

## **Kontaminácia potravinového reťazca fluoridmi na Slovensku**

### **III. Výsledky monitorizácie fluoridov v rokoch 1993 - 1996**

PATRÍCIA ZAUŠKOVÁ - MILAN SUHAJ

**SÚHRN.** V príspevku sa predkladajú výsledky sledovania obsahu fluoridov v jednotlivých komoditách potravinového reťazca v rámci monitorovacieho systému v rokoch 1993 - 1996. Obsah fluoridov bol zisťovaný pomocou fluoridovej selektívnej elektródy. Celkovo bolo zistených len 5 % testovaných vzoriek s nadlimitným obsahom fluoridov. V posledných dvoch rokoch pozorovania sa stav kontaminácie potravinového reťazca v sledovaných oblastiach výrazne zlepšil, neboli zistené žiadne nadlimitné obsahy fluoridov.

Mnohé prvky, ktoré sú sledované ako cudzorodé prvky v potravinách, sú často významné pre organizmus, keď sa nachádzajú v potrave v optimálnom množstve. Medzi takéto patrí aj fluór vo forme anorganických solí - fluoridov. Z praktického hygienického hľadiska bol určený najvyšší prípustný obsah fluoridov vo väčšine potravín na úrovni  $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  [1]. K výraznému zvýšeniu  $\text{F}^-$  v niektorých surovinách dochádza najmä v kontaminovaných oblastiach (spracovanie kryolitu pri výrobe hliníka). Fluoridový anión je protoplazmovým jedom, ktorý zasahuje do enzýmových procesov a poškodzuje obličky a pečeň. Pri chronickej otrave fluoridmi - fluoróze dochádza k poškodeniu zubov a kostí (zhrubnutie). 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  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  [2].

V poslednom období sa zistilo rozšírenie dentálnej fluorózy. Aj keď sa prejavila len v miernych stupňoch závažnosti, je zrejmé, že sa zvýšil príjem fluoridov, jednak používaním terapeutických a kozmetických produktov obsahujúcich  $\text{F}^-$  a tiež zvýšením obsahu  $\text{F}^-$  v potravinovom reťazci [3]. Aj

---

Ing. Patrícia ZAUŠKOVÁ, Ing. Milan SUHAJ, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P.O.box 25, 820 06 Bratislava.

tieto skutočnosti viedli k tomu, aby fluoridy ako cudzorodá látka boli sledované v rámci monitorizačných projektov [4]. Práca zahŕňa výsledky stanovení obsahu fluoridov v potravinovom reťazci za posledné štyri roky vo vybraných oblastiach Slovenska.

### **Materiál a metódy**

Na meranie množstva fluoridov sme použili mV (pH)-meter HACH One Lab. s ISE fluoridovou elektródou. Biologické vzorky sme zmineralizovali suchou cestou v alkalickom prostredí. Po rozpustení sme upravili pH roztoku na hodnotu 5,0 - 5,5 kyselinou citrónovou a tlmivým roztokom TISAB. Celkový obsah  $F^-$  sme vypočítali po zmeraní elektródového potenciálu vo vzorke a odčítaní koncentrácie z analytickej čiary. Napájaciu vodu sme merali priamo bez predchádzajúcej mineralizácie. Detekčný limit pre  $F^-$  bol  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$  a medza stanovenia počítaná podľa IUPAC bola  $0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Metódu sme kontrolovali na referenčnom materiáli „Fluoride Composition in corn GBW 08506“ so zaručeným obsahom fluoridov  $F = 1,91 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $s_x = 0,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Podrobné informácie o problematike kontaminácie potravín fluoridmi a analytických metódach využívaných v rámci monitorizácie sme uviedli v predchádzajúcich príspevkoch [2,5].

### **Výsledky a diskusia**

V rokoch 1993 - 1996 sme v rámci čiastkového monitorovacieho systému „Cudzorodé látky v požívatinách a krmivách“ v subsystéme „Koordinovaný cielený monitoring“ analyzovali 403 vzoriek na obsah fluoridov. Vzorky rastlinného a živočíšneho pôvodu boli odobraté z vybraných oblastí SR (okres Nové Zámky, Žarnovica, Banská Štiavnica, Pezinok, Dunajská Streda, Košice, Žiar nad Hronom, Bratislava IV.). Výber lokalít pre KCM sme vykonali na základe schválenej metodiky v spolupráci so skúšobnými orgánmi tak, aby z územného hľadiska boli zahrnuté reprezentatívne regióny SR. Zistené výsledky sú uvedené v tabuľke 1. a 2., pričom obsah fluoridov v každej vzorke sme stanovili ako priemer troch paralelných stanovení.

Z výsledkov monitoringu vyplýva, že najvyššie obsahy  $F^-$  v rastlinných produktoch sme namerali v repke olejke v prvom roku sledovania, kde bol prekročený aj limit  $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Vyšší priemerný obsah sme zistili v kukurici (1993), kde bolo vyššie percento nadlimitných vzoriek. Ostatné obilniny boli vyhovujúce.

TABUĽKA 1. Fluoridy vo vybraných komoditách v roku 1993 a 1994.

TABLE 1. Fluoride in selected commodities in 1993 and 1994.

Názov vzorky <sup>1</sup>	Hygien. limit <sup>2*</sup>	1993			1994		
		Počet vzoriek <sup>3</sup>	Priemer <sup>4</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Percento nadlimit. <sup>5</sup>	Počet vzoriek <sup>3</sup>	Priemer <sup>4</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Percento nadlimit. <sup>5</sup>
pšenica <sup>6</sup>	2,5	10	1,01	0	13	1,58	10
jačmeň <sup>7</sup>	2,5	7	0,79	0	2	3,0	50
raž <sup>8</sup>	2,5	3	0,30	0	3	1,35	0
kukurica <sup>9</sup>	2,5	5	2,82	40	2	2,0	0
repka <sup>10</sup>	2,5	3	30,8	100	-	-	-
ovocie <sup>11</sup>	2,5	-	-	-	2	0,3	0
hovädzie mäso <sup>12</sup>	2,5	24	0,40	0	11	0,57	0
hovädzia pečeň <sup>13</sup>	2,5	24	2,6	40	11	0,67	0
mlieko <sup>14</sup>	1,5	13	0,99	15	9	0,15	0
krmne obilie <sup>15</sup>	30,0	2	0,11	0	2	1,0	0
iné krmoviny <sup>16</sup>	30,0	20	1,06	0	11	1,06	0
OKČ <sup>17</sup>	30,0	16	3,55	0	21	0,89	0
napájacia voda <sup>18</sup>	1,5	23	0,20	0	8	LQ	0

OKČ - objemové krmivo čerstvé, \* - Potravinový kódex SR [1]

1 - commodity, 2 - hygiene maximum limit in Slovak Food Codex [1], 3 - number of samples, 4 - average value, 5 - percentage of samples exceeding the maximum limit, 6 - wheat, 7 - barley, 8 - rye, 9 - corn, 10 - rape seed, 11- fruit, 12 - beef, 13 - beef liver, 14 - milk, 15 - feeding cereals, 16 - other fodder, 17 - forage, 18 - feeding water.

U živočíšnych produktov najvyššie priemerné obsahy dosiahla hovädzia pečeň (1993). V krmovinách sme namerali relatívne nízke obsahy oproti limitu 30 mg.kg<sup>-1</sup>. V napájacej vode sme zistili nízky obsah fluoridov. Mlieko ako potravinárska surovina obsahovalo v priemere podlimitné množstvo F<sup>-</sup>.

Treba konštatovať, že vzorky s nadlimitným obsahom fluoridov sa v kontaminovaných oblastiach vyskytli iba v prvom roku pozorovania v rámci KCM, ako aj v starších a sporadicky vykonávaných sledovaniach [2], kedy sa využívala stará technológia výroby Al s vysokými emisiami F<sup>-</sup>. Zdá sa, že zníženie výroby hliníka na začiatku 90-tych rokov a neskôr prechod na novú ekologicky šetrnejšiu technológiu výroby sa prejavil pozitívne - znížením počtu nevyhovujúcich testovaných vzoriek v sledovaných oblastiach.

Výsledky pozorovania z r. 1993, ktoré sú vzhľadom na zistené obsahy fluoridov v jednotlivých komoditách a niektoré prekročené limity, najnepriaznivejšie, zodpovedajú svojimi hodnotami obsahu fluoridov, ktoré boli

TABULKA 2. Fluoridy vo vybraných komoditách v roku 1995 a 1996.

TABLE 2. Fluoride in selected samples in 1995 and 1996.

Názov vzorky <sup>1</sup>	Hygien. limit <sup>2*</sup>	1995			1996		
		Počet vzoriek <sup>3</sup>	Priemer <sup>4</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Percento nadlimit. <sup>5</sup>	Počet vzoriek <sup>3</sup>	Priemer <sup>4</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	Percento nadlimit. <sup>5</sup>
pšenica <sup>6</sup>	2,5	5	1,32	0	-	-	0
kukurica <sup>7</sup>	2,5	8	2,2	0	2	2,1	0
zelenina <sup>8</sup>	2,5	2	0,85	0	1	1,15	0
hovädzie mäso <sup>9</sup>	2,5	7	0,73	0	19	0,87	0
hovädzia pečeň <sup>10</sup>	2,5	8	0,41	0	18	1,06	0
mlieko <sup>11</sup>	1,5	6	0,34	0	19	0,48	0
krmné obilie <sup>12</sup>	30,0	8	1,24	0	5	1,14	0
iné krmoviny <sup>13</sup>	30,0	8	2,4	0	21	2,84	0
OKČ <sup>14</sup>	30,0	13	1,9	0	3	4,0	0
napájacia voda <sup>15</sup>	1,5	6	LQ	0	20	LQ	0

OKČ - objemové krmivo čerstvé. \* - Potravinový kódex SR [1].

1 - commodity, 3 - hygiene maximum limit, 4 - number of samples, 5 - average value, 6 - percentage of samples exceeding the maximum limit, 7 - wheat, 8 - corn, 9 - vegetables, 10 - beef, 11 - beef liver, 12 - milk, 13 - feeding cereals, 14 - other fodder, 15 - forage, 16 - feeding water.

zistené v kontaminovaných oblastiach aj v iných krajinách, napr. v Poľsku v okolí Krakova (oceliarne), kde bol zistený zvýšený obsah fluoridov v zelenine (0,54 - 8,82 mg.kg<sup>-1</sup> čerstvej hmotnosti) [3], najmä v petržlenovej vňati a šaláte. Obsah fluoridov vo vzorkách z ďalších rokov pozorovania zodpovedá normálnemu obsahu fluoridov v potravinách a je porovnateľný so zisteniami iných autorov [4,6].

Z výsledkov pozorovania kontaminácie potravinového reťazca vyplýva relatívne nízky stupeň ohrozenia potravín fluoridmi (iba 20 nadlimitných vzoriek, čo predstavuje 5 % z celkového počtu analyzovaných za celé obdobie sledovania). Trvalým ďalším zdrojom kontaminácie je fluór z umelých hnojív. Zdá sa, že racionálnejšie hospodárenie s umelými hnojivami v nových ekonomických podmienkach a cenová politika má za následok šetrnejšie aplikovanie týchto látok do pôdy oproti minulosti, čo tiež pozitívne vplyva na kvalitu životného prostredia i potravinového reťazca.

## Záver

Možno konštatovať, že z celkového množstva vzoriek v sledovanom období rokov 1993 - 1996 bolo na obsah  $F^-$  iba 5 % nadlimitných. To poukazuje na relatívne nízku kontamináciu potravinového reťazca fluoridmi. Navyše obsah fluoridov vo vzorkách v ostatných rokoch sledovania neprekročil stanovené limity, tzn. že vďaka ekologicky šetrnejšej výrobe hliníka a aplikácii umelých hnojív v poľnohospodárstve sa stav kontaminácie potravin fluoridmi v SR výrazne zlepšil.

## Literatúra

1. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva SR a Ministerstva zdravotníctva SR č. 981/1996-100 z 20.5.1996, ktorým sa vydáva prvá časť a prvá, druhá a tretia hlava druhej časti potravinového kódexu SR. Vestník Ministerstva zdravotníctva SR, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 113-117.
2. SUHAJ, M. - SKOUMALOVÁ, O. - BARTALSKÁ, A.: Kontaminácia potravinového reťazca na Slovensku fluoridmi. I. Výskyt fluoridov v životnom prostredí. Bull. potrav. Výsk., 34, 1995, č. 1-2, s. 83-89.
3. KRELOWSKA-KULAS, M.: Content of fluorine in vegetables and fruits from an industrial area. Nahrung, 38, 1994, 4, s. 397-401.
4. ADAIR, S. M. - LEVERETT, D.: Fluoride content of school lunches from an optimally fluoridated and a fluoride-deficient community. J. Compos. Anal., 4, 1991, s. 216-226.
5. SUHAJ, M. - ZAUŠKOVÁ, P.: Kontaminácia potravinového reťazca na Slovensku fluoridmi. II. Stanovenie fluoridov metódou kapilárnej izotachoforézy a iónovo-selektívnou elektródou. Bull. potrav. Výsk., 35, 1996, č. 1-2, s. 33-38.
6. DABEKA, W. R. - MCKENZIE, A. D.: Survey of lead, cadmium, fluorine, nickel and cobalt in food composites in 1986 - 1988. J. AOAC int., 78, 1995, č. 4, s. 897-909.

Do redakcie 7.5.1997.

### Contamination of food chain by fluorides in Slovakia III. Results of fluoride monitoring in 1993 - 1996

ZAUŠKOVÁ, P. - SUHAJ, M.: Bull. potrav. Výsk., 36, 1997, p. 141-145.

SUMMARY. Some results of food chain contamination with fluorides, determined within coordinated and targeted monitoring in Slovakia in 1993 - 1996, are presented. Fluorides in food-stuffs were determined using fluoride selective electrode after mineralization of samples in alkaline conditions and dilution in a TISAB buffer. Only 5 % of tested samples exceeded the maximum hygiene limit values. Since 1994, the situation in fluoride contamination of food chain has been significantly improved and in no case the fluoride content exceeded the maximum limit.