

Kontaminácia rýb východného Slovenska polychlórovanými bifenylymi

Polychlórované bifenyly alebo PCB paria medzi syntetické organické chemické látky, ktoré sú známe ako chlórované uhľovodíky. Vyrábajú sa pôsobením chlóru na bifenyly v prítomnosti katalyzátora. PCB sú olejovité kvapaliny veľmi stabilné a odolné voči rozkladu. V minulosti sa využívali ako náplne transformátorov, kondenzátorov, hydraulické kvapaliny, teplosné médiá, mazivá a iné. Pridávali sa tiež do farieb a lakov, aby sa zvýšila ich roztierateľnosť, dokonca ich obsahovali i rúže na pery. Farbami s obsahom PCB boli potom natierané žľaby, zásobníky na vodu, silážne jamy a ďalšie zariadenia v poľnohospodárstve, a tak sa PCB rýchlo rozšírili do všetkých zložiek prostredia a prostredníctvom živočíšnej produkcie i do potravín.

Výroba polychlórovaných bifenylov

Priemyselná výroba PCB začala v roku 1929 v Anistone (Alabáma - USA). Odtiaľ sa produkcia rozšírila do ďalších vyspelých krajín ako Japonsko, Nemecko alebo Francúzsko. Odhaduje sa, že na celom svete sa vyrobilo asi 1,5 miliónov ton PCB. Až po desaťročiach ich používania (rok 1966) sa zistilo, že PCB sa v prírode nerozkladajú, koncentrujú sa v telách živočíchov, šíria v potravinových reťazcoch a majú i v stopových množstvách nepriaznivé účinky na živé organizmy. Preto bola ich výroba zastavená a ich užívanie časom zakázané.

V Československu sa PCB vyrábali v podniku Chemko Strážske v rokoch 1959 - 1984 pod obchodnými názvami Delor, Hydeler a Delotherm. Celkovo bolo vyrobených viac než 21 500 ton PCB výrobkov. V roku 1989 bola definitívne ukončená distribúcia a predaj produktov na báze PCB. Aj tak výroba PCB do polovice 80. rokov zanechala po sebe neblahé dedičstvo nielen v podobe tisícok ton toxického odpadu v areáli závodu, ale aj rozsiahle zamorenie regiónu týmito nebezpečnými látkami, pričom Zemplín je považovaný za jednu z oblastí najzaťaženejších PCB v celej Európe.

Toxický charakter PCB i vo veľmi nízkych koncentráciách bol definitívne dokázaný až v 70. rokoch minulého storočia a navyše sa overilo, že nebezpečenstvo prítomnosti PCB v životnom prostredí a potravinovom reťazci je znásobené schopnosťou PCB kumulovať sa predovšetkým v tukových tkanivách organizmov. Po tomto zistení bolo použitie PCB v krajinách OECD obmedzené na uzavreté systémy. V bývalom Československu však nastala celkom iná situácia. Bez ohľadu na alarmujúce a všeobecne dostupné informácie o nebezpečnosti PCB sa tu po roku 1972 výroba zvyšovala a vrchol dosiahla okolo roku 1980 bez toho, že by ich používanie bolo kontrolované z hľadiska ohrozenia zdravia a životného prostredia. Až potom, čo boli dokázané masívne kontaminácie napr. hovädzieho mäsa, mlieka a rýb bola výroba PCB v roku 1984 ukončená i v Československu.

Polychlórované bifenyly a vodné prostredie

PCB sa v nepatrných koncentráciách rozpúšťajú vo vode, a môžu sa preto šíriť i vo vodnom prostredí. Tu sa prednostne sorbujú na kal a sedimenty. Preto sú sedimenty v prístavoch a v riekach pretekajúcich priemyslovými oblasťami PCB často kontaminované. Transportom morskými prúdmi sa PCB postupne rozšírili do oceánov. PCB sú vo vodných ekosystémoch zabudované do planktónu a do drobných kôrovcov, ktoré sú začiatkom potravinového



foto: Vladimír Mužík

reťazca rýb, vtákov a cicavcov, ktorí sa živia rybami. Efekt zabudovania je veľmi účinný a organizmy na konci reťazca prijímajú s potravou toxikologicky významné množstvo PCB. Z potravín je najviac kontaminované rybie mäso. Najviac PCB je v telách veľkých dravých rýb. Ryby z riek a pobrežných vôd majú v tele obvykle viac PCB ako ryby z oceánov.

Rozpustnosť PCB vo vode je veľmi nízka a klesá s rastúcim stupňom chlorácie. To spôsobuje, že vo vodnom prostredí sa PCB kumulujú v riečnych sedimentoch, pričom významne vyššie obsahy PCB sú v bahenných typoch sedimentov s vyšším podielom celkovej organickej hmoty ako v sedimentoch s prevahou piesočného podielu. V anaeróbných podmienkach dnových sedimentov sa PCB rozkladajú len veľmi pomaly, (pozvoľná fotochemická a biologická degradácia s polčasom rozkladu mnoho rokov). Rozklad PCB urýchľuje UV žiarenie. Z vody a riečnych sedimentov sú PCB akumulované riasami a planktónom a dostávajú sa tak do potravinových reťazcov. Ryby žijúce dlhšiu dobu vo vode kontaminovanej stopovými koncentraciami PCB v sebe tieto látky zabudovali až tisíckrát.

Biológovia vedia už dlhú dobu, že chemikálie ako polychlórované bifenyly a ťažké kovy môžu ovplyvňovať správanie živočíchov. Zvieratá na celom svete sa v dôsledku znečistenia prostredia správajú stále viac neobvykle, napr. ryby sú kvôli pôsobeniu chemikálií, ktoré narušujú systém žliáz s vnútornou sekréciou hyperaktívne, žaby omámené a čajky strácajú orientáciu. Už pri koncentráciách okolo 0,001 ppm (0,000 000 1 %) PCB dochádza k spomaleniu fotosyntézy fytoplanktónu, čím je vážne ohrozená potrava vodných živočíchov.

Vzhľadom na chemickú odolnosť PCB sa tieto látky vyskytujú vo všetkých zložkách životného prostredia: vodách, zeminách, sedimentoch, v ovzduší, vodných organizmoch, planktóne, rybách a v tukových tkanivách vyšších organizmov a aj človeka.

Polychlórované bifenyly a človek

PCB sa môžu do organizmu človeka dostať trojakou cestou a to priamym stykom s pokožkou, dýchacími cestami a potravou. Najčastejšou cestou, ako sa PCB dostávajú do ľudského organizmu (okrem profesionálnej expozície), sú potraviny, a to až 95 % príjmu. Keďže PCB sa kumulujú v tukovom tkanive, najviac ich obsahujú potraviny s vysokým obsahom tuku, ktoré pochádzajú z oblastí kontaminovaných PCB, predovšetkým z domácich chovov v týchto oblastiach. Ďalším významným zdrojom sú ryby a voľne žijúca zver ulovená v oblasti kontaminovanej PCB. Koncentrácie týchto látok rastú a násobia sa, čím vyšší je stupeň v potravinovej pyramide, do ktorej prenikali. Skutočnosť, že tieto látky sa hromadia v telách vtákov, rýb, ľudí a morských cicavcov, vedie nakoniec k tomu, že koncentrácie v ich organizmoch sú miliónkrát vyššie ako hodnoty zistené v okolitom prostredí. Ľudia stoja na konci potravinového reťazca, a tak PCB boli zistené v tukoch, materskom mlieku, spermate, krvi a vydychovanom vzduchu priemernej euroamerickej populácie.

V rokoch 1966 - 1968 došlo v Japonsku k dvom hromadným otravám ľudí pôsobením kontaminovaného ryžového oleja PCB z tepelných médií. Podľa lokality sa prejavy tejto otravy označujú pojmom Yusho - ochorenie. Postihnutých bolo asi 1 600 ľudí. V klinických príznakoch prevládala tmavá pigmentácia kože, akné, opuchy, zápal spojiviek, nevoľnosť, zvracanie a hnačky. Podobná otrava sa objavila v rokoch 1978 - 1979 na Taiwane s označením otrava Yu Cheng, ktorá postihla asi 1 900 ľudí. V roku 1999 vypukol v Európe ďalší potravinový škandál potom, čo boli v krmivách pre hydinu a prasce odhalené extrémne toxické dioxíny a PCB. Kontaminácia sa prejavila v belgických kurčatách a vajciach, ovplyvnila však i Francúzsko a Holandsko, a rozšírila sa tiež na ďalšie hospodárske zvieratá, napr. prasatá a hovädzí dobytok. Museli byť utraťené tisíce zvierat a zničené tony potravín živočíšneho

pôvodu. Postihnuté bolo až 10 % potravinovej produkcie v Belgicku. I keď je Arktída stále jedným z najmenej znečistených miest na zeme, zdáleka nie je uchránená pred škodlivinami. Každý rok sa zväčšuje zamorenie polárnych oblastí. Dokonca aj ľadové medvede, veľryby a Eskimáci, ktorí žijú ďaleko od akéhokoľvek priemyslu, majú v telesných tkanivách extrémne vysoké hodnoty dioxinov, PCB a ďalších chlórorganických látok.

PCB nemajú vysokú akútnu toxicitu, ale nebezpečie vzniká pri dlhodobom pôsobení. Kľúčovým problémom je práve chronická toxicita, ktorej treba venovať zvýšenú pozornosť. Expozícia spojená s vysokými dávkami sa spája so závažným kožným ochorením (chlórákné), svrbením a pálením, podráždením očí, pigmentačnými zmenami pokožky a nechťov, poruchami funkcií pečene a imunitného systému, podráždením dýchacieho traktu, bolesťami hlavy, závratami, depresiami, stratou pamäte, nervozitou, únavou a impotenciou. PCB naviac, podobne ako ďalšie chlórorganické látky, narušujú hormonálnu stabilitu. Jednotlivé formy PCB majú množstvo toxických účinkov, vrátane porúch v imunitnom a nervovom systéme, reprodukčných anomálií, abnormality v správaní a pravdepodobnej karcinogenéze (t. j. látky, ktoré spôsobujú rakovinu u zvierat, avšak u človeka neboli jednoznačne preukázané). Pri vysokej toxicite môžu PCB spôsobiť až smrť.

Zhodnotenie výsledkov

V príspevku sme vyhodnotili stupeň kontaminácie rýb PCB, ulovených vo vodách východoslovenského regiónu (okres Michalovce) a porovnali ho so vzorkami rýb na ostatnom území SR. Celkovo sa analyzovali vzorky svaloviny rýb, ktoré boli na území SR odobierané od roku 2000 do roku 2005 v rámci riešenia Monitoringu poľovnej zveri a rýb (ďalej MPZ), ktorý je jedným z troch subsystémov projektu Čiastkového monitorovacieho systému *Cudzorodé látky v potravinách a krmivách*. Cieľom MPZ je sledovanie prieniku kontaminantov do organizmov voľne žijúcej zveri a rýb, ktoré sú objektívnym indikátorom stavu životného prostredia v sledovanom regióne, nakoľko predstavujú primárnych konzumentov vo svojich ekosystémoch. Realizáciu monitoringu (vypracovanie metodiky, plánu odberov vzoriek, vykonanie analýz a prípravu ročných správ) koordinuje Štátna veterinárna a potravinová správa SR.

Z celkovo odobratých 378 vzoriek štyroch druhov dravých (štika severná, zubáč obyčajný, jalec hlavatý, pstruh potočný) a troch druhoch nedravých rýb (kapor rybníčný, karas striebřistý, pleskáč vysoký, pozri obr. 1, príloha, s. 8). 158 vzoriek prekročilo platné limitné hodnoty u jednotlivých kongenerov PCB (41,8 %), pričom sa zhodnotil stupeň kontaminácie rýb PCB, ulovených vo vodách východoslovenského regiónu (okres Michalovce) a porovnal sa so vzorkami rýb ulovenými na ostatnom území SR v rokoch 2002 až 2005. V rámci toho sa skúmalo 181 vzoriek dravých a 197 vzoriek nedravých rýb. Z celkového počtu odobratých a analyzovaných 185 vzoriek rýb pochádzajúcich z okresu Michalovce. 142 vzoriek prekročilo platné limitné hodnoty Potravinového kódexu SR, čo predstavuje až 76,8 %. Počet vzoriek pochádzajúcich z ostatného územia SR prekračujúcich stanovené limitné hodnoty bol podstatne nižší (8,3 %), a to z oblasti východoslovenského regiónu z okresov Trebišov a Košice, kam ešte zasahujú toky riek (Bodrog, Tisa, Latorica, Laborec a Hornád) kontaminovaných chemickým podnikom v minulosti vyrábajúcim PCB. Pri vyhodnocovaní sa použila suma PCB, ktorá sa vypočítala súčtom všetkých šiestich kongenerov PCB (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180).

Priemerné nálezy PCB vo vzorkách sladkovodných rýb z oblasti Zemplínskej šíravy sa pohybovali v rozmedzí od 13,671 do 100,379 mg.kg⁻¹, pričom v ostatných regiónoch SR mali oveľa nižšiu hodnotu od 0,245 do 4,122 mg.kg⁻¹, takže nárast PCB v kontaminovanej oblasti bol v porovnaní s ostatným územím u jednotlivých druhov rýb 15 (u kapra rybníčného) až 220 násobný (u šťuky severnej). Zo sledovaných druhov rýb mal najvyššie nálezy karas striebřistý, ktorý je rybou dna, kde sa mohli usadzovať nerozpustné kongenery PCB a to na obidvoch porovnávaných územiach. Na území Slovenska bola najmenej kontaminovaná štika severná a v oblasti Zemplínskej šíravy mal najmenšie nálezy PCB pstruh potočný (tab. 1, príloha, s. 8).

Okres Michalovce

Pri porovnaní jednotlivých odberov (roky 2002 - 2005) z lokality Zemplínska šírava mal najväčšie obsahy PCB karas striebřistý a to 133,716 a 139,554 mg.kg⁻¹ v prvých rokoch sledovania, pričom rok 2003 sa vyznačoval vysokými nálezmi PCB i v ďalších druhoch rýb (štika severná, pleskáč vysoký a zubáč obyčajný). V roku 2004 došlo k poklesu hodnôt u všetkých sledovaných druhov (okrem pstruha potočného), pričom toto zníženie sa najvýraznejšie prejavilo u karasa striebřitého (na hodnotu 14,485 mg.kg⁻¹). Ale v nasledujúcom roku (2005) došlo práve u karasa striebřitého k zvýšeniu hodnoty až na 82,058 mg.kg⁻¹. Obsahy PCB sa mierne zvýšili aj u pleskáča vysokého a šťuky severnej, pričom u ostatných druhov rýb došlo k poklesu sledovaných hodnôt (najviac u kapra rybníčného a jalca hlavatého). V roku 2005 sa neanalyzoval pstruh potočný. Zo sledovaných druhov sladkovodných rýb mal najnižší obsah PCB jalec hlavatý a to 2,472 mg.kg⁻¹ (rok 2005). Od začiatku odberov mali nálezy PCB klesajúcu tendenciu u kapra rybníčného a jalca hlavatého, zatiaľ čo u pstruha potočného sa obsahy postupne zvyšovali od roku 2002. Ostatné sledované druhy rýb mali najvyššie hodnoty práve v druhom roku sledovania (rok 2003).

Slovenská republika

Priemerné nálezy PCB v rýbách z územia Slovenska dosahovali výrazne nižšie hodnoty oproti rybám zo Zemplínskej šíravy. V roku 2002 boli najvyššie obsahy PCB v telách všetkých sladkovodných rýb až na pleskáča vysokého, pstruha potočného a šťuky severnej, pričom karas striebřistý dosiahol maximálnu hodnotu až 14,247 mg.kg⁻¹. V nasledujúcom roku poklesli nálezy PCB u všet-

kých dravých i nedravých druhov, okrem šťuky severnej, kde sa nameraná hodnota nezmenila. V roku 2004 došlo k miernemu nárastu sledovaných hodnôt u všetkých druhov rýb až na pleskáča vysokého, kde stanovený obsah PCB bol u tohto druhu najvyšší v celom sledovanom období (11,426 mg.kg⁻¹). V roku 2005 poklesli hodnoty PCB oproti predchádzajúcemu roku u všetkých sledovaných druhov okrem šťuky severnej, u ktorej bol zistený najvyšší obsah PCB (0,720 mg.kg⁻¹). Takisto najnižší nálezy PCB 0,003 mg.kg⁻¹ mala štika severná a to v roku 2004. Posledný rok sledovania (2005) sa neanalyzovala svalovina jalca hlavatého a zubáča obyčajného. Obsahy polychlórovaných bifenylov vo všetkých dravých a nedravých rybách boli v sledovanom období rozdielne, pričom hodnoty pravidelne stúpali (roky 2002, 2004) a klesali (roky 2003, 2005). Z tejto periódy sa vymyká len štika severná.

Záver

Monitoringom poľovnej zveri a rýb sa v svalovine sladkovodných rýb potvrdila kontaminácia riek polychlórovanými bifenylymi v okolí Chemka Strážske, kde bola v minulosti sústredená ich výroba. Kontaminácia je taká rozsiahla, že nálezy prekračujú 15 až 220-násobok hodnoty PCB na ostatnom území SR. Najviac kontaminovanou rybou na obidvoch porovnávaných územiach je karas striebřistý. Najnižšie priemerné nálezy PCB sa našli na území našej republiky v svalovine šťuky severnej a v rizekovej lokalite Michaloviec u pstruha potočného. Ryby ako dobré indikátory znečistenia našej prírody v sebe kumulujú toxické látky, čím ohrozujú zdravie budúcich konzumentov dietetického, ľahko stráviteľného mäsa. Toto nebezpečenstvo hrozí hlavne v povodí riek Bodrog, Tisa, Latorica, Laborec, Hornád, ako aj v okolí vodnej nádrže Zemplínska šírava. Kontaminácia okolia Chemka Strážske je natoľko rozsiahla, že bude ťažko možné ju úplne odstrániť. Je však potrebné uskutočniť všetky opatrenia, ktoré by zabránili ďalšiemu rozširovaniu kontaminácie a dekontaminovať najhoršie postihnuté oblasti. Súčasne je potrebné uskutočniť opatrenia, ktoré minimalizujú dopad kontaminácie na obyvateľov regiónu.

Ing. Zuzana Zmetáková, PhD., Ing. Danka Šalgovičová
Výskumný ústav potravinársky Bratislava
Stredisko pre vyhodnocovanie výskytu cudzorodých látok



foto: archív VÚP