

613.281-099:615.778.38:543.544:664.8

## REZIDUÁ PESTICÍDOV NA BÁZE CHLÓROVANÝCH UHLVODÍKOV V KONZERVOVANÝCH POTRAVINÁCH

Genmjr. prof. MVDr. Jozef HRUŠOVSKÝ, DrSc., Ing. Jaroslav GARČAR,  
pplk. MVDr. Marián ŠMIRJÁK, CSc.  
Ministerstvo národnej obrany

### Úvod

Búrlivý rozvoj chemizácie v posledných desaťročiach sa odrazil v používaní širokej škály pesticídnych látok nielen v poľnohospodárstve, lesnom a vodnom hospodárstve, ale i v iných odvetviach národného hospodárstva.

Napriek tomu, že intenzívne používanie pesticídov na báze chlórovaných uhľovodíkov sa v posledných rokoch u nás podstatne obmedzilo, ich dlhodobá perzistencia a s ňou spojená

kumulácia v potravinovom reťazci ešte stále vytvárajú určité zdravotné riziká pre človeka. O tejto skutočnosti svedčia, okrem iného, i nálezy reziduí chlórovaných uhľovodíkov v ľudských tukových tkanivách, ktoré dosahujú v maximálnych hodnotách až desiatky  $\text{mg.kg}^{-1}$  (1, 2, 4, 12, 16).

Zdrojom týchto látok pre človeka je predovšetkým denný príjem základných potravinových článkov s reziduami pesticídov, prípadne profesionálna expozícia. Početné práce našich

autorov poukazujú na to, že i napriek zákazu používania prípravkov obsahujúcich DDT a HCH a prípravkoch obsahujúcich HCB sa reziduá týchto látok i v súčasnosti vyskytujú v potravinovom reťazci [3, 6, 7, 9, 13, 14].

Údaje o reziduách pesticídov na báze chlórovaných uhľovodíkov v konzervovaných potravinách sú sporadické a v prevažnej miere sa týkajú konzervovaných potravín typu detskej výživy, prípadne surovín používaných pri ich výrobe alebo pri výrobe sterilizovaného ovocia a zeleniny [8, 11, 17, 18].

Cieľom našej práce bolo získať poznatky o hladinách reziduí chlórovaných uhľovodíkov vo vybratých druhoch bežne konzumovaných mäsových konzerv.

### Materiál a metódy

Reziduá chlórovaných uhľovodíkov boli zisťované v mäsových konzervách (bravčové vo vlastnej šťave, hovädzie vo vlastnej šťave, luncheon meat pork, pečeneňová paštéta), ktoré pochádzajú z jednej veľkovýrobnej lokality — konzervárenského závodu. Vzorky boli odobierané v priebehu rokov 1982, 1983 a 1984.

Na základe zistenia frekvencie a druhového zastúpenia reziduí pesticídov v uvedených druhoch finálnych výrobkov sme v sledovanom období pozornosť zamerali na hexachlórbenzén (HCB), gama izomér hexachlór-cyklohexanu ( $\gamma$ -HCH), 1,1-dichlór-2,2-bis-(p-chlór-fenyl)-etylén (DDE), 1,1,1-trichlór-2,2-bis-(p-chlór-fenyl)-etán (DDT) a celkový DDT ( $\Sigma$  DDT).

Na izoláciu tuku zo vzoriek po ich dokonalej homogenizácii bola použitá Soxhletova metóda. Ako extrakčné činidlo bol použitý dietyléter. V ďalšom postupe sa pracovalo s navážkou 2 g.

Izolácia chlórovaných uhľovodíkov z tuku a ich purifikácia bola vykonaná vytrepávaním do zmesi dvoch navzájom sa nemiešajúcich organických rozpúšťadiel (petroléter-acetonitril) s nasledujúcim čistením na florisilovej kolóne [15]. Výťažnosť metódy sa pohybovala v rozmedzí od 83,7 do 99,4 %.

Analýza reziduí chlórovaných uhľovodíkov bola vykonaná na plynovom chromatografe PACKARD BECKER, model 419 s detektorom elektrónového záchyty  $Ni^{63}$  za týchto podmienok: teplota detektora 230 °C, nástrek 220 °C, kolóna dĺžky 1,8 m s priemerom 2 mm, plnená 1,5 % SP 2250+1,95 SP 2401 na nosiči Supelcoport 100/120 mesh, teplota kolóny 190 °C. Ako nosný plyn bol použitý dusík s prietokom 70 ml.min<sup>-1</sup>. Pre analýzu HCB bola použitá kolóna s náplňou 2,5 % XE-60 na Chromosorbe W 80, 100 mesh, teplota kolóny 180 °C.

Získané výsledky boli kvantitatívne vyhodnotené pomocou integrátora SPECTRA PHYSICS 4100. Na vylúčenie vplyvu extrémnych hodnôt pri analytickom stanovení boli pre vyjadrovanie výsledkov zvolené namiesto aritmetických priemerov mediány.

### Výsledky

V tabuľkách 1, 2, 3 a 4 sú uvedené mediánové, minimálne a maximálne hodnoty reziduí hexachlórbenzénu (HCB), gama izoméru hexachlór-cyklohexanu ( $\gamma$ -HCH) 1,1-dichlór-2,2-bis-(p-chlór-fenyl)-etylénu (DDE), 1,1,1-trichlór-2,2-bis-(p-chlór-fenyl)-etánu (DDT) a celkového DDT ( $\Sigma$  DDT) v mäsových konzervách počas monitorovania v rokoch 1982—1984.

Výsledky reprezentujú súhrn viacročného sledovania vytypovaných reziduí pesticídov, ktoré boli v minulosti vo veľkom množstve používané v poľnohospodárskej praxi a ich reziduá vzhľadom na dlhodobú perzistenciu a kumulatívny charakter sa ešte i dnes nachádzajú v rôznych článkoch potravinového reťazca a tvoria trvalé pozadie životného prostredia. Uvedené skutočnosti a získané výsledky svedčia o stálej aktuálnosti predmetnej problematiky.

Sledované druhy mäsových konzerv boli vybraté na základe skutočnosti, že sú vo veľkom množstve vyrábané a konzumované, čím tvoria jeden zo zdrojov prísunu reziduí pesticídov u človeka ako posledného článku potravinového reťazca. Všetky analyzované vzorky pochádzali z jedného výrobného závodu a boli odobierané a vyšetrované v krátkom časovom období po ukončení výroby.

Výsledky boli získané z veľkého množstva vzoriek so systematickým sledovaním v priebehu uvedeného časového obdobia metódou plynovej chromatografie.

### Diskusia

V tabuľkách uvedené kvantitatívne numerické vyjadrenia hodnôt reziduí chlórovaných uhľovodíkov v mäsových konzervách potvrdzujú skutočnosť, že i tieto výrobky sú donátorom jednej zo skupín cudzorodých látok — pesticídov do ľudského organizmu.

Mediánové hodnoty reziduí HCB evidované u výrobkov bravčové vo vlastnej šťave, hovädzie vo vlastnej šťave a luncheon meat pork (tab. 1, 2, 3) poukazujú na postupný pokles hladín, ktorý však nie je veľmi výrazný. U výrobkov bravčové vo vlastnej šťave a hovädzie vo vlastnej šťave sme v roku 1983 zaznamenali mierne kvantitatívne zvýšenie mediánových hodnôt v porovnaní s rokom 1982. Pokiaľ ide o kvantitatívne vyjadrenie individuálneho rozptylu hodnôt zistených v priebehu sledovania u pečeneňovej paštéty (tab. 4) ani tento druh finálneho výrobku nevykazoval v mediánových hodnotách podstatný pokles. Tieto skutočnosti a získané poznatky poukazujú na stále pretrvávajúce HCB v životnom prostredí, čo môže byť spôsobené prívodom tejto látky do ekosystému z rôznych chemických výrob (19) alebo biotransformáciou  $\gamma$ -HCH na HCB (20).

Hladiny  $\gamma$ -HCH evidované počas sledovaného

Tab. 1

Reziduá chlórovaných uhľovodíkov v konzervách – bravčové  
vo vlastnej štave

| Pesticíd      | Hodnoty | mg.kg <sup>-1</sup> (prepočítané na tuk) |       |       |
|---------------|---------|------------------------------------------|-------|-------|
|               |         | 1982                                     | 1983  | 1984  |
| HCB           | medián  | 0,194                                    | 0,238 | 0,227 |
|               | minimum | 0,014                                    | 0,007 | 0,008 |
|               | maximum | 1,036                                    | 1,815 | 0,772 |
| $\gamma$ -HCH | medián  | 0,128                                    | 0,125 | 0,093 |
|               | minimum | 0,016                                    | 0,009 | 0,006 |
|               | maximum | 1,876                                    | 0,734 | 1,235 |
| pp'DDE        | medián  | 0,224                                    | 0,188 | 0,117 |
|               | minimum | 0,006                                    | 0,014 | 0,007 |
|               | maximum | 1,347                                    | 1,470 | 0,946 |
| pp'DDT        | medián  | 0,061                                    | 0,060 | 0,054 |
|               | minimum | 0,005                                    | 0,004 | 0,003 |
|               | maximum | 0,140                                    | 0,403 | 0,209 |
| $\Sigma$ DDT  | medián  | 0,378                                    | 0,146 | 0,133 |
|               | minimum | 0,011                                    | 0,018 | 0,010 |
|               | maximum | 1,487                                    | 1,873 | 1,155 |

Tab. 3

Reziduá chlórovaných uhľovodíkov v konzervách – luncheon  
meat pork

| Pesticíd      | Hodnoty | mg.kg <sup>-1</sup> (prepočítané na tuk) |       |       |
|---------------|---------|------------------------------------------|-------|-------|
|               |         | 1982                                     | 1983  | 1984  |
| HCB           | medián  | 0,321                                    | 0,252 | 0,203 |
|               | minimum | 0,016                                    | 0,011 | 0,006 |
|               | maximum | 1,146                                    | 0,708 | 0,916 |
| $\gamma$ -HCH | medián  | 0,162                                    | 0,093 | 0,069 |
|               | minimum | 0,017                                    | 0,009 | 0,005 |
|               | maximum | 2,048                                    | 0,813 | 1,344 |
| pp'DDE        | medián  | 0,146                                    | 0,128 | 0,101 |
|               | minimum | 0,011                                    | 0,008 | 0,004 |
|               | maximum | 1,109                                    | 0,656 | 0,920 |
| pp'DDT        | medián  | 0,090                                    | 0,037 | 0,013 |
|               | minimum | 0,005                                    | 0,007 | 0,002 |
|               | maximum | 0,441                                    | 0,313 | 0,214 |
| $\Sigma$ DDT  | medián  | 0,228                                    | 0,161 | 0,110 |
|               | minimum | 0,016                                    | 0,015 | 0,006 |
|               | maximum | 1,650                                    | 0,969 | 1,134 |

Tab. 2

Reziduá chlórovaných uhľovodíkov v konzervách – hovädzie  
vo vlastnej štave

| Pesticíd      | Hodnoty | mg.kg <sup>-1</sup> (prepočítané na tuk) |       |       |
|---------------|---------|------------------------------------------|-------|-------|
|               |         | 1982                                     | 1983  | 1984  |
| HCB           | medián  | 0,285                                    | 0,312 | 0,265 |
|               | minimum | 0,026                                    | 0,008 | 0,012 |
|               | maximum | 2,125                                    | 1,316 | 1,007 |
| $\gamma$ -HCH | medián  | 0,156                                    | 0,120 | 0,106 |
|               | minimum | 0,008                                    | 0,007 | 0,011 |
|               | maximum | 2,347                                    | 1,212 | 0,944 |
| pp'DDE        | medián  | 0,251                                    | 0,184 | 0,148 |
|               | minimum | 0,007                                    | 0,008 | 0,006 |
|               | maximum | 1,491                                    | 1,350 | 0,805 |
| pp'DDT        | medián  | 0,093                                    | 0,067 | 0,078 |
|               | minimum | 0,002                                    | 0,005 | 0,004 |
|               | maximum | 0,880                                    | 0,302 | 0,178 |
| $\Sigma$ DDT  | medián  | 0,338                                    | 0,265 | 0,137 |
|               | minimum | 0,009                                    | 0,013 | 0,010 |
|               | maximum | 2,371                                    | 1,652 | 0,983 |

Tab. 4

Reziduá chlórovaných uhľovodíkov v konzervách – pečťonová  
paštéta

| Pesticíd      | Hodnoty | mg.kg <sup>-1</sup> (prepočítané na tuk) |       |       |
|---------------|---------|------------------------------------------|-------|-------|
|               |         | 1982                                     | 1983  | 1984  |
| HCB           | medián  | 0,187                                    | 0,154 | 0,143 |
|               | minimum | 0,018                                    | 0,011 | 0,007 |
|               | maximum | 0,826                                    | 0,507 | 0,460 |
| $\gamma$ -HCH | medián  | 0,120                                    | 0,073 | 0,089 |
|               | minimum | 0,003                                    | 0,009 | 0,007 |
|               | maximum | 0,778                                    | 0,398 | 0,345 |
| pp'DDE        | medián  | 0,156                                    | 0,108 | 0,076 |
|               | minimum | 0,011                                    | 0,009 | 0,006 |
|               | maximum | 0,756                                    | 0,618 | 0,549 |
| pp'DDT        | medián  | 0,050                                    | 0,021 | 0,015 |
|               | minimum | 0,005                                    | 0,003 | 0,004 |
|               | maximum | 0,313                                    | 0,271 | 0,187 |
| $\Sigma$ DDT  | medián  | 0,239                                    | 0,136 | 0,083 |
|               | minimum | 0,016                                    | 0,012 | 0,010 |
|               | maximum | 1,069                                    | 0,889 | 0,736 |

obdobia majú u všetkých druhov mäsových konzerv klesajúci charakter. Najviac markantné zníženie sme registrovali vo výrobku luncheon meat pork, kde v priebehu viacročného monitoringu poklesla mediánová hodnota z  $0,162 \text{ mg.kg}^{-1}$  na  $0,069 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Podobne bol zaznamenaný i pokles hladín celkového DDT u všetkých druhov mäsových konzerv. Výrazné kvantitatívne zníženie sme registrovali vo výrobku pečeňová paštéta (tab. 4) z mediánovej hodnoty  $0,239$  na  $0,083 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Pritom podiel metabolitu DDE na celkovom DDT u tohto druhu výrobku predstavoval v roku 1982 65,3 %, v roku 1983 79,4 % a v roku 1984 91,5 %. Uvedený poznatok poukazuje na to, že postupne dochádza k metabolickej premene DDT a jeho odbúravanie prebieha pomalšie. Podobnú závislosť podielu DDE na celkovom DDT sme zistili i u ostatných druhov mäsových konzerv.

Výsledky, ktoré sme získali viacročným sledovaním reziduí chlórovaných uhľovodíkov, korešpondujú s podobnými údajmi zistenými v tukovom pletive hospodárskych zvierat (10). Z našich výsledkov ďalej vyplýva, že v priebehu sledovaného obdobia nedošlo z pohľadu mediánových hodnôt HCB,  $\gamma$ -HCH a celkového DDT k prekročeniu praktických reziduálnych limitov doporučených FAO/WHO (5) u žiadneho z vyšetrovaných druhov finálnych výrobkov.

Výsledky zistené niekoľkoročným vyšetrovaním kvantitatívnej úrovne vybratých pesticídnych látok poukazujú na to, že u všetkých druhov mäsových konzerv došlo k postupnému poklesu hladín reziduí  $\gamma$ -HCH a celkového DDT. Túto skutočnosť môžeme hodnotiť ako priaznivý dopad zákazu používania pesticídov na báze chlórovaných uhľovodíkov v poľnohospodárskej veľkovýrobe. Podobný záver nemôžeme jednoznačne vysloviť o reziduách HCB, napriek zákazu jeho používania, kde sme zaznamenali pomalší až stagnujúci trend znižovania hladín.

Uvedený poznatok ako i doposiaľ nevylúčená karcinogenita HCB svedčia o tom, že tejto látke a jej reziduám v životnom prostredí je potrebné i v budúcnosti venovať zvýšenú pozornosť.

### Súhrn

Metódou plynovej chromatografie boli sledované hladiny reziduí chlórovaných uhľovodíkov v mäsových konzervách (bravčové vo vlastnej šťave, hovädzie vo vlastnej šťave, luncheon meat pork, pečeňová paštéta) v období rokov 1982–1984. V sledovanom období bol u všetkých mäsových konzerv zistený postupný pokles reziduí  $\gamma$ -hexachlórkyklohexanu a celkového DDT. Stagnujúca úroveň bola zaznamenaná u reziduí hexachlórbenzénu. V priebehu uvedeného obdobia sa mediánové hodnoty  $\gamma$ -hexachlórkyklohexanu a celkového DDT pohybovali vo výrazne podlimitnej škále stanovenej legislatívnymi predpismi v ČSSR. Zvýšenú pozornosť je potrebné venovať reziduám HCB

vzhľadom na ich stály prívod do životného prostredia a ich pomalé odbúravanie.

### Literatúra

1. ABBOTT, D. C. - COLLINS, G. B. - GOULDING, R. - HOODLEES, R. A.: Organochlorine pesticide residues in human fat in the United Kingdom. Br. Med. J., 28, 1981, s. 1425.
2. ALBERT, L. - MENDEZ, F. - CEBRIÁN, M. E. - PORTALES, A.: Organochlorine pesticide residues in human adipose tissue in Mexico: Results of preliminary study in three Mexican cities. Arch. Environ. Health, 35, 1980, s. 262.
3. BARTONÍČEK, F.: Rezidua pesticídů v živočišných produktech. Veterinářství, 31, 1981, s. 413.
4. DUBSKÝ, H. - RITTICH, B. - SOMMEROVÁ, H. - HÁNA, K. - JANOUŠEK, S.: Stanovení reziduí chlorovaných pesticídů v požívatínách i lidských tukových tkáních. Veterinární medicína, 22, 1977, s. 629.
5. FAO/WHO: Summary of acceptances of recommended worldwide and regional codex standards and recommended codex maximum limits for pesticide residues. Joint FAO/WHO Food St. Programme, CAC, Rev. 1, 1978.
6. GAJDUŠKOVÁ, V. - MATYÁŠ, Z.: Reziduá pesticídů v sladkovodných rybách. Veterinární medicína, 25, 1979, s. 115.
7. HRUŠKA, J. - KOCIÁNOVÁ, M.: Stanovení reziduí chlorovaných pesticídů v potravinách, biologickém materiálu a vodě metodou plynové chromatografie. Prům. potravin, 29, 1978, s. 49.
8. LIPOWSKA, T. - KUBACKI, S. J. - KRZYSIK, K.: Kontrola pozostalosci środków ochrony roślin w produkcji przetworów owocowo-warzywnych dla dzieci. Przem. Ferm. Owoc. Warzywny, 23, 1979, s. 36.
9. MIKULÍK, A. - VÁVROVÁ, M. - DOBES, M. - KRÁL, E.: Hladiny reziduí chlorovaných uhľovodíků ve vepřovém sádle v dvouletém časovém odstupu. Veterinářství, 31, 1981, s. 124.
10. MIKULÍK, A. - VÁVROVÁ, M.: Rezidua chlorovaných uhľovodíků ve vepřovém sádle v několikaletém časovém odstupu. Čs. Hyg., 28, 1983, s. 208.
11. RAŠETA, J. - SPIRÍČ, A. - VIŠACKI, V.: Ostaci pesticida iz grupa hlórovanih ugljevodnika u tkivima mesa svinja i polutrajnim konzervama od svinjskog mesa. Tehnol. mesa, 19, 1978, s. 2.
12. ROSIVAL, L. - UHNÁK, J.: K otázce expozície človeka hexachlórbenzénu. Čs. Hyg., 27, 1982, s. 487.
13. ROSIVAL, L. - SZOKOLAY, A.: Hygienické hodnotenie expozície človeka DDT a HCH. Čs. Hyg., 20, 1975, s. 385.
14. SCHMIDT, R.: Rezidua hexachlórbenzénu a chlorovaných uhľovodíků v mäse v Severomoravském kraji. Čs. Hyg., 24, 1979, s. 186.
15. SZOKOLAY, A.: Metódy stanovenia cudzorodých látok v požívatínách. Acta hygienica, príloha č. 19, 1981, s. 2.
16. SZOKOLAY, A. - UHNÁK, J. - MAHELOVÁ, H. - VENINGEROVÁ, M.: Kontaminácia potravinového reťazca reziduami hexachlórbenzénu a jej odraz na expozíciu človeka. Čs. Hyg., 26, 1981, s. 393.
17. TIMOFEJEVA, O. A. - ŠVARCMAN, G. A. - PYŠNAJA, J. B.: Vlijanije ochranenija na ostatki pesticidov v konservach. Konserv. i ovošesuš. Prom., 22, 1978, s. 10.
18. UHNÁK, J. - BARTHOVÁ, Z. - VENINGEROVÁ, M.: Reziduá pesticídů v rastlinných surovinách pre výrobu detskej výživy. Čs. Hyg., 27, 1982, s. 471.
19. VARGOVÁ, M.: Nové pohľady na hexachlórbenzén z hľadiska zdravia človeka. Čs. Hyg., 26, 1981, s. 348.
20. WALISZEWSKI, S.: The residues of lindane, other isomers of BHC and of HCB in the soil and plants. Materialy XX. sejsi instytutu ochrony roślin, Poznań 1980.

Kľúčové slová: Plynová chromatografia; Pesticídy; Chlórované uhľovodíky; Mäsové konzervy.