

Kontaminácia potravinového reťazca na Slovensku fluoridmi

I. Výskyt fluoridov v životnom prostredí

MILAN SUHAJ - OLGA SKOUMALOVÁ - ANNA BARTALSKÁ

Súhrn. Predložený príspevok prezentuje úvod do problematiky sledovania fluoridovej kontaminácie potravinového reťazca v podmienkach Slovenskej republiky. Prvá časť príspevku sa zaoberá vlastnosťami fluóru, jeho širokým využívaním v priemysle a o jeho výskyte vo všetkých zložkách životného prostredia. Hlavná pozornosť je zameraná na výskyt fluoridov v potravinárskych surovinách a požívatinách a na hygienicko-toxikologické vlastnosti tejto cudzorodej látky. Nasledujúce časti príspevku prinesú najnovšie informácie o možnostiach analytického stanovenia fluoridov v požívatinách a výsledky monitorizácie fluoridovej kontaminácie potravinového reťazca zistené v rámci koordinovaného cieľového monitoringu na Slovensku od r.1991.

Fluór, najreaktívnejší prvok v prírode, je v súčasnosti pre svoj výskyt a technické využitie, jedným z najsledovanejších kontaminantov životného prostredia. Jeho sledovaním vo vybraných zložkách potravinového reťazca bol okrem iných pracovísk poverený aj VÚP, Bratislava, ktorý súčasne vykonáva aj funkciu strediska čiastkového monitorovacieho systému „Cudzorodé látky v požívatinách a krmivách“ [1]. Systematickému sledovaniu fluóru v potravinovom reťazci v rámci koordinovaného cieľového monitoringu na Slovensku od r. 1991 predchádzalo iba sporadické sledovanie vo vybraných komoditách, najmä v silne kontaminovaných lokalitách, výsledky ktorého naznačili vážnosť a opodstatnenosť zvýšeného záujmu o riešenie problémov ohľadom tohto kontaminantu.

V predloženej prvej časti príspevku uvádzame doterajšie poznatky o fluoridovej kontaminácii životného prostredia, najmä vo vzťahu k potravinovému reťazcu. V ďalšej časti venujeme pozornosť existujúcemu súboru analytických metód na stanovenie fluoridov najmä v potravinárskych surovinách a požívatinách, ako aj modifikovaným metódam, ktoré boli vyvinuté vo VÚP Bratislava pre potreby monitorizácie celkového obsahu fluori-

Ing. Milan Suhaj, CSc., Olga Skoumalová, Anna Bartalská, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava.

dov v potravinovom reťazci v rámci uvedených projektov. Výsledky koordinovaného cieleného monitoringu fluoridov za sledované obdobie budú prezentované v záverečnej časti príspevku.

Charakteristika fluóru a jeho využitie v priemysle

To, že fluór je najreaktívnejší prvok v prírode, vyplýva z jeho zvláštného postavenia v periodickom systéme prvkov. Fluór má väčšie oxidačné schopnosti ako kyslík a chlór. Je označovaný ako „superhalogén“, alebo aj ako „podivín“ medzi prvkami. V prírode sa vyskytuje len vo forme zlúčenín (kazivec, kryolit, apatit a i.), ktoré sú stredne rozpustné, preto je obsah fluoridov vo vodách menší ako v prípade chloridov a síranov, ale vyšší ako obsah stopových prvkov.

Zlúčeniny fluóru sa využívajú pri výrobe skla, teflónu, hliníka, ocele, diamantu, pri spracovaní vyhoretých článkov atómových elektrární, regenerácii Pt a i. Elementárny fluór je zložkou raketového paliva, fluorovodík sa využíva ako leptadlo. Ďalej sa využíva ako v plynových laseroch, tak aj v laseroch z CaF_2 , vo freónových chladiacich zmesiach, ale žiaľ i pri výrobe bojových nervových jedov (sarin, soman a i.), či v bojovom palive ClF_3 prepalujúcom oceľ. Do geochemického kolobehu sa dostáva aj cestou využívania umelých fosforečných hnojív, spaľovaním uhlia, fluoridovaním pitnej vody a pod.

Výskyt fluoridov v pôde, vode a ovzduší

Obsah fluoridov v pôde rastie s nárastom podielu fľovitej zložky. Medzi celkovým obsahom fluóru a jeho obsahom v rastlinách však neexistuje žiadna priama závislosť. Obsah fluóru v rastlinách rastie jedine v prípade, že rastie obsah vylúhovateľného fluóru v pôde. Do rastlín vstupuje fluór difúziou a nie ako ostatné halogény prostredníctvom aktívneho biologického transferu pomocou „nosičov“ [2]. Celkový obsah fluóru kolíše v pôde od 2 do 40 mg/100 g pôdy a závisí od jej zloženia, lokality a zdrojov emisie [2]. V najkontaminovanejšej oblasti u nás, v okolí Žiaru nad Hronom, bol zistený obsah vodorozpustného fluóru v ornici 0,1-3,3 mg/kg a obsah sorpčne vymeniteľného fluóru 18 - 30 mg/kg [5]. Hnojenie pôdy fosforečnými hnojivami i vápnenie pôd, má za následok rast celkového i rastlinám dostupného fluóru, prejavujúci sa aj nárastom obsahu fluoridov v požívatinách. Vo fosforečných hnojivách môže byť 8,5 až 38 g fluóru/kg, vo vápenci do 300 mg/l. Dlhotrvajúce emisie a spád fluóru do pôdy, spolu s jeho vnášaním cestou umelých hnojív, vedú k nasýteniu sorpčnej kapacity pôdy a k jej postupnej degradácii.

Obsah fluóru vo vodách je limitovaný rozpustnosťou jeho solí. V zrážkových vodách je veľmi málo fluóru 0,005-0,02 mg/l. Kontaminované atmosferické zrážky môžu obsahovať 10 až 100 krát väčšie koncentrácie [2].

Povrchové riečne vody nekontaminované obsahujú v priemere 0,05 až 0,9 mg F⁻/l, vody hlbinné minerálne a z artézskych studní viac ako 1 mg/l, vody pitné do 1,5 mg/l.

V ovzduší nekontaminovaných oblastí možno nájsť koncentrácie fluóru od 0,05 do 1,89 µg/m³ vzduchu. Spád fluóru z emisií v exponovaných priemyselných oblastiach (oceliarne, hlinikárne a i.) býva až 20 kg/ha/rok. Zdrojom emisií sú najmä hlinikárne, odkiaľ fluórové exhaláty unikajú z elektrolytickej výroby hliníka a z kryolytuhlíkovej trosky vo forme fluorosólov. Podľa emisných limitov (č. 218/1992 Zb.) je pri hmotnostnom toku viac ako 50 g/h maximálna prípustná koncentrácia F⁻ v nosnom plyne 5 mg/m³.

Obsah fluóru v požívatinách

Do organizmu vstupuje fluór z vody, atmosféry a u živočíchov krmivom a potravinami. V starších rastlinách býva najviac fluóru v koreňoch, menej v stonkách a listoch, najmenej v plodoch. Živočíchy obsahujú v mäkkých tkaniach obyčajne menej než 1 mg/kg, len niektoré žľazy (najmä hypofýza), koža, zuby a kosti majú relatívne vyššie obsahy.

Priemerný obsah fluóru v ľudskom tele dosahuje 35-37 mg/kg telesnej hmotnosti, celkové množstvo 2600 mg a denná potreba 0,5 až 2,5 mg [9].

Z praktického hygienického hľadiska je významné, že obsah fluóru v rastlinných materiáloch využívaných pre ľudskú výživu, dosiahli v priemyselne vyspelých štátoch hodnotu, ktorá zodpovedá vo väčšine prípadov najvyššiemu prípustnému obsahu fluóru vo väčšine požívatín 2,5 mg/kg [2].

V potravinách je pomerne málo fluóru. V tabulke 1. uvádzame prehľad o výskyte fluóru v jednotlivých potravinárskych surovinách a požívatinách. Väčšie množstvo fluóru sa vyskytuje najmä v čaji, syroch, morských rybách a minerálnych vodách. Obsah fluóru v strave môže byť zvýšený aj zásluhou niektorých technologických operácií pri spracovaní potravín, napr. leštením ryže a hrachu pomocou mastenca (3MgO.4SiO₂.H₂O), využitím fluoridovanej vody vo výrobkoch, ktoré sa potom zahusťujú (želatína), vyextrahovaním fluoridov z kostí pri varení potravín, využitím technickej kyseliny fosforečnej v technológii výroby syrov, konzervovaním vín fluoridmi, využitím kypriacich práškov pri pečení, ochranou rastlín pesticídmi obsahujúcich fluór a pod. Fluór sa uvoľňuje aj zo stien teflonových panvíc pri varení, naproti tomu hliníkové nádoby fluór z vody pri varení odoberajú.

K výraznému zvýšeniu fluóru v niektorých surovinách dochádza najmä v kontaminovaných oblastiach. Nie je zriedkavé, keď sa v takýchto oblastiach zistí obsah fluóru v určitých komoditách na úrovni niekoľkých desiatok mg/kg (vňať zeleru 77-135 mg/kg sušiny, petržlenová vňať 56 mg/kg sušiny, šalát 82 mg/kg sušiny, obilniny 30 mg/kg, zemiaky 20 mg/kg [2,4]). V r.1980 až 1981 sa v okolí našej hlinikárne v Žiari nad Hronom zisťoval vplyv fluórových emisií na dominantné agrofytoocenózy [6], výsledkom ktorého boli alarmujúco vysoké

koncentrácie fluóru v sledovaných komoditách (trávne porasty 134 mg/kg sušiny, obilniny v zrne 59,2 mg/kg, zemiaky 20 mg/kg [6]). Aj tieto skutočnosti viedli k tomu, aby fluór ako cudzorodá látka bol systematicky sledovaný v rámci v súčasnosti realizovaných monitorizačných projektov v rezorte MP SR. Bližšie podrobnosti o tejto problematike možno získať z prác [10,11].

Tabuľka 1. Výskyt fluóru v potravinárskych surovinách a požívatinách [3].

Table 1. Flourine occurrence in food raw material and comestibles [3].

KOMODITA ¹	mg F ⁻ /kg
semená rastlín	pšenica Ergo 0,3 - 0,4[4]; jačmeň Maja 0,5 - 0,6 [4]; pšenica 0,8; raž 0,7; ovos 1,2; jačmeň 1,1; proso 0,8; ryža 0,8; kukurica 0,6; hrach 0,3; fazuľa 0,4; šošovica 0,3; sója 1,2; orechy grécke 6,9
múka	pšeničná 0,2
chlieb	ražný 0,4; pšeničný 0,6
čaj	5 - 100
káva	menej ako 1
med	1
čokoláda	mliečna 0,5
kakao	prášok 0,5 - 2,45
mlieko a mliečne výrobky	kravské 0,2; sterilizované 0,2; tvaroh 0,32; smotana 0,17; kefír 0,2; acidofilné mlieko 0,2; jogurt 0,2; sušené mlieko 1,1 - 1,5; zahustené 0,35; mrazené ml. výr. 0,22; syry 1,6
ovocie	višňa 0,1; hruška 0,1; broskyňa 0,2; slivka 0,02; jablko 0,08; citrón 0,1; jahody 0,1; marhule 0,2; marhule-pulpa 35 [4]
zelenina	baklažán 0,14; kapusta 0,1; zemiaky 0,3; mrkva 0,55; uhorky 0,17; šalát 0,3; cvikla 0,2; paradajky 0,2; tekvica 0,9; hríby 0,6; petržlen - koreň 0,1 - 0,7 [4]; kel 3; špenát suš. 0,1 - 28,3 [4]
mäso a výrobky z mäsa	bravčové 0,7; hovädzie 0,6; baranie 1,2; telacie 0,9; králičie 0,7; hovädzia pečeň 2,3; brojlery 1,3; kuracie 1,3; prepeličie 0,98; kačacie 1,3; slepačie vajcia 0,6; vaječný prášok 2
rybie mäso	okúň morský 1,4; sardinky 4,3; sled 3,8; skumbria 14; stavrida 4,3; treska 7; tuniak 10; úhor 1,6; štika 0,25; kreveta (konzerv.) 0,85; makrely 27,8 [4]
nápoje	minerálne stolové vody 0,2 - 8,5; víno 0,1 - 0,4; pivo menej ako 0,5; nápoje menej ako 0,5
soľ stolová	3

1 - commodity.

Hygienicko-toxikologická charakteristika

Fluoridy sú omnoho jedovatejšie ako iné halogenidy, fluoridový anión je asi 20 krát jedovatejší ako anión chloridový [8]. Je protoplazmatickým jedom, ktorý zasahuje do enzymatických procesov. Pri akútnej otrave sa najprv prejavajú príznaky dráždenia zažívacieho systému (bolesti brucha, zvracanie a hnačky), neskôr epileptiformné kŕče. Fluoridy poškodzujú ľadviny a pečeň. Pri chronickej otrave, nazývanej fluoróza, dochádza k poškodeniu zubov (zubná fluoróza) a kostí. Fluoróza vzniká pri dennej inhalácii fluoridov 3 až 6 mg v priebehu niekoľkých rokov. Na zuboch sa objavujú biele kriedovité škvrny, zavinené nedokonalou kalcifikáciou, ktoré neskôr zožltnú, zhnednú až zčernajú. Na druhej strane nedostatok fluóru vedie k zvýšenej tvorbe zubného kazu. Optimálny obsah fluoridov v pitnej vode fluoridovanej za účelom obmedzenia kazivosti zubov by však nemal prekročiť 1 mg/l. Zvýšené ukladanie fluóru v kostiach vedie k zhrubnutiu kostí, k sťaženej pohyblivosti, celkovým zmenám, ktoré môžu byť príčinou zlomenín. K ťažkej kostnej fluoróze dochádza pri dennom príjme 18 až 20 mg v priebehu 10 až 20 rokov. Ďalším prejavom chronického pôsobenia je anémia, zmeny srdcového svalu, kalcifikácia cievnych stien a pod.

Na fluoridy sú veľmi citlivé včely, kozy a hovädzí dobytok. Z rastlín na emisie fluóru veľmi citlivo reagujú kukurica, cirok, marhule, slivky a borovice, najmenej citlivé sú tabak, rajčiny a lucerka.

V zmysle hygienických požiadaviek na cudzorodé látky v požívatinách [7] je najvyššie prípustné množstvo fluóru v požívatinách uvedené v tabuľke 2. Najvyššie povolené množstvo fluóru v krmivách (Zb. zák.č.117/1987) uvádza tabuľka 3. Za hraničnú celkovú kŕmnu dávku sa uvádza hodnota 30 mg F⁻/kg objemového krmiva čerstvého, resp. 100 mg F⁻/kg sušeného objemového krmiva. Celková kŕmna dávka je podľa tohto nariadenia pre hovädzí dobytok, ovce a kozy 30, pre ošípané 100, mladú hydinu 250 a dospelú hydinu 350 mg/kg.

Tabuľka 2. Najvyššie prípustné množstvo fluóru v požívatinách.
Table 2. The highest permitted level of fluorine in comestibles.

POŽÍVATINA ¹	mg/kg
mlieko a mliečne výrobky, ostatné nealkoholické nápoje, alkoholické nápoje	1,5
mäso, obilniny, ovocie, zelenina a zeleninové výrobky, ovocné šťavy	2,5
tavené sýry	7,5
morské ryby a výrobky z nich, mäkkýše, kôrovce	30
čaj	100
ostatné poživatiny	2,5

1 - comestibles.

Tabuľka 3. Najvyššie povolené množstvo fluóru v krmivách.
Table 3. The highest permitted level of flourine in foodstuffs.

KRMIVO ¹	mg/kg
kŕmne mlieko	10
objemové krmivá čerstvé, obilniny, sušené mlieko a mliečne kŕmne zmesi, bielkovinové krmivá rastl. pôvodu	30
kŕmne zmesi doplnkové, bielkovinové krmivá živoč. pôvodu, náhradné krmivá	2
objemové krmivá sušené, minerálne doplnky	3

1 - foodstuffs.

Literatúra

1. KOVÁČ, M. a kol.: Cudzorodé látky v požívatinách a krmivách. Správy za r. 1993 a 1994, Stredisko pre vyhodnocovanie výskytu cudzorodých látok, VÚP, Bratislava, 25 s., 20 s.
2. VALACH, R.: Výskyt a koloběh fluoru v přírode a některé aspekty vlivu fluoru na organizmy. In: Zborník zo sympózia „Fluór v životnom prostredí“, MPVŽ SR, SPPLPV pri SAV, UVSH, Donovaly, 1984, 95 s.
3. SKURICHIMA, I.M.: Chimičeskij sostav piščevykh produktov. Kniga 2, Agropromizdat, Moskva, 1987, 360 s.
4. RIPPEL, A. - SZOKOLAY, A.: Analytické metódy stanovenia a dynamika obsahu fluóru v požívatinách. In: Zborník zo sympózia „Fluór v životnom prostredí“, MPVŽ SR, SPPLPV pri SAV, UVSH, Donovaly, 1984, 95 s.
5. JURÁN, C.: Účínok pôsobenia fluórových emisií na poľnohospodársku pôdu v oblasti Žiaru n/Hronom. In: Zborník zo sympózia „Fluór v životnom prostredí“, MPVŽ SR, SPPLPV pri SAV, UVSH, Donovaly, 1984, 95 s.
6. KRAJČÍROVÁ, D.: Vplyv fluórových emisií na dominantné agrofytocenózy. In: Zborník zo sympózia „Fluór v životnom prostredí“, MPVŽ SR, SPPLPV pri SAV, UVSH, Donovaly, 1984, 95 s.
7. Zbierka zákonov č.2/1994, Vyhláška MZ SR z 10.12.1993, ktorou sa ustanovujú hygienické požiadavky na cudzorodé látky v požívatinách.
8. MARHOLD, J.: Přehled průmyslové toxikologie, Anorganické látky, Avicenum, Zdravotnické nakladatelství, Praha, 1980, s. 522.
9. MIKO, M. - JANÍČEK, G. - KAJABA, I.: Základy výživy, SVŠT - CHTF, Bratislava, 1988, s. 191.
10. SZOKOLAY, A. - RIPPEL, A. - GRUNT, J.: Vplyv exhalátov hliníkárne na obsah fluóru v ovocí, zelenine a obilí. Poľnohospodárstvo, 7, 1960, s. 497 - 503.
11. ROSÍVAL, J. - SZOKOLAY, A.: Cudzorodé látky v požívatinách. Osveta, Martin, 1969, 318 s.

Do redakcie došlo 5.5.1995.

Contamination of food chain in Slovakia by fluorides
I. Fluorides occurrence in environment

MILAN SUHAJ - OLGA SKOUMALOVÁ - ANNA BARTALSKÁ

Summary. Submitted contribution provides an introduction into the topic of monitoring food chain contamination by fluorides under the conditions prevailing in Slovak Rep. First part of the contribution deals with properties of fluorine, its wide applications in industrial sector and its occurrence in all constituents of environment. Primary attention is being focused on the occurrence of fluorides in food raw materials and foodstuffs and on hygienico-toxicological properties of this foreign substance. Next parts of the contribution in question bring latest information on the possibilities of analytical determination of fluorides in foodstuffs and provide results of monitoring of food chain contamination by fluorides gained within the framework of coordinated and targeted monitoring in Slovakia since 1991.