

Výskyt a optimalizace stanovení reziduí polychlorovaných bifenyľů (PCB) v potravinách a surovinách živočišného původu

MILADA VÁVROVÁ – ANTONÍN MIKULÍK

Souhrn. Metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu byla zjišťována rezidua polychlorovaných bifenyľů v potravinách a surovinách živočišného původu za období 1983–1987. Z výsledků vyplynulo, že pozitivní nálezy se vyskytovaly v 80 % případů, přičemž žádná z hodnot průměrného obsahu rezidií PCB nepřesahovala praktické reziduální limity, prozatímne stanovené Ministerstvem zdravotnictví ČSR (mléko 0,5 mg.kg⁻¹, maso a masné výrobky 1,0 mg.kg⁻¹, maso hovězí 1,5 mg.kg⁻¹, vejce 0,3 mg.kg⁻¹ – vztaženo na tuk; dětská mléčná výživa 0). Naše studie zahrnující širokou škálu potravin a surovin živočišného původu svědčí pro naléhavou nutnost systematického sledování hladin reziduí PCB ve všech potravinách, především s vyšším obsahem tuku a potravin určených pro dětskou výživu.

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou znečišťujícím faktorem na bázi chloru, který se rozšířil do všech součástí životního prostředí.

Hlavními směry aplikace PCB v Československu, které bylo rovněž výrobcem komerčních přípravků na bázi PCB (Delor 102 až 106; Hydeler 103, 104, 137; Delotherm), byly zejména elektrotechnický průmysl, strojírenství a chemie [1, 2]. Na rozdíl od DDT a všech ostatních chlorovaných uhlovodíků pesticidního typu se PCB dostávaly do životního prostředí nechtěně, a to zvláště díky tzv. aplikacím „open-ended“ včetně nevhodného ukládání na skládkách či vypouštění do vodních toků. Tyto látky lze ve velkém měřítku likvidovat obtížně, což souvisí s jejich mimořádnou chemickou stálostí, jejich termický rozklad probíhá až za teplot vyšších než 1000 °C [3–5]. Za nižších teplot mohou být PCB prekursorem chlorovaných dibenzofuranů a dibenzodioxinů, jejichž vysoká toxicita je všeobecně známa [6, 7].

První zmínky o reziduích těchto látek v potravinách se týkaly ryb [8]; bylo totiž prokázáno, že 15 % spotřebovaného množství PCB se dostane do vody buď přímo nebo prostřednictvím půdy. Z vody jsou PCB bioakumulovány řa-

RNDr. Milada Vávrová, CSc., prof. MVDr. Antonín Mikulík, DrSc., Katedra hygieny a technologie potravin Vysoké školy veterinární, Palackého 1-3, 612 42 Brno.

sami a planktonem a dostávají se tak do potravinových řetězců [9, 10]. Současně bylo vypočteno, že rozdělovací koeficient mezi vodou a tukem je tak velký, že ryby žijící delší dobu ve vodě kontaminované stopovými koncentracemi PCB zkoncentrovaly v sobě tyto látky až 1000krát [9, 11]. Distribuce PCB v rybách není rovnoměrná, nejvíce se rezidua hromadí v tukových tkáních, v centrální nervové soustavě, mozku, játrech, ledvinách, žlučníku a dalších vnitřních orgánech [11]. Shaw a Connell [10] uvedli, že nejvyšší bioakumulaci vykazují PCB s 5 až 7 atomy chloru, které jsou i nejvíce toxické. Mnoho zajímavých studií o přítomnosti PCB se týkalo mléka a mléčných výrobků [12, 13]. Naproti tomu ucelenější studie o přítomnosti PCB v masě nejsou známy, dostupné údaje jsou vesměs součástí souhrnných studií. Nejpodrobnější studie byly vypracovány ve Švédsku a v NSR a vyplynulo z nich, že nejvíce kontaminovanými potravinami jsou rostlinné oleje a tuhy ($0,005 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), máslo a mléčný tuk ($0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), tuhy izolované z tkání hospodářských zvířat ($0,15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a žloutek ($0,03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Z těchto hodnot vypočetli v NSR rovněž denní příjem PCB z potravin živočišného původu, který je vztažený na průměrnou dietu a činí 25–30 μg [14–16].

Podobná studie nebyla dosud u nás zveřejněna, a proto je naší snahou seznámit odbornou veřejnost s nálezy reziduí PCB v letech 1983–1987, které se běžně vyskytovaly v potravinách a surovinách živočišného původu z Jihomoravského a Jihočeského kraje.

Materiál a metody

Rezidua PCB byla zjišťována v následujících potravinách a surovinách živočišného původu: vepřové sádlo, vepřové maso, šunka, hovězí lůj, hovězí maso, vaječný žloutek, ztužené pokrmové tuhy smetol a hera, mléko Tatra, sušené mléko, feminar, sunar, máslo. Vzorky masa, sádla a loje byly odebírány přímo z masokombinátů Jihomoravského a Jihočeského kraje, vaječný žloutek pocházel z oblasti závodu, kde se PCB používaly při průmyslové výrobě. Ostatní vzorky byly zakoupeny v konzumní síti.

Rezidua PCB byla izolována postupem spočívajícím v extrakci tuku, čištění na koloně florisilové nebo z oxidu hlinitého, odstranění rezidií organochlorových insekticidů na dvousložkové koloně (silikagel, celit 545) a v zahuštění vzorku na určitý objem. Vlastní stanovení reziduí se provádělo metodou plynové chromatografie s ECD za následujících chromatografických podmínek: teplota detektoru 245 °C, teplota injektoru 225 °C, teplota kolony 195–205 °C; kolona délky 2,2 m, průměr 2 mm, náplň kolony 5 % DC 200 nebo

3 % OV 101 na Varaportu 30; nosný plyn N_2 , průtok 55 ml.min⁻¹. Identifikace jednotlivých píků byla prováděna srovnáním se směsným standardem Deloru 103 a 106, kvantitativní hodnocení metodou vybraných píků [2].

Stanovení výtěžnosti analytického postupu se u všech vyšetřovaných vzorků provádělo tak, že se paralelně ke každému extraktu obsahujícímu určitý přirozený obsah reziduí PCB přidával směsný standard Deloru 103 a 106 o koncentraci 0,5 µg.ml⁻¹ a po provedení celého analytického postupu u obou paralelních vzorků byla vypočtena výtěžnost v %.

Optimalizace separace byla provedena postupem rozpracovaným Krupčíkem [17].

Výsledky a diskuse

Přirozený obsah reziduí PCB, vztažený na tukový podíl, ve sledovaných vzorcích je uveden v tabulce 1. Z tabulky vyplývá, že průměrný obsah reziduí byl nejvyšší u vepřového sádla – 0,198 mg.kg⁻¹, dále následoval hovězí lůj –

Tabulka 1. Obsah reziduí PCB v potravinách a surovinách živočišného původu
Table 1. PCB residues content in food and raw materials of animal origin

Vzorek ¹	n	PCB v mg.kg ⁻¹ – vztaženo na tuk ²		
		průměr ³	minimum ⁴	maximum ⁵
Vepřové sádlo ⁶	96	0,198	0,0	0,514
Vepřové maso ⁷	68	0,026	0,0	0,315
Šunka ⁸	60	0,085	0,0	0,112
Hovězí lůj ⁹	35	0,099	0,0	0,296
Hovězí maso ¹⁰	35	0,014	0,0	0,152
Vaječný žloutek ¹¹	35	0,069	0,0	0,352
Smetol ¹²	15	0,009	0,0	0,048
Hera ¹³	20	0,016	0,0	0,065
Mléko Tatra ¹⁴	20	0,011	0,0	0,090
Sušené mléko ¹⁵	30	0,009	0,0	0,025
Feminar ¹⁶	15	0,001	0,0	0,009
Sunar ¹⁷	15	0,002	0,0	0,011
Čerstvé máslo ¹⁸	35	0,015	0,0	0,045
Čajové máslo ¹⁹	20	0,004	0,0	0,025
Stolní máslo ²⁰	15	0,014	0,0	0,265

Mez stanovitelnosti: produkty živočišného původu – 0,0005 mg.kg⁻¹; Determination limit: products of animal origin – 0,0005 mg.kg⁻¹.

¹Sample; ²PCB in mg.kg⁻¹ with respect to fat; ³Average; ⁴Minimum; ⁵Maximum; ⁶Pork fat; ⁷Pork meat; ⁸Ham; ⁹Beef fat; ¹⁰Beef; ¹¹Egg yolk; ¹²Fat Smetol; ¹³Fat Hera; ¹⁴Milk Tatra; ¹⁵Powder milk; ¹⁶Powder milk Feminar; ¹⁷Powder milk Sunar; ¹⁸Fresh butter; ¹⁹Tea butter; ²⁰Dish butter.

0,099 mg.kg⁻¹, šunka – 0,085 mg.kg⁻¹ a vaječný žloutek – 0,069 mg.kg⁻¹. Průměrné nálezy u ostatních vzorků byly podstatně nižší, přičemž vůbec nejnižší hodnotu měly výrobky určené pro dětskou a kojeneckou výživu – feminar a sunar (0,001 a 0,002 mg.kg⁻¹, vztaženo na tuk). Kromě průměrné hodnoty je v tabulce uveden také minimální a maximální obsah reziduí u každého druhu vyšetřovaných vzorků. Ve všech případech byl minimální obsah (v tabulce označený 0,0) pod mezí stanovitelnosti použité metody. Maximální obsah vycházející z individuálních hodnot byl opět nejvyšší u vepřového sádla – 0,514 mg.kg⁻¹, dále následuje vaječný žloutek – 0,352 mg.kg⁻¹, vepřové maso – 0,315 mg.kg⁻¹, hovězí lůj – 0,296 mg.kg⁻¹ a stolní máslo – 0,265 mg.kg⁻¹. Veškeré hodnoty jsou vztaženy na tukový podíl. Maximální hodnoty zjištěné u ostatních vyšetřovaných vzorků byly podstatně nižší. Přitom je zřejmé, že ani tyto hodnoty se nepřibližují prozatímním praktickým reziduálním limitům stanoveným Ministerstvem zdravotnictví ČSR (mléko 0,5 mg.kg⁻¹, maso a masné výrobky, s výjimkou masa hovězího 1,0 mg.kg⁻¹, maso hovězí 1,5 mg.kg⁻¹, vejce 0,3 mg.kg⁻¹ – vztaženo na tuk).

V tabulce 2 jsou uvedeny vypočtené hodnoty výtěžnosti analytického postupu pro stanovení reziduí PCB u jednotlivých vyšetřovaných vzorků. Z

Tabulka 2. Výtěžnost analytického postupu při stanovení reziduí PCB v potravinách a surovinách živočišného původu

Table 2. Effectivity of analytical procedure in PCB residues determination in food and raw materials of animal origin

Vzorek ¹	n	Výtěžnost metody ² [%]
Vepřové sádlo ³	45	94,2 ± 2,3
Vepřové maso ⁴	35	92,7 ± 1,6
Šunka ⁵	12	93,0 ± 2,3
Hovězí lůj ⁶	10	93,2 ± 0,9
Hovězí maso ⁷	35	91,2 ± 2,6
Vaječný žloutek ⁸	26	89,5 ± 1,8
Smetol ⁹	10	88,8 ± 1,1
Hera ¹⁰	10	89,8 ± 1,4
Mléko Tatra ¹¹	10	89,4 ± 3,1
Sušené mléko ¹²	10	89,0 ± 0,9
Feminar ¹³	20	91,0 ± 2,0
Sunar ¹⁴	10	90,5 ± 1,2
Čerstvé máslo ¹⁵	14	88,9 ± 0,9
Čajové máslo ¹⁶	10	89,4 ± 1,9
Stolní máslo ¹⁷	10	89,9 ± 1,4

¹Sample; ²Effectivity of the method; ³Pork fat; ⁴Pork meat; ⁵Ham; ⁶Beef fat; ⁷Beef; ⁸Egg yolk; ⁹Fat Smetol; ¹⁰Fat Hera; ¹¹Milk Tatra; ¹²Powder Milk; ¹³Powder milk Feminar; ¹⁴Powder milk Sunar; ¹⁵Fresh butter; ¹⁶Tea butter; ¹⁷Dish butter.

tabulky vyplývá, že nejvyšší výtěžnost vykazují vzorky vepřového sádla, vepřového masa a šunky. Naproti tomu nižší výtěžnost byla určena u vzorků mléčného tuku, vaječného žloutku, hery a smetolu, kterou lze vysvětlit vyšším procentem vody v uvedených výrobcích.

Za účelem optimalizace separačních postupů byly prověřovány dva typy separace, t.j. na koloně s Al_2O_3 a florisilem. Vzhledem k tomu, že oba postupy byly prakticky zastupitelné, jsou v tabulce 3 uvedeny průměrné hodnoty z obou čistících postupů. Vycházeli jsme přitom z metody uváděné v literatuře [16–18]. Pro určení optimalizace separačního postupu jsem použili Delor 103,

Tabulka 3. Optimalizace separačních postupů
Table 3. Optimization of separation procedures

Vzorek ¹	Přidaný Delor 103 [mg.kg ⁻¹]	Stanovený Delor 103 [mg.kg ⁻¹]	Výtežnost ⁴ [%]
Čajové máslo ⁵	0,010	0,00983	98,3
Čerstvé máslo ⁶	0,010	0,00945	94,5
Smetol ⁷	0,005	0,00453	90,6
Hera ⁸	0,005	0,00463	93,6

¹Sample; ²Added Delor 103; ³Determined Delor 103; ⁴Effectivity; ⁵Tea butter; ⁶Fresh butter; ⁷Fat Smetol; ⁸Fat Hera.

který jsme přidali ke vzorkům čerstvého a čajového másla, smetolu a hery. Z tabulky je zřejmé, že optimalizace separačních postupů přispěla ke zvýšení výtěžnosti metody u těchto vzorků, která se nyní pohybovala od hodnoty 90,5 % u smetolu po hodnotu 98,3 % u čajového másla. Z pohledu hodnocení metod stanovení cizorodých látek je uvedená výtěžnost pro biologický materiál více než dostačující.

Zhodnotíme-li nálezy reziduí uvedené v tabulkách, je zřejmé, že přirozená kontaminace sa pohybovala v průměrných hodnotách od 0,001 do 0,198 mg.kg⁻¹ (vztaženo na tuk) a nepřevyšuje praktické reziduální limity v průměrných ani v individuálních hodnotách.

Soubor předkládaných nálezů reziduí PCB za 5leté období ovšem nezahrnuje tzv. havarijní lokality, případně extrémní hladiny reziduí zjištěné ojediněle, které jsou převážně důsledkem technologické nekázně a dosahují hodnot až 6,584 mg.kg⁻¹ u vepřového sádla [20], 3,215 mg.kg⁻¹ u mléka a 8,452 mg.kg⁻¹ u hovězího loje [19]. Vzhledem k těmto extrémním, stále častěji se vyskytujícím hodnotám a vysoké četnosti nálezů reziduí PCB je nezbytné provádět vyšetřování všech potravin tak, aby bylo možno ovlivnit nežádoucí účinky těchto látek, zařazených mezi podmíněné karcinogeny.

Literatúra

- [1] UHNÁK, J. – RATTAYOVÁ, E., Polychlórované bifenyly ako kontaminujúce látky životného prostredia. In: Cudzorodé látky v požívatinách. Košice 1976, s. 3.
- [2] VÁVROVÁ, M., Stanovení reziduí polychlorovaných bifenylov v biologickém materiálu chromatografickými metodami. Kandidátská dizertační práce. Brno, UJEP 1984.
- [3] SAFE, S. – HUTZINGER, O., *Nature*, 232, 1971, s. 641.
- [4] CONNORS, T.F. – RUSLING, J.F., *Chemosphere*, 13, 1984, s. 415.
- [5] JOSPHENSON, J., *Envir. Sci. Technol.*, 18, 1984, s. 43A.
- [6] SAFE, S., *Chemosphere*, 12, 1983, s. 447.
- [7] RAWLS, R.L., *Chem. Eng. News*, 61, 1983, s. 37.
- [8] JENSEN, S. – RENBERGER, M. – OLSON, M., *Nature*, 240, 1972, s. 358.
- [9] KEIL, J.E. – PRIESER, L.E. – SANDIFER, S.H., *Bull. Envir. Contam. Toxicol.*, 5, 1971, s. 113.
- [10] SHAW, G.R. – CONNELL, D.W., *Environ. Sci. Technol.*, 18, 1984, s. 18.
- [11] YOSHIDA, T. – TAKASHIMA, F. – WATANABE, T., *Ambio*, 2, 1973, s. 111.
- [12] RENTERGHEM, R. – DEVLAMINCK, L., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 170, 1980, s. 346.
- [13] FRIES, G.F. – MARRON, G.S. – GORDON, G.H., *Bull. Envir. Contam. Toxicol.*, 7, 1972, s. 252.
- [14] SÜMMERMANN, W. – ROFLEDER, H. – KORTE, F., *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 166, 1978, s. 137.
- [15] WESTOO, G. – NOREN, K., *Var föda*, 2, 1970, s. 3.
- [16] BRUNN, H., *Arch. Lebensm.-Hyg.*, 33, 1982, s. 118.
- [17] KRUPČÍK, J., Kvalitatívna a kvantitatívna analýza zložiek v chlórovaných difenylloch. ZS k HS 55/76, Bratislava, 1976.
- [18] ARMOUR, J.A. – BURKE, J.A., *JAOAC*, 53, 1970, s. 761.
- [19] MIKULÍK, A., VÁVROVÁ, M., KNESEL, L., *Veterinárství*, 38, 1988, s. 149.
- [20] MARČAN, J.: Zhodnocení nálezů organochlorových sloučenin v mase jatečných prasat v nasávací oblasti masokombinátu Planá n.L. a související problematika. Atestační práce. Brno, Vysoká škola veterinární, 1986.

Наличие и оптимализация определений остатков полихлорированных дифенилов в пищевых продуктах и в сырье животного происхождения

Резюме

Методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата определились остатки полихлорированных дифенилов в пищевых продуктах и в сырье животного происхождения в течение с 1983 до 1987 г. 80 % результатов было положительных и ни одна величина среднего содержания остатков полихлорированных дифенилов не превышала практические остатковые пределы, с временной деятельностью установленные Министерством здравоохранения ЧСР (молоко $0,5 \text{ мг.кг}^{-1}$, мясо и мясные продукты $1,0 \text{ мг.кг}^{-1}$, говядина $1,5 \text{ мг.кг}^{-1}$, яйцо $0,3 \text{ мг.кг}^{-1}$ на жир, детское молочное питание). Наша работа которая включает широкий масштаб пищевых продуктов и сырья животного происхождения, доказывает необходимость систематического исследования уровней остатков во всех пищевых продуктах, особенно в продуктах с более высоким содержанием жира и в продуктах для детского питания.

Occurrence and optimalization of the determination of polychlorinated biphenyls residues in food and raw material of animal origin

Summary

The residues of PCB in food and raw materials of animal origin in the span 1983 to 1987 were measured by gas chromatography method with electron capture detector. The positive results were found in 80% and none value of average content of polychlorinated biphenyls (PCB) residues exceeded the practical residual limits, temporarily issued by Ministry of Healths of CSR (milk 0.5 mg kg^{-1} , pork meat 1.0 mg.kg^{-1} beef 1.5 mg kg^{-1} , eggs 0.3 mg kg^{-1} – with respect to the fat, children milk nutrition 0). Our study, covering a broad scale of food and raw materials of animal origin, urges for systematic (monitoring) measuring of PCB residues levels in all food, especially in food with higher fat content and food for children.