

Dynamika rezíduí hexachlórbenzénu v potravinovom reťazci počas dlhodobého sledovania

JÁN UHNÁK — MARTA VENINGEROVÁ — ALEXANDER MAĎARIČ

Súhrn. Autori sledovali rezíduá hexachlórbenzénu (HCB) v zemiakoch, pšenici, vo vajciach, v hydinovom mäse, masle a materskom mlieku. HCB sa v poľnohospodárstve už nepoužíva.

Na stanovenie rezíduí používali metódu plynovej chromatografie s EC detektorom. Na identifikáciu využívali tenkovrstvovú chromatografiu a hmotnostnú spektrometriu.

Z výsledkov dosiahnutých v rokoch 1975—1983 v oblasti s intenzívnym poľnohospodárstvom vyplýva značná kontaminácia pšenice, masla a materského mlieka v 70. rokoch. Po obmedzení používania HCB v poľnohospodárstve sa zaznamenal postupný pokles jeho rezíduí vo všetkých sledovaných druhoch potravín. Na základe dosiahnutých výsledkov sa navrhujú maximálne limity rezíduí HCB pre 9 druhov potravín.

V rámci kŕmneho pokusu na hydine s obsahom 50 mg HCB v 1 kg krmiva sa okrem jeho kumulácie zistili aj chlórované fenoly a benzény ako metabolitné a degradačné produkty. Tieto zlúčeniny sa zistili po varení a pečení mäsa z uvedeného pokusu i pri tepelnom spracovaní rastlinného oleja a bravčovej masti s prídavkom HCB.

Hexachlórbenzén (HCB) patrí medzi perzistentné zlúčeniny, ktoré sa v prírode iba ťažko rozkladajú, prípadne sa aj kumulujú. Vyznačujú sa tým, že hladina ich kontaminácie v prostredí môže ďalej stúpať aj po obmedzení zdroja kontaminácie.

Je známe, že kontamináciu potravín HCB môže zapríčiniť jeho používanie ako fungicídu na morenie osiva, čiastočne aj z impregnácie pôdy alebo aj z niektorých preparátov pentachlórnitrobenzénu, v ktorom sa nachádza ako znečistenina. Rezíduá HCB v prírode a potravinách môžu pochádzať aj z priemyselných odpadov. HCB vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe trichlóretylénu, perchlóretylénu, tetrachlóretylénu a ďalších chlórovaných uhľovodíkov.

Ing. Ján Uhnák, CSc., Ing. Marta Veningerová, Ing. Alexander Maďarič, CSc., Výskumný ústav preventívneho lekárstva, Centrum hygieny, Limbova 14, 833 01 Bratislava.

Vzhľadom na mimoriadne vážne následky expozície človeka HCB, ako aj na vysokú perzistenciu HCB dokázanú v pôde, rastlinných materiáloch a u pokusných zvierat, začala sa intenzívne sledovať otázka jeho rezíduí aj v životnom prostredí. Podrobnejšie sme sa touto problematikou zaoberali v samostatnej publikácii [1].

Náš pracovný tím pod vedením A. Szokolaya sa začal zaoberať problémom rezíduí HCB na začiatku 70. rokov. Prvé výsledky sledovania HCB v mliečnom tuku z rokov 1972 a 1973 poukázali na vyšší obsah jeho rezíduí ako rezíduí DDT vo vzorkách masla z oblasti Bratislavy [2]. Hladiny 0,2—0,6 mg.kg⁻¹, ktoré sme zistili, boli v maximálnych hodnotách vyššie, ako zistili Černá a spol. [3] v mliečnom tuku vo východočeskej oblasti a Clauss a Acker [4] v NSR.

Experti svetových organizácií FAO a WHO zatiaľ neurčili definitívnu prijateľnú dennú dávku (ADI) pre túto zlúčeninu, ale predbežne navrhli uvažovať o 0,6 µg.kg⁻¹ [5]. Odporúčajú vykonať metabolické štúdie na zvieratách a zbierať údaje o výskyte rezíduí v potravinách a životnom prostredí [6]. Zatiaľ boli stanovené tieto predbežné maximálne limity rezíduí (MLR) v potravinách [7]:

| | |
|--|--------------------------|
| cereálie surové | 0,05 mg.kg ⁻¹ |
| mlieko a mliečne výrobky (na tuk) | 0,5 mg.kg ⁻¹ |
| mäso hydinné a mäsové výrobky (na tuk) | 1,0 mg.kg ⁻¹ |
| vajcia (celé, bez škrupiny) | 1,0 mg.kg ⁻¹ |

V rámci RVHP [8] boli zatiaľ navrhnuté iba MLR pre mäso, mäsové výrobky, ryby, živočíšne tuky, mlieko a mliečne produkty (na tuk) 0,5 mg.kg⁻¹ vajcia 0,3 mg.kg⁻¹

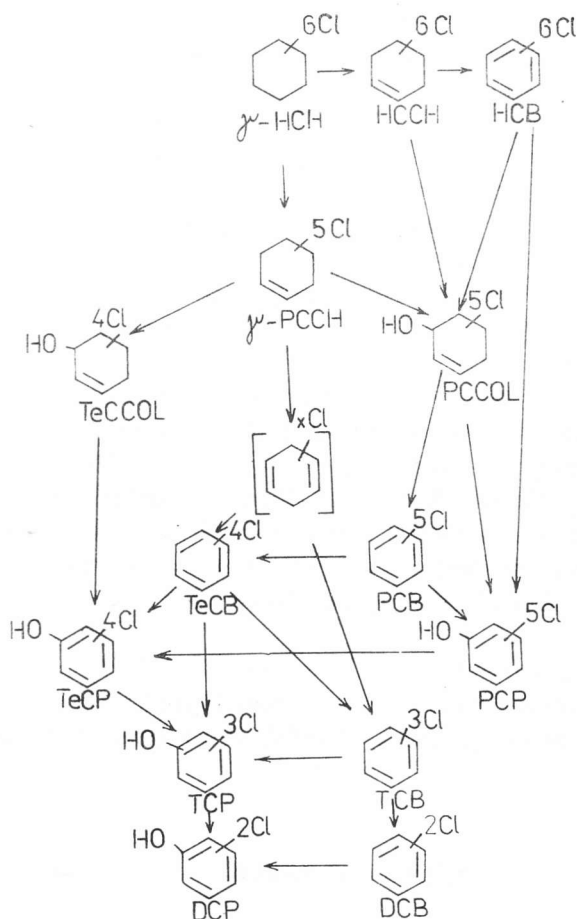
U nás [9] máme zatiaľ MLR iba pre mlieko a mliečne výrobky (na tuk) 0,5 mg.kg⁻¹

V ostatnom čase sa čoraz väčšia pozornosť venuje degradačným produktom rezíduí pesticídov. Zistilo sa totiž, že tieto produkty môžu byť toxickéjšie ako pôvodné látky. Napríklad, kým HCB je prakticky netoxická látka s akútnou orálnou toxicitou (pre potkanov) LD₅₀ = 10 000 mg.kg⁻¹ [10], jeho degradačné produkty, chlórované fenoly, majú toxicitu vyjadrenú LD₅₀ od 1600 do 30 mg.kg⁻¹ (u potkanov) stúpajúcu podľa obsahu atómov chlóru [11].

Preto sa zdôrazňuje potreba poznať tzv. terminálne formy rezíduí, t. j. také, ktoré už človek priamo konzumuje. Podľa údajov literatúry [12] sa HCB degraduje na nižšie chlórované benzény a fenoly (obr. 1).

Obr. 1. Schéma odbúrania lindánu (γ -HCH) a hexachlórbenzénu (HCB). HCCH — hexachlórcyklohexén, γ -PCCH — γ -pentachlórcyklohexén, TeCCOL — tetrachlórcyklohexenol, PCCOL — 2, 3, 4, 5, 6-pentachlórcyklohexén — (2)-ol-(1).

Fig. 1. Scheme of degradation of lindane (γ -HCH) and hexachlorobenzene (HCB). HCCH — hexachlorocyclohexene, γ -PCCH — γ -pentachlorocyclohexene, TeCCOL — tetrachlorocyclohexenol, PCCOL — 2, 3, 4, 5, 6-pentachlorocyclohexene-(2)-ol-(1).



Materiál a metódy

V rokoch 1975—1983 sme systematicky sledovali dynamiku kontaminácie potravinového reťazca, predovšetkým v Západoslovenskom kraji v spolupráci s KHS v Bratislave. Aby sme zistili objektívne údaje o množstve použitých prípravkov obsahujúcich HCB v poľnohospodárstve, vyhodnocovali sme ich výdaj v PNZP v jednotlivých rokoch.

Z rastlinných potravín sme analyzovali predovšetkým zemiaky a pšenicu z veľkovýroby na JRD a ŠM. Pšenicu sme pokladali za hlavný zdroj kontaminácie potravy, pretože HCB sa používal predovšetkým na morenie osiva pšenice proti sneti zakrslej (*Tilletia brevivariens*) a predpokladali sme, že z moridla sa časť HCB dostane aj do zrna.

Pri živočíšnych potravinách sme sa zamerali predovšetkým na maslo z mliekárenských závodov, vajcia z veľkovýrobných spracovateľských závodov (melanžiarne, sušiarne) i priamo z fariem pre veľkochovy, hydínové mäso zo závodov hydinárskeho priemyslu.

Materské mlieko sme odobrali zmiešané z Laktária pri Detskej nemocnici. Každý odber reprezentuje priemer zvyčajne od 20 matiek.

Na stanovenie reziduí sme použili vlastné, už publikované analytické metódy: chromatografiu na tenkých vrstvách a plynovú chromatografiu [13]. Keďže sa nám spočiatku vyskytovali prípady koincidencie pík HCB s γ -hexachlórecyklohexénom (HCCH), okrem novej metódy stanovenia HCB plynovou chromatografiou [14] sme si overili jeho identitu pri analytickom stanovení hmotnostnou spektrometriou [15].

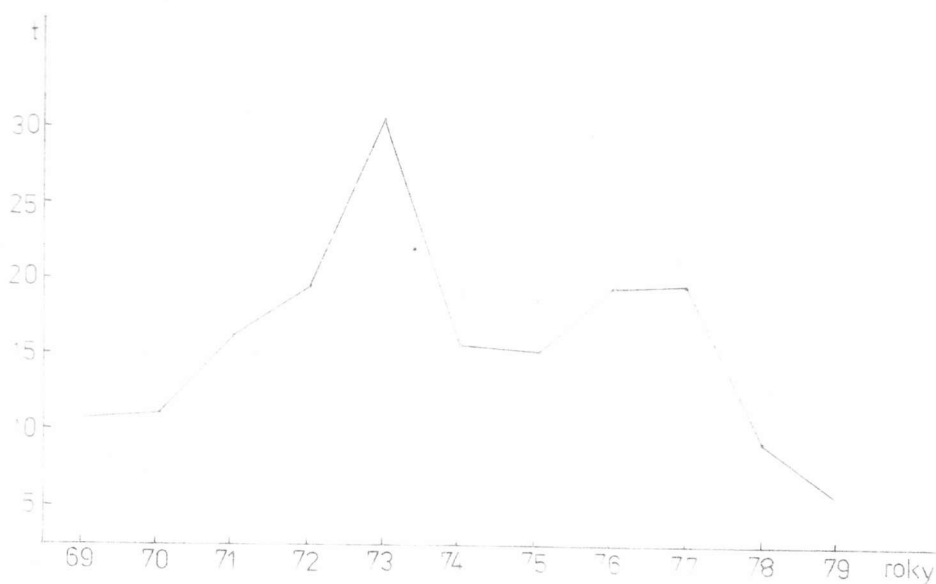
Keďže sme v našich štúdiách zistili ťažiskové postavenie HCB v kontaminácii potravinového reťazca a predovšetkým živočíšnych potravín, zamerali sme sa aj na štúdium dynamiky jeho kumulácie vo vajciach a hydínovom mäse z krmneho pokusu so zvýšeným obsahom HCB (50 mg v 1 kg krmiva) [16].

Metabolické a degradačné zmeny sme overovali v hydínovom mäse z krmneho pokusu po jeho kulinárnej úprave [17]. Okrem toho sme túto degradáciu sledovali aj v jedlom oleji a bravčovej masti po ich zahrievaní na teplotu 180 °C počas 60 a 240 min.

Na stanovenie degradačných produktov sme použili už publikované analytické metódy plynovej a tenkovrstvovej chromatografie. Na potvrdenie identity sledovaných látok sme použili derivatizáciu a hmotnostnú spektrometriu [18].

Výsledky a diskusia

Z prehľadu spotreby prípravkov s HCB v poľnohospodárstve v Západoslvenskom kraji od roku 1969 (obr. 2) vyplýva, že bola pomerne vyrovnaná, na rozdiel od prípravkov s DDT a HCH, ktoré mali klesajúcu tendenciu [19]. Udržiavala sa stále okolo 20 ton ročne, okrem roku 1973, keď vystúpila na 31 ton a koniec 70. rokov, keď začala od roku 1978 klesať. Od roku 1980 sa už prípravky s HCB neuvádzajú v Zozname povolených prípravkov na používanie v poľnohospodárstve.



Obr. 2. Spotreba prípravkov s obsahom HCB v Západoslovenskom kraji v rokoch 1969—1979.

Fig. 2. Consumption of products containing HCB in the West Slovakian Region in 1969—1979.

Tabuľka 1. Obsah rezíduí HCB v sledovaných potravinách v rokoch 1975—1983
Table 1. HCB residues in foodstuffs investigated in the years 1975—1983

| Druh vzorky ¹ | Rezíduá HCB* [mg.kg ⁻¹] | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | 1975—1977 ø/min.-max | 1978—1980 ø/min.-max. | 1981—1983 ø/min.-max |
| zemiaky ² | 0,045 0,031—0,074 | 0,019 0,0—0,054 | — — |
| pšenica ³ | — | 0,095 | 0,008 |
| vajcia ⁴ | — | 0,0—0,322 | 0,0—0,062 |
| hydinné mäso ⁵ | 0,080 0,025—0,185 | 0,056 0,006—0,116 | 0,038 0,005—0,06 |
| materské mlieko (tuk) ⁷ | 0,011 0,003—0,027 | 0,021 0,008—0,058 | 0,010 0,004—0,02 |
| maslo (tuk) ⁶ | 0,496 0,175—0,700 | 0,484 0,021—0,648 | 0,072 0,0—0,156 |
| | 3,470 1,348—6,605 | — — | 1,272 0,159—2,720 |

¹Food sample; ²Potatoes; ³Wheat; ⁴Eggs; ⁵Poultry meat; ⁶Butter (fat); ⁷Mother milk (fat);

*HCB residues.

Výsledky sledovania obsahu rezíduí HCB v sledovaných druhoch potravín uvádzame v tabuľke 1. Udávame priemerný výsledok, ako aj minimálnu a maximálnu zistenú hodnotu. Celkove sa analyzovalo viac ako 1200 vzoriek.

Do tabuľky 1 sme zahrnuli iba tie druhy potravín, ktoré sme sledovali za dlhšie, minimálne 5-ročné obdobie. Z výsledkov vidieť postupný pokles rezíduí HCB. V zemiakoch boli hladiny rezíduí nízke, preto sme ich už v 80. rokoch neanalyzovali.

V pšenici bola situácia nepriaznivejšie, lebo sa vyskytli aj vzorky s obsahom prevyšujúcim limit ($0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), a to najmä v 70. rokoch. Po obmedzení používania HCB sa znižovali aj hladiny jeho rezíduí a roku 1982 sme nachádzali už iba stopy. Podobnú situáciu opisujú aj autori v NDR, kde zistili hladiny okolo $0,005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [19].

Pokiaľ ide o obsah rezíduí vo vajciach a hydinovom mäse, tie sa tiež pohybovali iba v stotínach $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a boli hlboko pod limity odporúčané FAO/WHO.

Osobitnú pozornosť sme venovali rezíduám v mliečnom tuku, predovšetkým v masle, pretože sa vyskytli prípady prekročenia odporúčaného limitu. Pri porovnaní s rezíduami DDT vyplynulo, že miera kontaminácie mliečneho tuku s HCB bola mimoriadne vysoká a hladiny jeho rezíduí sa rovnali alebo až prevyšovali hladiny rezíduí DDT z obdobia kulminácie jeho rezíduí v životnom prostredí [20]. Podstatnejší pokles obsahu rezíduí sme zaznamenali až v rokoch 1981—1983, keď sa už nevyskytovali vzorky prekračujúce MLR. Toto zistenie potvrdzujú aj naše doterajšie skúsenosti [20], t. j. že maslo je najlepším ukazovateľom kontaminácie celého potravinového reťazca, prípadne aj životného prostredia. Vzorka masla totiž reprezentuje priemernú vzorku až od 5000 kráv, konzumujúcich krmivo a vodu z rôznych oblastí. Preto dáva analýza masla veľmi dobrý obraz o kontaminácii v tuku rozpustnými zlúčeninami.

Pri porovnaní dosiahnutých výsledkov s navrhovanými MLR vidíme, že ani v maximálnych nálezoch sa tieto neprekračujú. Podobné výsledky dosiahli aj Cvak a Beneš [21] v ČSR. V rokoch 1979—1981 zistili pokles HCB v masle a roku 1981 mali iba 2 % vzoriek nad MLR.

Z uvedeného sa dá usudzovať, že kontaminácii potravinového reťazca HCB už nebude treba venovať takú pozornosť ako v 70. rokoch, ale bude potrebné zamerať sa na degradačné produkty, ktoré môžu ešte dlhší čas kolovať v životnom prostredí.

Značný pokles rezíduí HCB sme zaznamenali aj v materskom mlieku. Podobný trend možno pozorovať aj v okolitých štátoch, napr. v Rakúsku a NSR, ako to vyplýva z prehľadnej publikácie Jensena [22]. Toto zníženie je však podstatne nižšie, ako sme zaznamenali v kravskom mlieku. Možno to odôvodniť predovšetkým zložením „stravy“ producentov mlieka a aj ich vekom.

Okrem potravín uvedených v tabuľke 1 sme analyzovali aj iné potraviny, a to ovocie, zeleninu, rastlinné oleje, hovädzie mäso, bravčové mäso, bravčový

mast a iné. Tu sme ich však neuvádzali, lebo išlo o menšie počty vzoriek a v kratších časových obdobiach.

Dosiahnuté výsledky nám slúžili ako podkladový materiál k návrhu maximálnych limitov reziduí pre vybrané potraviny na vedeckom základe, podobne ako sme to robili aj pre chlórované insekticídy DDT a HCH [23]. Po zohľadnení obsahu reziduí, vypočítaní prípustnej dennej dávky pre požívateľiny, potravinového faktora a vychádzajúc z navrhovaného ADI sme pre HCB navrhli tieto maximálne reziduálne limity vo vybraných potravinách:

| | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| zemiaky | 0,02 mg.kg ⁻¹ |
| zelenina | 0,02 mg.kg ⁻¹ |
| ovocie | 0,03 mg.kg ⁻¹ |
| pšeničná múka | 0,01 mg.kg ⁻¹ |
| vajcia celé | 0,10 mg.kg ⁻¹ |
| hydinové mäso (na tuk) | 0,10 mg.kg ⁻¹ |
| hovädzie mäso (na tuk) | 0,50 mg.kg ⁻¹ |
| bravčové mäso (na tuk) | 0,20 mg.kg ⁻¹ |
| mlieko a mliečne výrobky (na tuk) | 0,20 mg.kg ⁻¹ |

Naše navrhované limity pre živočíšne potraviny sú prísnejšie, ako odporúča FAO/WHO, ale vzhľadom na vážne dôsledky expozície HCB pre človeka, najmä z hľadiska chronických účinkov, ako aj vysokú perzistenciu tejto látky [24] a so zreteľom na skutočnú kontamináciu našich potravín, pokladáme tento návrh za opodstatnený. Okrem odporúčaní FAO/WHO navrhujeme limity aj pre zemiaky, zeleninu a ovocie.

Na základe požiadaviek z praxe sme sa zaoberali aj určením maximálnych reziduálnych limitov HCB v detskej výžive. Pri určovaní týchto limitov sme zistili, že skutočný príjem reziduí HCB pri dodržaní nami navrhnutých limitov, ktoré sú prísnejšie ako odporúča FAO/WHO (pre dospelých), by ADI prekračovala u detí až 7-krát. Preto sme vypracovali návrh limitov aj pre detskú výživu [25], ktorý je pre mlieko a mliečne výrobky asi 7-krát nižší, pre ostatné živočíšne výrobky asi 2-krát nižší a pre zeleninu, ovocie a múku až asi 10-krát nižší ako limity pre dospelých. Pri dodržaní týchto limitov by sa už neprekračovala prijateľná denná dávka (ADI) pre deti do 3 rokov. Naše ekologické štúdie dokázali, že u nás možno vybrať produkčné oblasti, v ktorých by uvedené suroviny pre detskú výživu zodpovedali navrhovaným limitom. Návrh limitov pre detskú výživu odstraňuje diskrepanciu medzi záťažou detského a dospelého organizmu pri normalizácii aj v medzinárodnom meradle.

Pri štúdiu degradačných produktov HCB sme mäso z kŕmneho pokusu podrobili aj kulinárnej úprave (varenie a pečenie). Vzorky surového, vareného aj pečeného mäsa sme analyzovali okrem obsahu pesticídov aj na predpokladané metabolity, resp. degradačné produkty, a to chlórované benzény a fenoly. Výsledky sú v tabuľke 2.

Tabuľka 2. Obsah rezíduí HCB a degradačných produktov vo vzorkách hydínového mäsa z kŕmneho pokusu [mg.kg⁻¹]
 Table 2. HCB residues and degradation products found in the samples of meat from poultry subjected to the feeding experiment [mg kg⁻¹]

| Stanovená látka ¹ | Mäso ⁸ | | | | | |
|------------------------------|---------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| | surové ⁹ | | varené ¹⁰ | | pečené ¹¹ | |
| | A | B | A | B | A | B |
| HCB ² | 6,23 | 444,89 | 2,82 | 547,44 | 36,17 | 548,01 |
| 2,4-DCF ³ | 0,02 | 1,43 | 0,10 | 2,58 | 0,08 | 1,17 |
| 1, 2, 4, 5-TeCB ⁴ | 0,90 | 64,55 | 0,00 | 15,70 | 0,43 | 6,65 |
| 2, 4, 6-TCF ⁵ | 2,20 | 157,22 | 1,93 | 50,68 | 4,11 | 62,20 |
| PCF ⁶ | 0,04 | 2,30 | 0,05 | 1,34 | 0,02 | 0,32 |
| PCB ⁷ | 0,01 | 0,43 | 0,01 | 0,32 | 0,01 | 0,08 |

A — výsledky vyjadrené na čerstvú hmotu. B — výsledky vyjadrené na obsah tuku.
 A — results on fresh matter. B — results on fat content.

¹Detected substance; ²Hexachlorobenzene; ³2,4 Dichlorophenol; ⁴1, 2, 4, 5-Tetrachlorobenzene; ⁵2, 4, 6-Trichlorobenzene; ⁶Pentachlorophenol; ⁷Pentachlorobenzene; ⁸Meat; ⁹Raw; ¹⁰Boiled; ¹¹Roasted.

Z chlórovaných benzénov sme zistili už v surovom mäse prítomnosť 1,2,4,5-tetrachlórbenzénu (TeCB) a pentachlórbenzénu (PCB). Z chlórovaných fenolov to boli 2,4-dichlórphenol (DCF), 2,4,6-trichlórphenol (TCF) a pentachlórphenol (PCF). Po varení mäsa sme zistili klesanie ich obsahu v mäse. Pri pečení z metabolitov prejavovali väčšiu perzistenciu chlórované fenoly ako benzény [17].

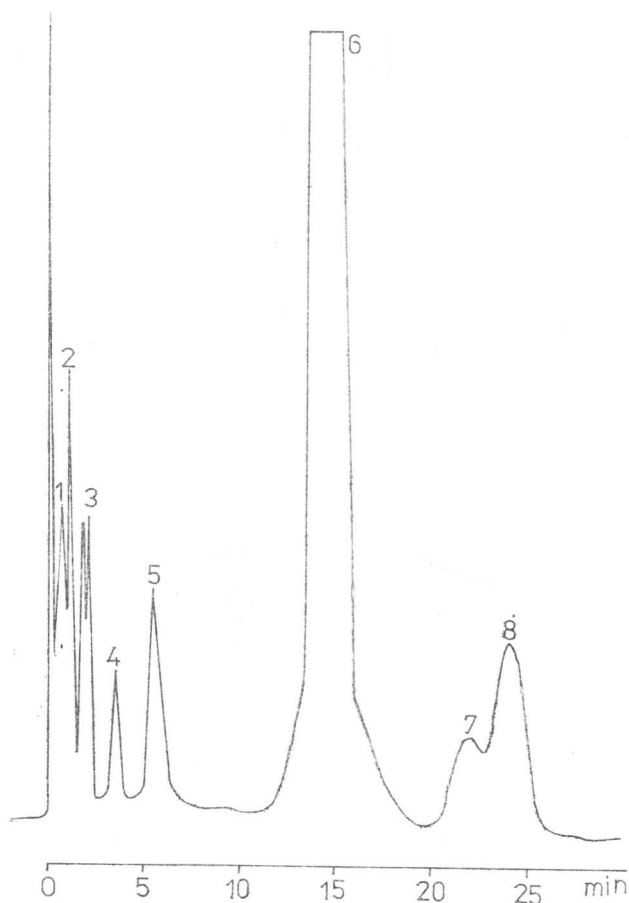
Vzhľadom na skromný počet údajov v literatúre o metabolizácii HCB u teplotkrvných zvierat, najmä u hydiny, museli sme vytvoriť v našich štúdiách ťažisko v oblasti identifikácie metabolitov, prípadne degradačných produktov. Využili sme na to kombináciu troch spôsobov identifikácie: plynovú chromatografiu pred derivatizáciou a po nej, tenkovrstvovú chromatografiu a hmotnostnú spektrometriu [18]. Na ilustráciu uvádzame rozdelenie HCB, chlórovaných fenolov a benzénov plynovou chromatografiou vo vzorke hydínovej pečene z kŕmneho pokusu na obrázku 3.

Pri sledovaní zmien HCB v oleji a bravčovej masti s prídavkom 0,1 a 10,0 mg.kg⁻¹ pri zahrievaní nad 180 °C počas 60 a 240 min sme zistili 30 %, resp. 80 % pokles HCB z pôvodného obsahu.

V oleji s prídavkom 0,1 mg.kg⁻¹ sme nezistili prítomnosť chlórovaných fenolov. Avšak s prídavkom 10,0 mg.kg⁻¹ sme zistili prítomnosť 2,4-DCF, 2,3,4-TCF a 2,4,5-TCF, ako aj PCF od 0,07 do 0,41 mg.kg⁻¹. Podobné výsledky boli aj v bravčovej masti.

Záverom možno konštatovať, že rezíduá HCB sa vyskytovali takmer vo všetkých článkoch potravinového reťazca, čo je z hľadiska expozície ľudského organizmu nežiadúce. Najvýznamnejšie hladiny sme zistili v pšenici a mliečnom.

tuku kravského aj materského mlieka. Navrhnuté maximálne reziduálne limity pre dospelú i detskú populáciu majú obmedziť expozíciu človeka na minimum. V 80. rokoch vidieť pokles rezíduí HCB. Z hľadiska terminálnych rezíduí je dôležité zistenie prítomnosti chlórovaných fenolov a benzénov ako metabolitných a degradačných produktov HCB.



Obr. 3. Chromatografický záznam rozdelenia HCB, chlórovaných fenolov a benzénov vo vzorke hydínovej pečene z kŕmneho pokusu. 1, 5, 8 — neidentifikované, 2 — 2,4-DCF, 3 — 2, 4, 6-TCF, 4 — 2, 4, 5-TCF a 2, 3, 4-TCF, 6 — HCB, 7 — PCF.

Fig. 3. Recording of HCB, chlorinated phenols and benzene chromatographically separates from the liver of poultry subjected to the feeding experiment with HCB. 1, 5, 8 — unidentified, 2 — 2,4-dichlorophenol, 3 — 2, 4, 6-trichlorophenol, 4 — 2, 4, 5-trichlorophenol and 2, 3, 4-trichlorophenol, 6 — hexachlorobenzene, 7 — pentachlorobenzene.

Literatúra

1. MAHELOVÁ, E. — UHNÁK, J. — SACKMAUEROVÁ, M.: Čs. Hyg., 22, 1977, s. 279.
2. UHNÁK, J.: Zborník Cudzorodé látky v požívatinách. Košice, SVTS 1973, s. 63.
3. ČERNÁ, E. — PIČMANOVÁ, B. — HRUŠKA, J. — KOČIANOVÁ, M. — DOLEŽÁLEK, J.: Prům. Potravin, 27, 1976, č. 8, s. 455.
4. CLAUS, B. — ACKER, L.: Z. Lebensm.-Unters. -Forsch., 159, 1975, s. 79 (I); s. 129 (II).
5. WHO: Pesticide Residues in Food. Tech. Rep. Ser. 545, 1974, 17 s.
6. FAO/WHO: Codex alimentarius commission. Report of the Sixteenth Session of the Codex Committee on Pesticide Residues. The Hague 1984, 36 s.
7. FAO/WHO: Codex alimentarius commission — CAC/PRI — 1978. Rome 1978, 106 s.
8. Protokol zo 17. vedecko-koordináčného zasadnutia expertov štátov RVHP témy 12. XI. Kyjev 1983.
9. Závazné opatrenia MZ SSR č. 35/1977.
10. PERKOW, W.: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Berlin, Paul Parey 1971.
11. JELÍNKOVÁ, N. — MAHELOVÁ, E. — RATTAYOVÁ, E.: Čs. Hyg., 25, 1980, s. 294.
12. ENGST, R. — MACHOLZ, M. — KUJAWA, M.: Nahrung, 21, 1977, s. 231.
13. SZOKOLAY, A. — MAĐARIČ, A. — UHNÁK, J. — SACKMAUEROVÁ, M.: Acta hyg., príloha 2, 1970, s. 3.
14. SZOKOLAY, A. — UHNÁK, J. — SACKMAUEROVÁ, M. — MAĐARIČ, A.: J. Chromatogr., 106, 1975, s. 401.
15. SZOKOLAY, A. a kol.: Štúdium terminálnych reziduí pesticídov pri príprave potraviny človeka. Záverečná správa výskumnej úlohy VI-4-13/4. Bratislava, VÚPL 1980.
16. SZOKOLAY, A. — UHNÁK, J. — MAĐARIČ, A.: Čs. Hyg., 22, 1977, s. 468.
17. SZOKOLAY, A. — UHNÁK, J. — SACKMAUEROVÁ, M.: Mitt. Lebensm.-Unters. Hyg., 71, 1980, s. 253.
18. SACKMAUEROVÁ, M. — UHNÁK, J. — SZOKOLAY, A. — KOČAN, A.: J. Chromatogr., 205, 1980, s. 194.
19. GOEDICKE, H. J. — BETTZ, H. — SEEFELD, F.: Nahrung, 27, 1983, s. 599.
20. SZOKOLAY, A.: Posudzovanie cudzorodých látok v požívatinách z hľadiska raciónálnej výživy. Bratislava, SSRV 1981, 153 s.
21. CVAK, Z. — BENEŠ, V.: Čs. Hyg., 27, 1982, s. 492.
22. JENSEN, A. A.: Residue Rev., 89, 1983, s. 1.
23. SZOKOLAY, A. — UHNÁK, J.: Nahrung, 18, 1974, s. 807.
24. VARGOVÁ, M.: Čs. Hyg., 26, 1981, s. 348.
25. UHNÁK, J. — SZOKOLAY, A.: Czechoslov. Med., 6, 1983, č. 2, s. 80.

Длительно наблюдаемая динамика остатков гексахлорбензола в пищевой цепи

Резюме

Авторы изучали остатки гексахлорбензола (ГХБ) в картофеле, пшенице, в яйцах, мясе птиц, в масле, материнском молоке. ГХБ в сельском хозяйстве уже не используется.

Для определения остатков был использован метод газовой хроматографии с детектором ЕС. Для идентификации была использована тонкослойная хроматография и масс-спектрометрия.

Из результатов, полученных в период 1975—1983 гг. в области с интенсивным сельским хозяйством, вытекает значительная контаминация пшеницы, масла и материнского молока в 70-е годы. После ограничения использования ГХБ в сельском хозяйстве отмечается постепенное снижение его остатков во всех наблюдаемых видах продуктов.

На основе полученных результатов предлагаются максимальные лимиты остатков ГХБ для 9-ти видов пищевых продуктов.

В рамках кормового опыта на птице, которой скармливали корм с содержанием 50 мг ГХБ на 1 кг корма, были обнаружены, наряду с его кумуляцией, и хлорированные фенолы и бензолы в качестве продуктов метаболизма и деградации. Эти соединения были обнаружены как в мясе подопытной птицы после варки и жаренья, так и при тепловой обработке растительного масла и свиного жира с добавлением ГХБ.

Dynamics of hexachlorobenzene residues in food chain during long-term investigation

Summary

The presence of hexachlorobenzene (HCB) residues in potatoes, wheat, eggs, poultry meat, butter and mother milk has been subject of long-term investigation. There is no HCB used in agriculture at present. Combined with EC detector, the method of gas chromatography was used in order to determine the HCB residues. Thin-layer chromatography and mass spectrometry were used for identification.

Results of investigation made in the years 1975—1983 in an area of intensified agriculture suggest a considerable contamination of wheat, butter and mother milk in the 1970s. After the restriction of the use of HCB in agriculture gradual decrease of its residues was recorded in all kinds of food investigated. On the basis of the above results maximum limits of HCB residues have been proposed for nine kinds of foodstuff.

During an experiment when poultry was fed 50 mg HCB per 1 kg of fodder, besides its cumulation also chlorinated phenols and benzenes were found in form of metabolic and degradation products. These compounds were present both in boiled and roasted meat as well as in vegetable oil and lard (with addition of HCB) when treated by heat.