

Rezidua polychlorovaných bifenyků (PCB) v mléce a mléčných výrobcích

MILADA VÁVROVÁ – ANTONÍN MIKULÍK

Souhrn. V práci je řešena otázka reziduí PCB v mléce a mléčných výrobcích v rámci jednoho vybraného podniku mlékárenského průmyslu. Stanovené hladiny reziduí PCB v mléce ($0,001-0,615 \text{ mg.kg}^{-1}$), smetaně ($0,002-0,782 \text{ mg.kg}^{-1}$) a másle ($0,010-0,427 \text{ mg.kg}^{-1}$) jsou konfrontovány s údaji uvedenými v literatuře. Práce zahrnuje rovněž návrh postupu pro odběr vzorků v případě cílené depistáže, prováděné za účelem zjištění zdroje kontaminace PCB v mlékárenském průmyslu.

Rezidua PCB patří mezi nejrozšířenější kontaminanty na bázi chloru, které v poslední době nejvíce zamožují ekosystém. Poprvé byla jejich přítomnost potvrzena v roce 1966 a od této doby byla rezidua zjišťována pravidelně ve vodě, v ovzduší a prakticky ve všech druzích biologického materiálu [1].

Z hlediska hygieny potravin živočišného původu jsou zajímavé studie o přítomnosti PCB v mléce a mléčných výrobcích [2-5]. Fries [3] poukázal na přítomnost PCB v mléce krav krmených obilím ze sil, jejichž vnitřní stěny byly pokryty hmotou obsahující Aroclor, komerční přípravek na bázi PCB americké provenience. V další práci tohoto autora je uvedeno [4], že existuje podobnost kumulace a eliminace Arocloru 1254 a DDE v mléce, přičemž doba vylučování mlékem byla u obou látek až 30 dní. Vzájemnou souvislost mezi obsahem tuku a koncentrací PCB v mléčných produktech studovalo několik autorů [6]. Tito autoři rovněž poukázali na nesoulad mezi obsahem PCB ve smetaně a másle z ní vyrobeném. Jiní autoři [7] zase upozornili na možnost kontaminace mléka a mléčných výrobků z obalů z plastických hmot. Tato možnost je podle jejich názoru podmíněna obsahem tuku v daných potravinách. Rovněž další autoři, kteří studovali kontaminaci PCB [8-10], vyzdvihli skutečnost vylučování reziduí mlékem a udávají hodnoty, které vesměs nedosahují navržené tolerance FAO ($1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ tukového podílu). Falandysz [10] upozorňuje na možnost ovlivnění výše hladin reziduí PCB technologickými postupy při zpracování mléka.

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

V některých zemích byly zpracovány rozsáhlé studie pojednávající o celkovém stupni znečištění potravin rezidui PCB. Podrobně bylo popsáno zatížení potravin a celého ekosystému rezidui PCB v NSR [11]. Autor rozebral situaci s výhledem na nutnost určení jednotných nejvyšších přípustných množství. Podle něho je zatížení PCB ($0,127 \text{ mg.kg}^{-1}$) asi 10krát vyšší než zatížení rezidui DDT, případně HCB. Pro mléko a máslo uvedl tento autor průměrné hodnoty $0,39$ a $0,38 \text{ mg.kg}^{-1}$ (vztaženo na tuk).

V našich podmínkách byla prokázána průměrná hodnota v mléce $0,676 \text{ mg.kg}^{-1}$ tukového podílu (t.p.), v mateřském mléce $0,663 \text{ mg.kg}^{-1}$ t.p., v másle $0,043 \text{ mg.kg}^{-1}$ t.p., v Relaktonu $0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ t.p. a v Sunaru $0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$ t.p. (12). Tyto hladiny jsou závažné zejména proto, že Směrnice a karcinogenních látkách z roku 1984 zařazují PCB mezi podmíněné karcinogeny.

Materiál a metody

Pro analýzu byly odebrány vzorky smetany a másla z vybraného závodu Lacrum, k.p., Brno v období červenec 1986 až březen 1987. Současně byly analyzovány i vzorky mléka ze svozné oblasti tohoto závodu a výrobní voda z tohoto závodu, včetně výrobních vod z některých JZD dodávajících mléko do tohoto závodu.

Pro analýzu bylo použito 100 ml mléka, 50 ml smetany a 20 g másla. Vzorky vody byly odebírány o objemu 3000 ml a celý tento objem byl zpracováván. Veškeré vzorky byly zpracovány metodou uváděnou Vávrovou [12].

Vlastní stanovení reziduí PCB bylo prováděno metodou plynové chromatografie na přístroji Varian AG, model 2740/30 s detektorem elektronového záchytu (ECD). Použité parametry plynové chromatografie: skleněná náplňová kolona $\varnothing 2 \text{ mm}$, délka $2,2 \text{ m}$, náplň 3% OV 101 na Varaportu 30; teplota termostatu 220°C , teplota injektoru $240\text{--}245^\circ\text{C}$, teplota detektoru 275°C ; nosný plyn N_2 , průtok 80 ml.min^{-1} , nástřik 1 až $5 \mu\text{l}$.

Identifikace reziduí byla provedena srovnáním se standardy Deloru 103 a 106 na základě shodných chromatografických píků, kvantitativní hodnocení bylo provedeno metodou vybraných píků [12].

Analýza každého vzorku byla prováděna paralelně a v tabulkách ve výsledkové části je uvedena vždy průměrná hodnota dvou měření.

Výsledky a diskuse

Obsah reziduí PCB ve vzorcích smetany je uveden v tabulce 1. Z tabulky vyplývá, že zjištěné hodnoty jsou značně variabilní, nejvyšší hodnota byla zjištěna u smetany ze svozné oblasti 15 (0,782 mg.kg⁻¹ t.p.) a nejnižší u svozné oblasti 1 (0,002 mg.kg⁻¹ t.p.). Žádný ze vzorků neměl hladinu reziduí pod mezí stanovitelnosti použité metody. Na základě výsledků těchto rozborů byla provedena rovněž analýza vzorků mléka ze svozných oblastí závodů. Tyto výsledky jsou prezentovány v druhé části tabulky 1, z níž je zřejmé, že v některých případech jsou hodnoty velmi nízké, často pod mezí stanovitelnosti použité metody. Proto jsme provedli ještě jednou analýzu obsahu reziduí

Tabulka 1. Obsah reziduí ve smetaně a v mléce v závodě Lacrum-Brno a jeho svozné oblasti v mg.kg⁻¹ (vztaženo na tuk)

Table 1. PCB residues content in cream and milk from supplying regions of Lacrum-Brno factory in mg kg⁻¹ with respect to fat

Vzorek (oblast) ¹	Obsah reziduí PCB ² (n = 5)	
	ve smetaně ³	v mléce ⁴
1	0,002	0,028
2	0,018	0,001
3	0,265	0,007
4	0,096	0,010
5	0,087	0,615
6	0,096	0,298
7	0,158	0,001
8	0,010	x
9	0,021	x
10	0,005	x
11	0,356	x
12	0,487	0,001
13	0,656	x
14	0,007	x
15	0,782	0,386
16	0,612	0,412
17	0,595	0,087
18	0,099	0,095
19	0,350	0,085
20	0,035	x
21	0,002	x

x – pod mezí stanovitelnosti použité metody; Below the determination limit of the method used.

¹Sample (region); ²Average PCB residues content; ³In cream; ⁴In milk.

Tabulka 2. Obsah reziduí PCB v mléce v mg.kg^{-1} (vztaženo na tuk) ze svozných oblastí a ve výrobní vodě ($\mu\text{g.l}^{-1}$) některých podniků závodu Lacrum-Brno

Table 2. PCB residues content in milk in mg.kg^{-1} with respect to fat from supplying regions and in production water ($\mu\text{g.l}^{-1}$) from individual factories of Lacrum-Brno factory

Oblast ¹	Průmerný obsah reziduí PCB ² ($n = 5$)	
	v mléce ³	ve vodě ⁴
5	0,328	0,026
6	0,156	0,019
15	0,510	0,088
16	0,354	0,100
17	0,152	0,985
18	0,112	0,076

¹Region; ²Average PCB residues content; ³In milk; ⁴In water.

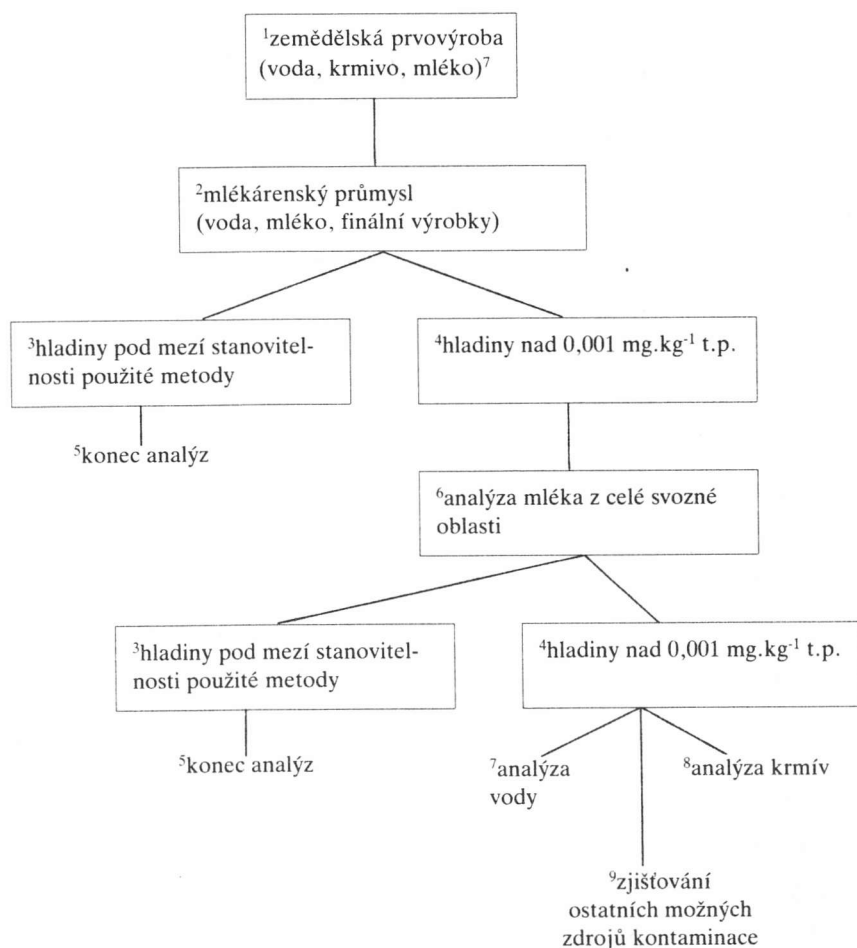
Tabulka 3. Obsah reziduí PCB v másle v mg.kg^{-1} (vztaženo na tuk)

Table 3. PCB residues content in butter in mg.kg^{-1} with respect to fat

Vzorek ¹	Obsah reziduí PCB ²
1	0,098
2	0,156
3	0,043
4	0,021
5	0,026
6	0,198
7	0,215
8	0,095
9	0,384
10	0,053
11	0,021
12	0,010
13	0,026
14	0,427

¹Sample; ²PCB residue content.

Schéma 1. Cílené depistáže pro podniky mlékárenského průmyslu
 Schema 1. Target depistages for enterprises of dairy industry.



1 – agricultural original production (water, fodder, milk), 2 – dairy industry (water, milk, final products), 3 – levels below the determination limit of the method used, 4 – levels over 0,001 mg.kg⁻¹ t.p., 5 – end of analysis, 6 – milk analysis from all supplying regions, 7 – water analysis, 8 – fodder analysis, 9 – the finding the contamination source.

v mléce, a to pouze z těch svozných linek, kde byly zjištěny vyšší hladiny reziduí PCB. Výsledky tohoto šetření, které jsou uvedeny v tabulce 2, potvrdily zvýšenou hladinu reziduí PCB v těchto svozných oblastech. Tabulka 3 zahrnuje hladiny reziduí PCB v másle, které jsou v některých případech nižší než hladiny reziduí PCB zjištěné ve smetaně. Lze předpokládat, že toto sniž-

ní souvisí s vlivem technologických procesů používaných při výrobě másla. V druhé části tabulky 2 jsou prezentovány hladiny reziduí PCB v analyzovaných vodách ze zemědělských podniků a ze svozných oblastí. Hladiny reziduí byly vesměs na úrovni meze stanovitelnosti použité metody, a proto jsou v tabulce uvedeny hodnoty z těch svozných oblastí, kde byly zjištěné hladiny vyšší alespoň o 1 řád, než je mez stanovitelnosti této metody ($0,0001 \mu\text{g.kg}^{-1}$ – nebo $\mu\text{g.l}^{-1}$).

Srovnáme-li námi zjištěné hodnoty s hodnotami uvedenými v literární části, je zřejmé, že v souboru našich výsledků se nenacházejí extrémně vysoké hodnoty, i když v některých případech se hodnoty blíží $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, t.j. hodnotě, která se považuje za mezní koncentraci reziduí PCB a je v podstatě rovna praktickým reziduálním limitům navrhovaným Ministerstvem zdravotnictví ČSR; pro mléko a mléčné výrobky $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, vztaženo na tuk, pro dětskou mléčnou výživu $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, vztaženo na tuk. Provedeme-li porovnání s údaji publikovanými v NSR, lze říci, že naše nálezy se jejich údajům přibližují a prakticky jsou shodné i s nálezy jiných autorů uváděných v rámci depistáží prováděných v evropských státech.

Na podkladě zkušenosti při provádění cílených depistáží jsme rovněž navrhli schéma cílené depistáže pro podniky mlékárenského průmyslu.

Literatura

- [1] JENSEN, S., New Scientist, 32, 1966, s. 612.
- [2] BJERK, J.E., Bull. Envir. Contam. Toxicol., 12, 1974, s. 606.
- [3] FRIES, G.F., Envir. Health Perspect., 18, 1972, s. 65.
- [4] FRIES, G.F., – MARROW, G.S. – GORDON, C.H., Bull. Envir. Contam. Toxicol., 7, 1972, s. 252.
- [5] NOREN, K. – WESTOO, G. Acta Chem. Scand., 22, 1966, s. 2289.
- [6] PLATONOV, N.S. – FUNNELL, H.S. – BULLOCK, D.H. – ARNOTT, R., J. Dairy Sci., 54, 1971, s. 1305.
- [7] STANIVOCK, R.P. – SHAHIED, S.I. – MISSAGHI, E., Bull. Envir. Contam. Toxicol., 10, 1973, s. 101.
- [8] FURR, A.K. – MERTEN, D.R. – GUTENMANN, W.H. – BACHE, C.A. – LISK, D.J., Agric. Food. Chem., 22, 1974, s. 954.
- [9] RENTERGHEM, R. – DEVLAMINCK, L., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 170, 1980, s. 346.
- [10] FALANDYSZ, J., Roczn. Panstw. Zakl. Hig., 33, 1982, s. 27.
- [11] BRUNN, H., Fleischwirtschaft, 62, 1982, s. 1.
- [12] VÁVROVÁ, M.: Stanovení reziduí polychlorovaných bifenylů v biologickém materiálu chromatografickými metodami. Kandidátská dizertační práce. Brno 1984, 138 s. UJEP.

Остатки полихлорированных дифенилов в молоке и молочных продуктах

Резюме

В работе решается вопрос остатков полхлорированных дифенилов в молоке и молочных изделиях в рамках одного завода молочной промышленности. Установленный уровень остатков полихлорированных дифенилов в молоке ($0,001-0,615 \text{ мг.кг}^{-1}$), сливках ($0,002-0,782 \text{ мг.кг}^{-1}$) и масле ($0,010-0,427 \text{ мг.кг}^{-1}$) сравниван с данными, показанными в иностранных и домашних докладах. В работу тоже включено предложение последовательности выемки проб в течение исследования остатков с целью установления источника загрязнения полихлорированными дифенилами в молочной промышленности.

Polychlorinated byphenyls (PCB) residues in milk and milk products

Summary

PCB residueus in milk and milk products in one selected factory of milk industry were study. Values of PCB residues found in milk, ($0,001-0,675 \text{ mg.kg}^{-1}$) cream ($0,002-0,782 \text{ mg.kg}^{-1}$) and butter are ($0,010-0,427 \text{ mg.kg}^{-1}$) compared with literature data. The paper includes also a proposal of sampling procedure with the aim to find the PCB contamination source in milk industry.