroidov a ich degradačných produktov. [Záverečná správa.] Bratislava, Výskumný ústav preventívneho lekárstva 1990.
25. GAJDUŠKOVÁ, V. - JIAXISOVÁ, M.: In: International East-West Symposium on Contaminated Areas in Eastern Europe. Origin, Monitoring, Sanitation. Gosen, International Society of Ecotoxicology and Environmental Safety 1991, s. 23.
26. BUTTE, W. - FOOKEN, C.: Simultaneous determination of pentachlorophenol and neutral organochlorine compounds in human milk. *Fresenius'Z. analyt. Chem.*, 336, 1990, s. 511-514.
27. UHNÁK, J. a kol.: Zhodnotenie vplyvu chemických látok z potravín na zdravie detského organizmu. [Správa o plnení výskumného projektu.] Bratislava, Ústav preventívnej a klinickej medicíny 1993.
28. PRACHAR, V.: Chlórované aromatické zlúčeniny v potravinách a ich vplyv na zdravie človeka. [Doktorandská dizertačná práca.] Bratislava 1993. STU, Chemickotechnologická fakulta.
29. STIJVE, T.: Determination of pentachlorophenol and 2,3,4,6-tetrachlorophenol in edible gelatins. *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.*, 77, 1981, s. 249-253.
30. Guidelines for drinking water quality. 1. Recommendations. Geneva, WHO 1993.
31. SENES: Drinking water criteria reviews for 2,4,5-trichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 2,3,5-trichlorophenol and 2,5,6-trichlorophenol. [Report prepared for the Ontario Ministry of the Environment, Water Resources Branch, Drinking Water Section] Willowdale, Ontario, Senes Consultants Limited 1985.
32. HARDELL, L. - SANDSTROM, A.: Case-control study: soft-tissue sarcomas and exposure to phenoxyacetic acids or chlorophenols. *Brit. J. Cancer*, 39, 1979, s. 711-717.

Do redakcie došlo 29.2.1996.

Chlorinated phenols as food contaminants

I. Review on the situation in the world and in our country

MONIKA LUKÁCSOVÁ - MARTA VENINGEROVÁ
- JÁN UHNÁK - JAROSLAV ZEMANOVIČ

SUMMARY. The contribution provides review on the physical and chemical properties, industrial production and use of chlorinated phenols which are classified among priority pollutants. Methods of their analytical determination in water, soil and food are presented as well. Data on their occurrence in the environment compartments and in food indicate low levels, $\text{ng} \cdot (\text{kg/litre})^{-1}$. Data concerning the exposition of general population are limited and their exact evaluation is therefore extremely difficult. The ADI (Acceptable Daily Intake) has been suggested only for pentachlorophenol.