

Perzistentné organické polutanty (POP's) v materskom mlieku.

DDT po štyridsiaticich rokoch.

Ing. Alena Pížiková, Mgr. Katarína Janíková

*Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Banskej Bystrici, Cesta
k nemocnici 1, 975 56 Banská Bystrica*

e-mail : alena.plzikova@vzbb.sk , katarina.janikova@vzbb.sk

Obsah

- **Charakteristika POPs**
- **Polychlórované bifenyly**
- **Pesticídy – DDT**
- **História stanovenia vybraných POPs na RÚVZ B.Bystrica**
- **Prehľad výsledkov stanovenia DDT a PCB vo vybraných matriciach**

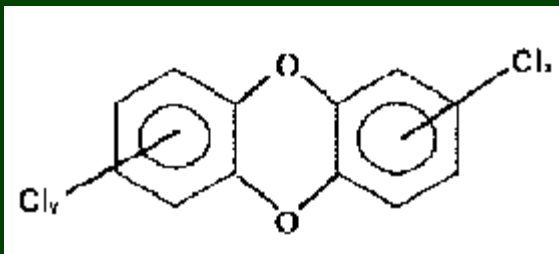
Perzistentné organické polutanty tvoria jedny z najobávanejších toxických látok.

Charakterizujú ich 4 vlastnosti:

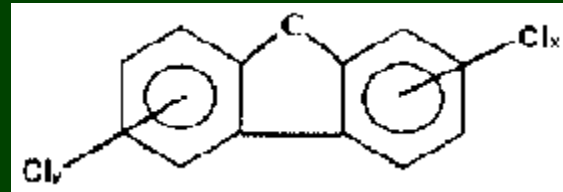
- **Dlhodobo sa nerozkladajú, pretrvávajú v prostredí aj desiatky rokov (perzistentné).**
- **Sú toxické už v minimálnych koncentráciách, majú rad škodlivých účinkov na zdravie ľudí a živočíchov (polutanty).**
- **Sú bioakumulatívne - hromadia sa v tukových tkanivách väčšiny živých organizmov a následne v potravinovom reťazci (preto sa najvyššie koncentrácie vyskytujú na vrchole potravinového reťazca u ľudí, cicavcov).**
- **Sú schopné prenosu na obrovské vzdialenosti.**

Dvanásť POP´s s najhoršími známymi zdravotnými dopadmi, ktoré sú predmetom Štokholmského dohovoru OSN o perzistentných látkach (24.5.2001), ktorého signátarom je aj SR:

1. Vedľajšie produkty spaľovania a chemickej výroby:

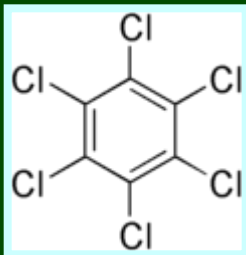


**polychlórované dibenzodioxíny
(PCDD - 7)**

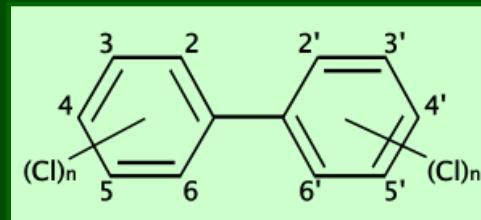


**polychlórované dibenzofurány
(PCDF – 10)**

2. Priemyselné chemikálie:

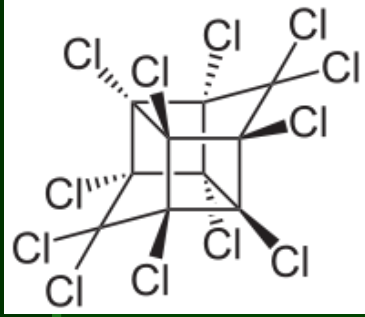


hexachlórbenzén

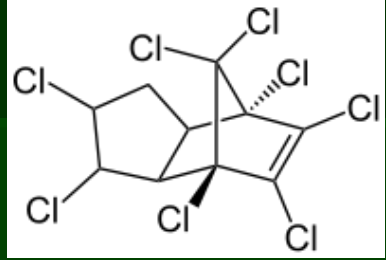


**polychlórované bifenyly
(PCB – 12 kongenéro),**

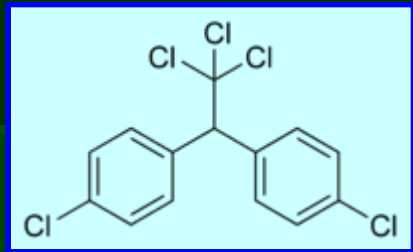
3. Pesticídy



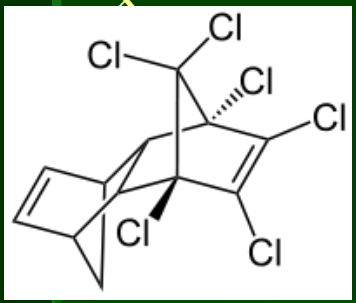
mire



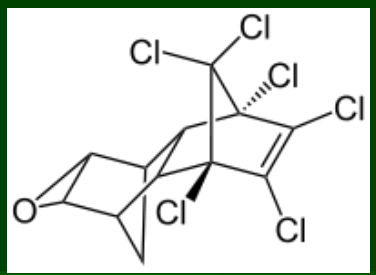
chlórdan



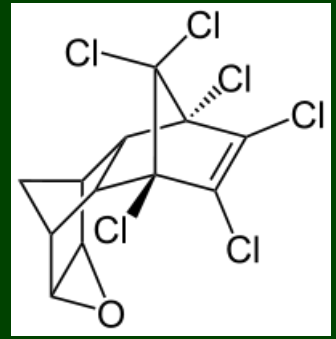
DDT



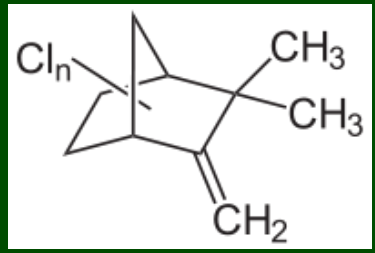
aldrin



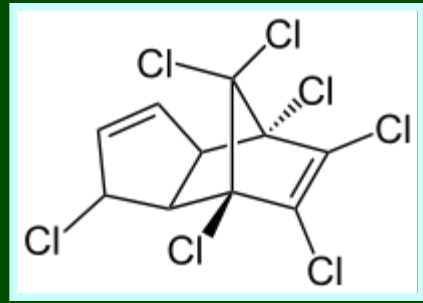
dieldrin



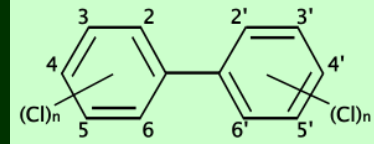
endrin



toxafén



heptachlór



PCB sa začali masovo používať v 30. rokoch minulého storočia v USA a postupne sa rozšírili do celého sveta. Používali sa ako aditíva vo farbách, lakoch, hydraulických zariadeniach a teplotných mediách. Tvorili náplň transformátorov, kondenzátorov a iných zariadení.

Technické prípravky s rôznym obsahom kongenérovaných PCB :
Aroclor 1016, 1210, 1240, 1250, 1254, 1260 ...

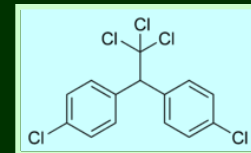
Delory (Chemko Strážske)

Delor 103 – 75 kongenérovaných PCB

Delor 106 – 110 kongenérovaných PCB

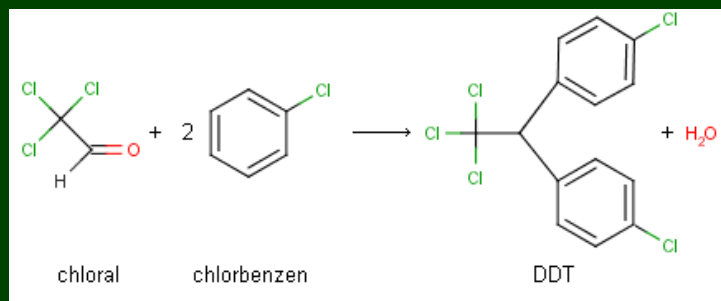


V 60. rokoch minulého storočia sa začali objavovať prvé náznaky škodlivosti PCB. Postupne sa nachádzali vo všetkých zložkách životného prostredia.

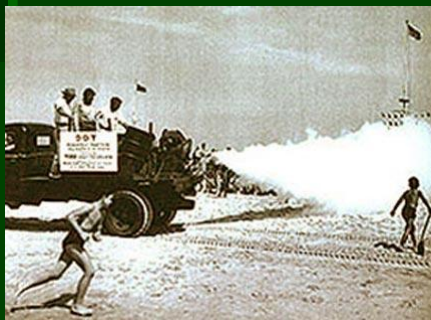


DDT (dichlórdifenyl trichlóretán), bol syntetizovaný v roku 1874. Jeho insekticídne účinky objavil až švajčiarsky chemik Paul Herman Müller v roku 1939. Nobelova cena v roku 1948.

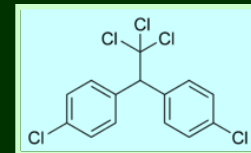
The Nobel citation notes "[DDT] is cheap, easily manufactured and exceedingly stable. A surface treated with DDT maintains its insecticidal properties for a long time, up to several months."



Od druhej svetovej vojny bol používaný v masovom meradle (poľnohospodárstvo, ale hlavne proti komárom a moskytom v tropických zemiach).



Použitie DDT v americkej armáde počas 2. svetovej vojny (ochrana proti malárii)



Postupne boli vydávané zákazy používania DDT (Švédsko - 1970, USA – 1972), okrem „naliehavých prípadov“, ktoré neboli jasne špecifikované.

Zákaz plošnej aplikácie DDT v Československu – od r. 1976.



Prenášač malárie,
komár rodu Anopheles

DDT sa javí ako najúčinnější prostriedok proti malárii (vyvinutá vakcína a iné náhradné pesticídy neúčinné). Jeho aplikácia je obmedzená len na postreky vo vnútri obydli proti prenášačom malárie.

Za objav pôvodcu malárie získal francúzsky lekár (Charles Louis Alphonse Laveran) v roku 1907 Nobelovu cenu.

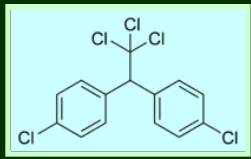
HISTÓRIA PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE - RÚVZ B.Bystrica



1971 Chlórované pesticídy. V rokoch 1971 – 1984 bolo vyšetrených 3235 vzoriek.



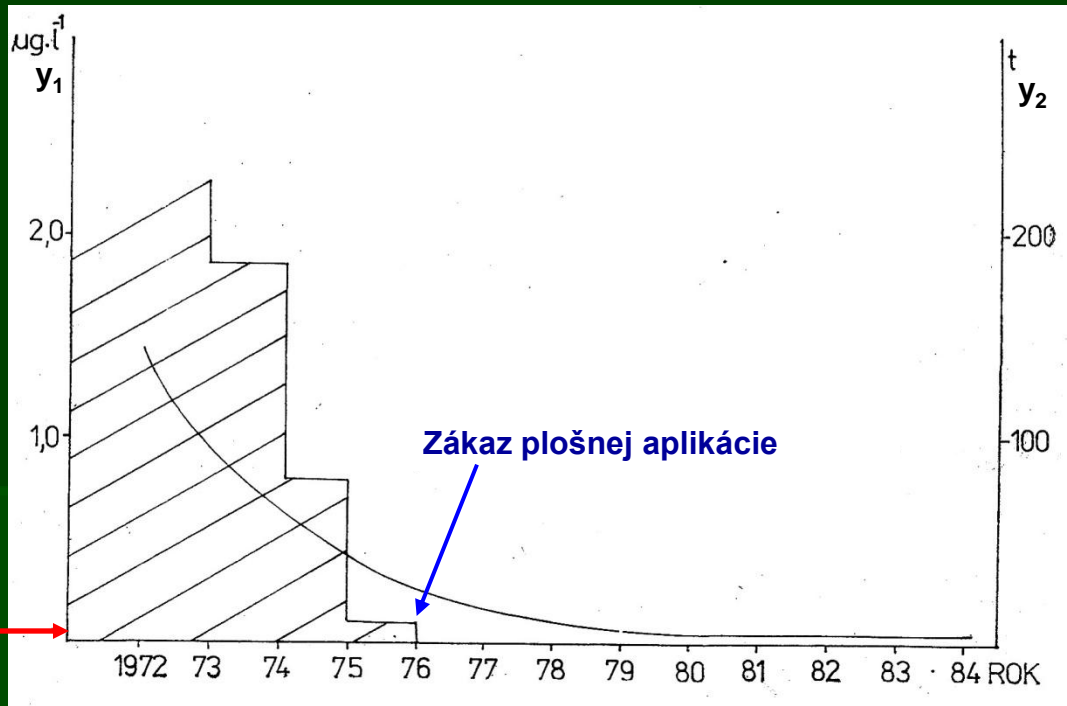
1985 Polychlórované bifenyly (PCB).
Matrice : poživatiny (mlieko, maslo, ryby, mäso, celodenná strava), materské mlieko, voda



Korelácia spotreby pesticídov na báze DDT a stanovených priemerných hodnôt Σ DDT v pitných vodách v Stredoslovenskom kraji

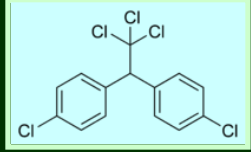
Σ DDT : pp'-DDT, op'-DDT, pp'-DDE, op'-DDE, pp'-DDD

Zákaz plošnej aplikácie DDT v Československu – od r. 1976.



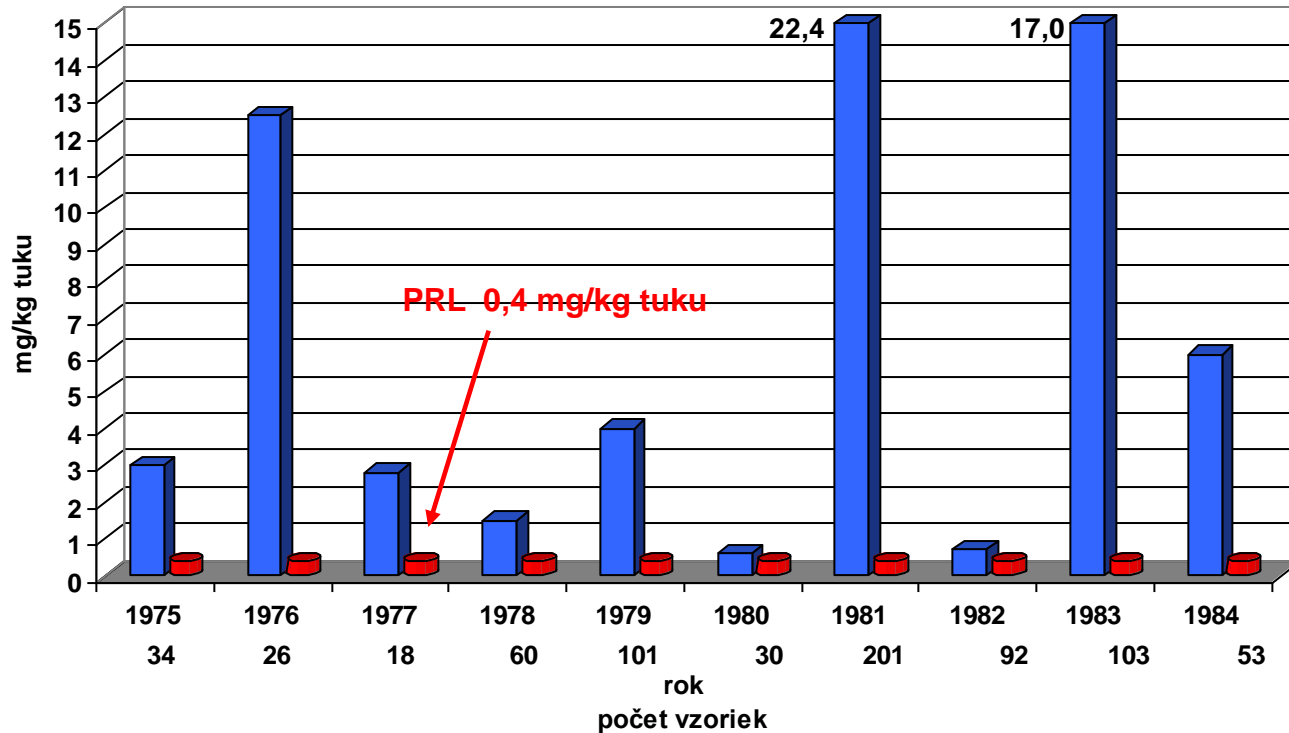
NV 496/2010
NMH pre pesticídy
0,1 $\mu\text{g/l}$

x sledovaný rok
y₁ stanovené priemerné hodnoty Σ DDT v $\mu\text{g.l}^{-1}$
y₂ spotreba pesticídov v tonách (šrafovaná plocha)



Rozpätie stanovených hodnôt Σ DDT v mlieku.

Σ DDT – pp'-DDT, op'-DDT, pp'-DDE, op'-DDE, pp'-DDD



Prekročenie praktického reziduálneho limitu (PRL):

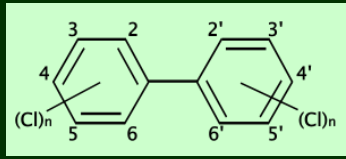
1975-77 : 51-91%

1978 – 1980 : 8-21%

po roku 1980 : 1-2%

Polychlórované bifenyly

Matrice : potraviny (mlieko, maslo, ryby, mäso, celodenná strava), materské mlieko, voda



□ 1985 – 1994 : počas obdobia sa menila technika a spôsob vyjadrovania výsledkov.

Technika : od menej citlivých a špecifických metód k citlivejším a špecifickejším metódam (chromatografické kolóny, vyhodnocovanie).



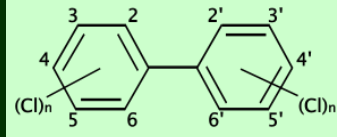
Vyjadrovanie výsledkov :

Do roku 1994 výsledky vyjadrované ako suma vybraných píkov Deloru 106.
Od roku 1995 vyjadrovanie výsledkov na kongenéry PCB (28, 52, 101, 138, 154, 180).

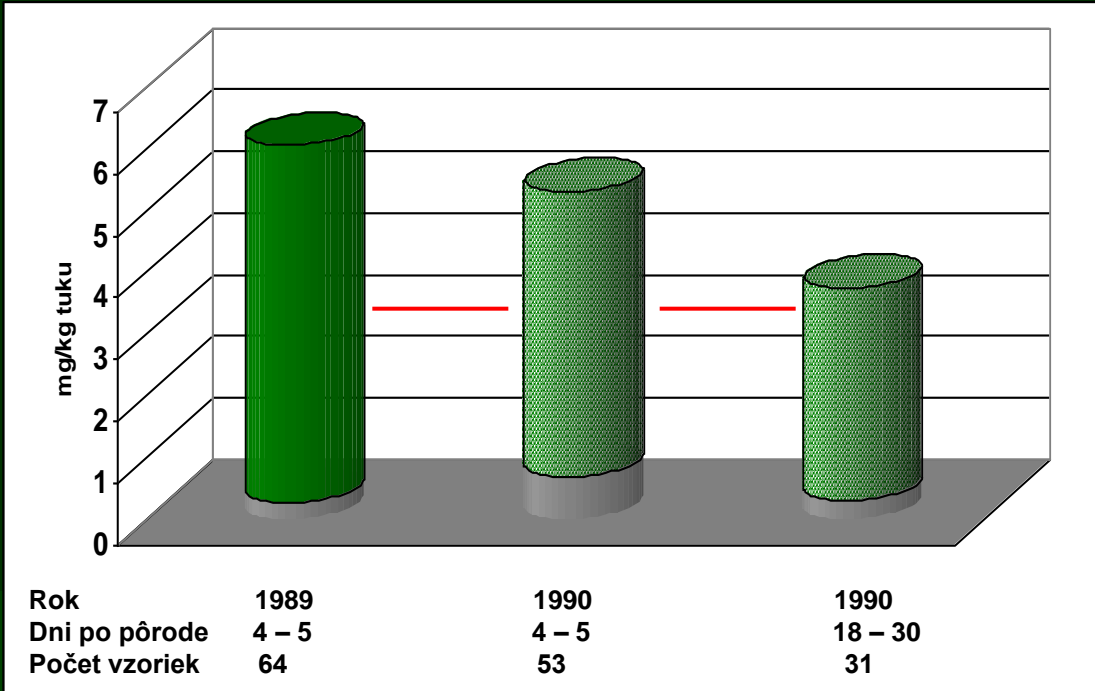
□ od roku 1995 : stanovenie kongenérov PCB bolo sporadické (detská výživa, výživové doplnky, materské mlieko).



MATERSKÉ MLIEKO

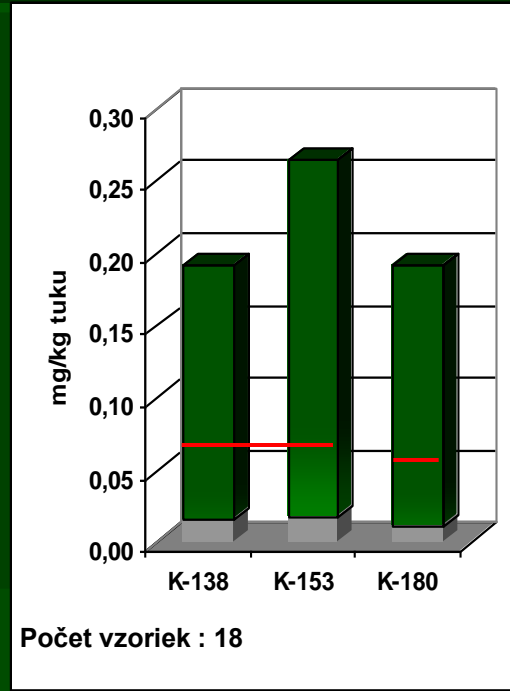


Roky 1989 – 1990
Suma vybraných píkov
Deloru 106
(110 kongenérov PCB)



Maximálna prípustná hladina v mlieku
2,5 mg/kg tuku

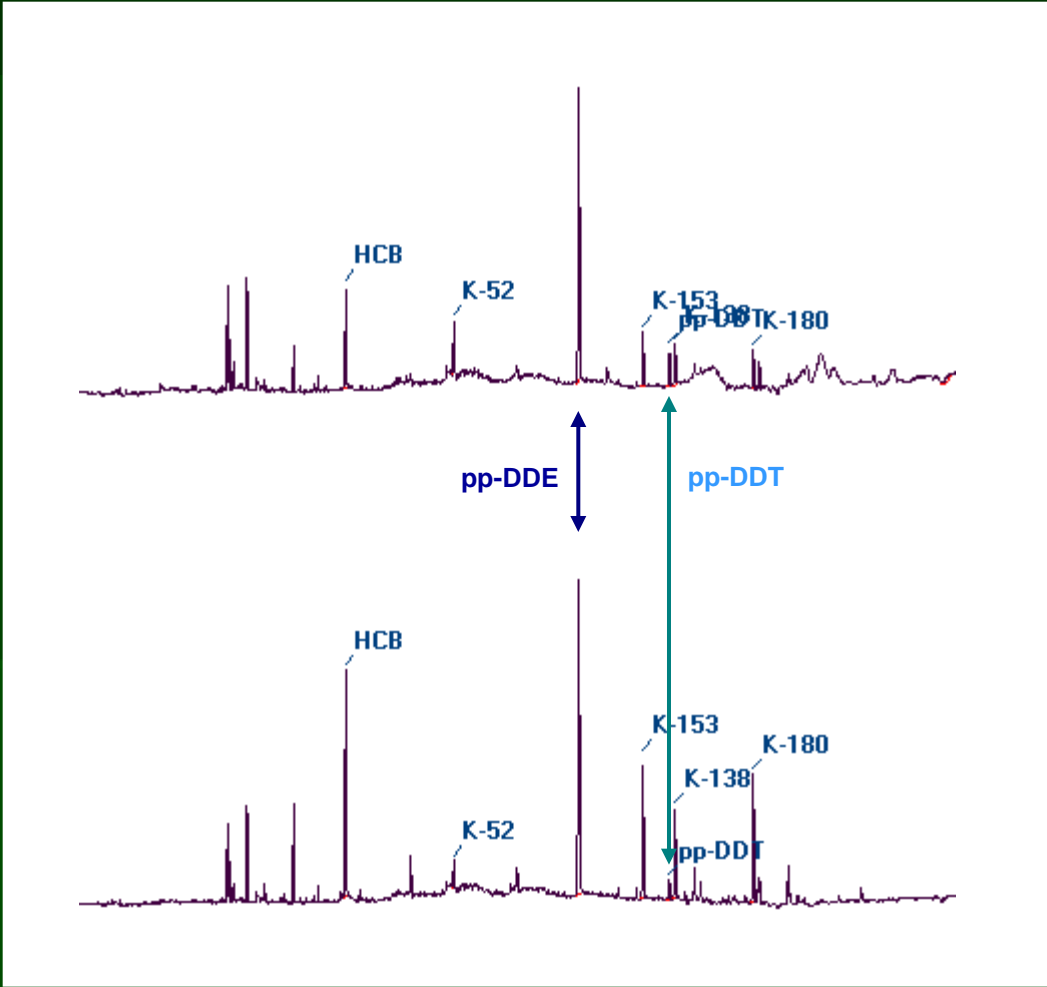
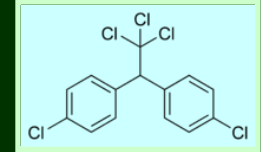
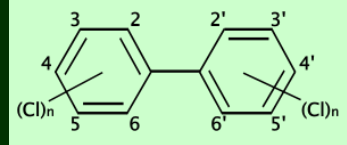
Roky 2007 – 2010
K-138, K-154, K-180

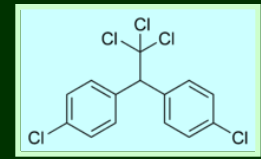


Limit v mlieku, mg/kg tuku
K-138, 154 : 0,05
K-180 : 0,04

Od roku 2007 vyšetrované vzorky materského mlieka v rámci Hygieny detí a dorastu pre potreby mliečnej banky. Neboli k dispozícii dotazníky matiek.

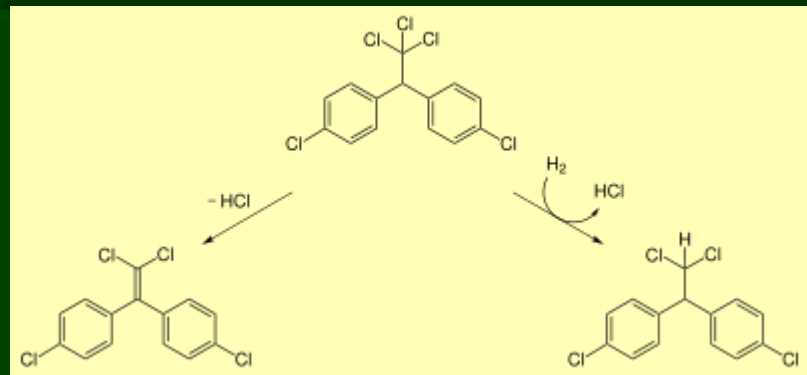
Čo sme si všimli na chromatogramoch vzoriek materského mlieka Vysoký pík pp-DDE !





METABOLIZMUS DDT

DDT



DDE

Eliminácia HCl

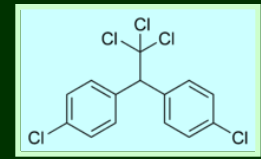
DDD

Redukcia

DDT a DDE sú rezistentné, ich polčas rozpadu je 6 – 10 rokov.

V Ý N O S

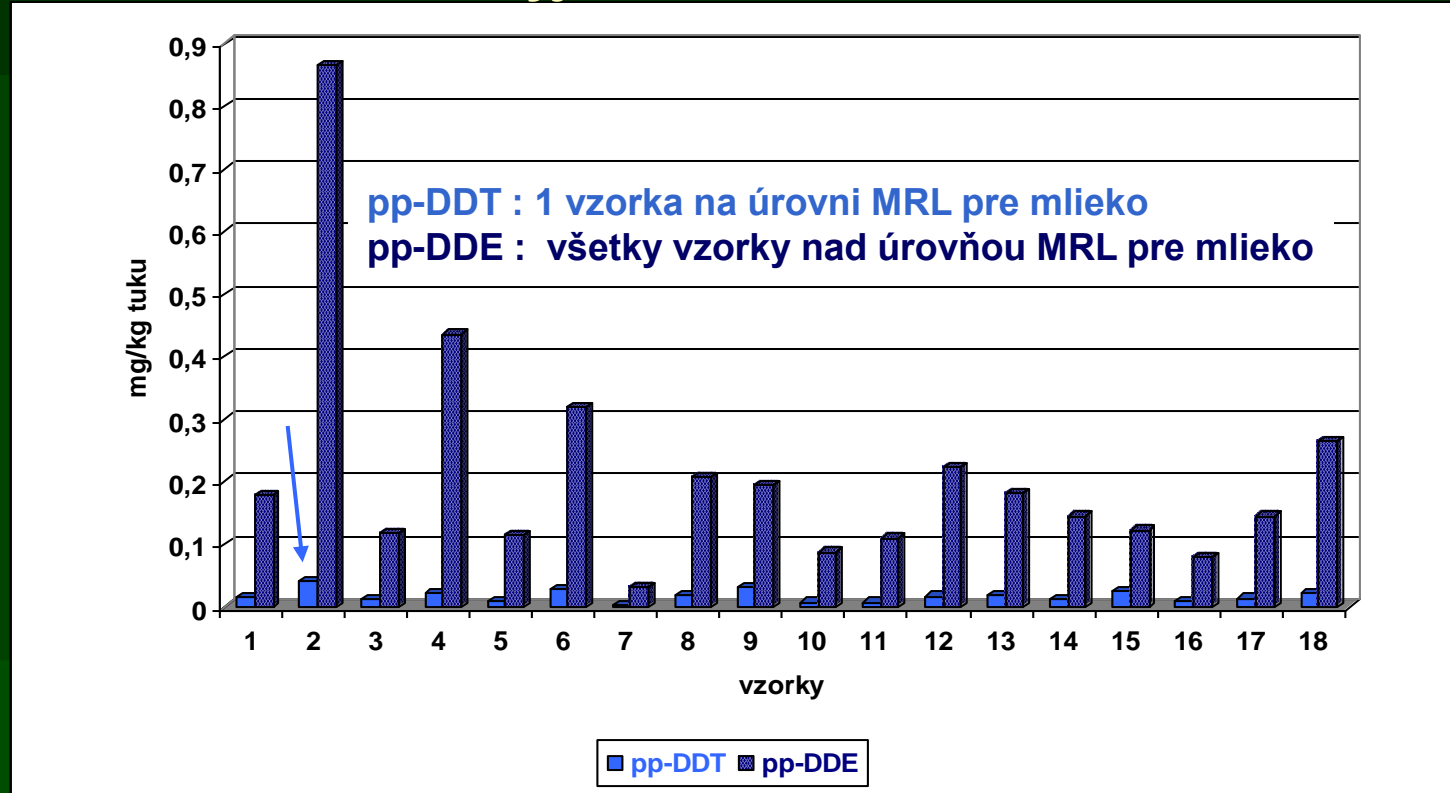
Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva, Slovenskej republiky z 10. decembra 2007 č. 26682/2007-OL, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca rezíduá prípravkov na ochranu rastlín. J E D E N Á S T A H L A V A. REZÍDUÁ PRÍPRAVKOV NA OCHRANU RASTLÍN. Definovanie rezíduí prípravkov na ochranu rastlín, Príloha č.2 (metabolity DDT : pp-DDE, pp-DDD)



MATERSKÉ MLIEKO 2007 - 2010

Zastúpenie DDT a DDE

Vyjadrené na tuk



MRL pre mlieko : 0,04 mg/kg tuku mlieka

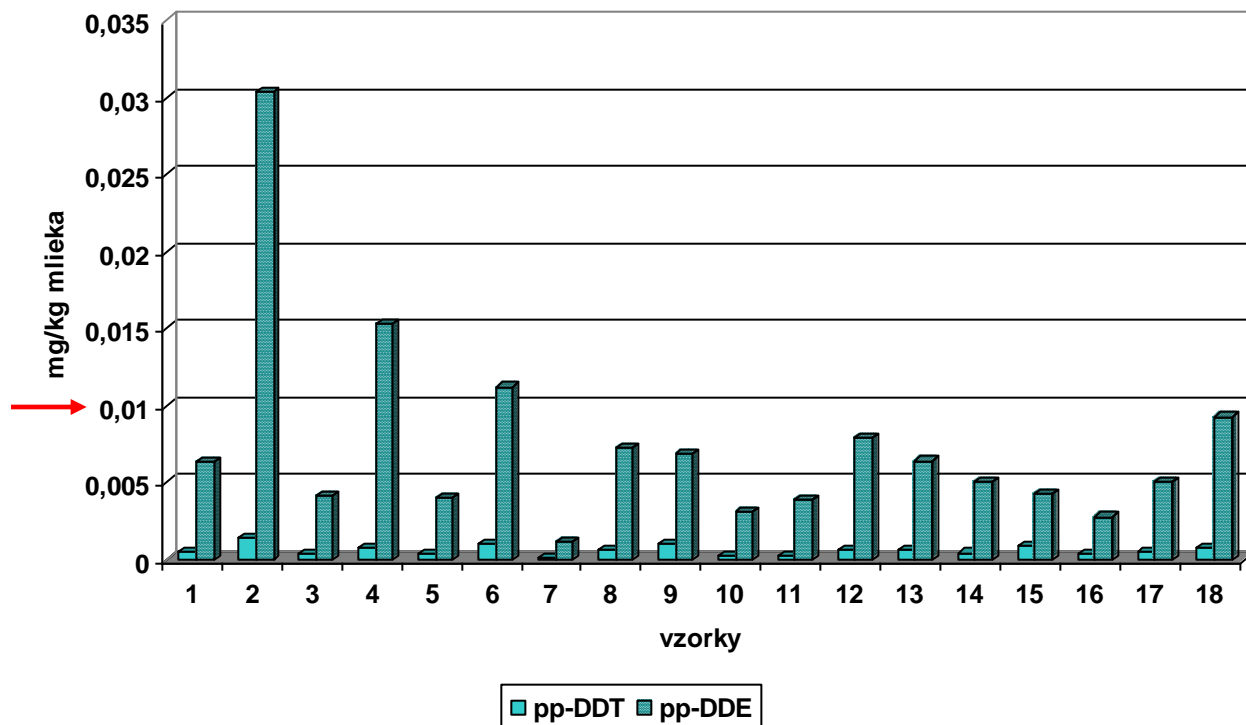
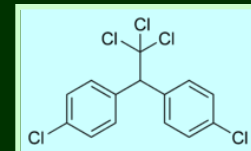
V Ý N O S

Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z 10. decembra 2007 č. 26682/2007-OL, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR, upravujúca rezíduá prípravkov na ochranu rastlín. XI., HLAVA REZÍDUÁ PRÍPRAVKOV NA OCHRANU RASTLÍN

MATERSKÉ MLIEKO 2007 - 2010

Zastúpenie DDT a DDE

Vyjadrené na potravinu



MRL pre rezíduá pesticídov pre dojčatá a malé deti : 0,01 mg/kg potraviny

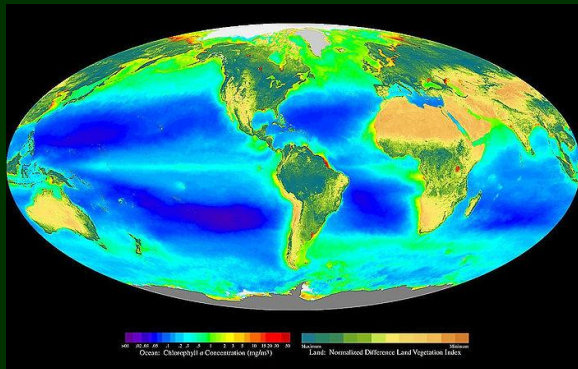
VÝNOS

Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky a Ministerstva zdravotníctva, Slovenskej republiky z 15. marca 2004 č. 608/4/2004-100 ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu Slovenskej republiky upravujúca rezíduá prípravkov na ochranu rastlín. Druhá časť, Všeobecné požiadavky.

JEDENÁSTA HLAVA, REZÍDUÁ PRÍPRAVKOV NA OCHRANU RASTLÍN (PPP) :

“Potraviny na počiatočnú výživu dojčiat, ako aj výživové doplnky alebo následnú výživu dojčiat na báze obilia pre dojčatá a malé deti a ostatné potraviny na výživu dojčiat a malých detí, nesmú obsahovať reziduí jednotlivých prípravkov na ochranu rastlín v množstve presahujúcom 0,01 mg/kg potraviny.

ZÁVER



V "štandardne" znečistenom životnom prostredí bežný človek nie je vystavený signifikantnej záťaži chemikáliami typu POPs. Záťaž je zdravotne zaujímavá u ľudí pracujúcich v exponovaných prevádzkach (profesionálna expozícia) alebo v extrémnych situáciách.



Všetci sme neoddeliteľnou súčasťou životného prostredia (od najnižších po najvyššie formy života). S týmito látkami sa ľudský organizmus stretáva už v prenatálnom vývoji a prináša si ich so sebou pri narodení.

Materské mlieko je nenahraditeľný zdroj výživy pre dojčatá a nemožno ho považovať za hlavný zdroj záťaže pre dieťa.

ĎAKUJEM ZA POZORNOST