



NATIONAL LABORATORY OF
HEALTH, ENVIRONMENT AND FOOD

**Obstojna organska onesnaževala v
materinem mleku in krvi slovenskega
prebivalstva (Rezultati nacionalnega
programa biomonitoringa)**

dr. Boštjan Križanec, Mojca Baskar

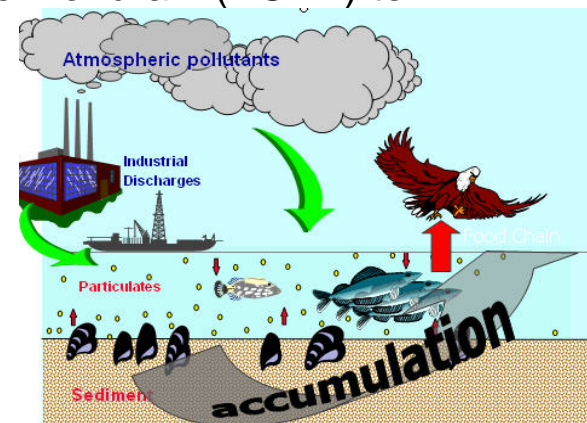
PREDSTAVITEV



- Biomonitoring kemikalij – namen: opredeliti izpostavljenost prebivalstva Republike Slovenije kemikalijam z ugotavljanjem virov in trendov po geografskih območjih – v sodelovanju z Inštitutom Jožef Stefan (Pilotna faza 2007-2009 in nacionalni program v obdobju 2011-2014).
- V preiskavo je bilo vključenih 12 slovenskih regij, 3 regije iz podeželskega območja, 3 regije iz mestnega okolja, 6 regij iz potencialno onesnaženega okolja.
- Nacionalni laboratorij za zdravje okolje in hrano (NLZOH) – kemijske analize na vsebnost obstojnih organskih onesnaževal (POPs) v materinem mleku in krvi (serum, krvna plazma).

POPs

- Obstojna organska onesnaževala (Persistent Organic Pollutants - POPs): v okolju obstojne kemične snovi, so dobro topne v maščobah in se slabo metabolizirajo, se bioakumulirajo in biomagnificirajo vzdolž prehranske verige in predstavljajo tveganje za zdravje ljudi in organizmov v okolju.
- Izbrani POPs vključeni v raziskavo:
 - Organoklorni pesticidi,
 - Poliklorirani bifenili (PCB) – indikatorski,
 - Poliklorirani dibenzo dioksini (PCDD) in poliklorirani dibenzo furani (PCDF) ter dioksinom podobni PCB,
 - Polibromirani difeniletri (PBDE).



METODOLOGIJA – POTEK NABORA PREISKOVANCEV

- Število ženskih preiskovank (prvorodk) and moških preiskovancev iz 12. slovenskih regij:

Opazovana populacija	Okolje ¹⁾	Število ženskih preiskovank	Število moških preiskovancev
Celotna opazovana populacija		461	521
Kočevje	A	18	30
Ljubljana	B	50	35
Bela krajina	C	37	42
Zasavje	C	50	52
Maribor	B	62	43
Pomurje	A	38	41
Obalna mesta	B	48	50
Posočje in Idrija	C	30	52
Mežiška dolina	C	28	55
Celje	C	35	34
Savinjsko - posavska regija	A	39	45
Jesenice	C	26	42

Opombe:

1) Tip okolja: A – podeželsko okolje, B – mestno okolje, C – potencialno onesnaženo okolje

METODOLOGIJA – KEMIJSKE ANALIZE

- Izbrani POPs:
 - Organoklorni pesticidi:

Aldrin	Endosulfan (α , β in endosulfan sulfat)
Endrin	Heksaklorbenzen (HCB)
Dieldrin	Heptaklor/Heptaklorepoksid
α -, β -, δ -, γ -HCH	Klordan
DDT in derivati DDE in DDD	

- Poliklorirani bifenili – indikatorski:

PCB 28	2,4, 4' triklorobifenil
PCB 52	2,2',5,5 tetraklorobifenil
PCB 101	2,2',4,5,5' pentaklorobifenil
PCB 118	2,3',4,4',5 pentaklorobifenil
PCB 138	2,2',3',4,4',5 heksaklorobifenil
PCB 153	2,2',4,4',5,5 heksaklorobifenil
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5 heptaklorobifenil

METODOLOGIJA – KEMIJSKE ANALIZE

- Izbrani POPs:
 - Dioksini (PCDD) in furani (PCDF):

2,3,7,8-TCDD	Tetrachloro - Dibenzodioxin
1,2,3,7,8-PeCDD	Pentachloro - Dibenzodioxin
1,2,3,4,7,8-HxCDD	Heksachloro - Dibenzodioxin
1,2,3,6,7,8-HxCDD	Heksachloro – Dibenzodioxin
1,2,3,7,8,9-HxCDD	Heksachloro – Dibenzodioxin
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	Heptachloro – Dibenzodioxin
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	Oktachloro - Dibenzodioxin
2,3,7,8-TCDF	Tetrachloro – Dibenzofuran
1,2,3,7,8-PeCDF	Pentachloro – Dibenzofuran
2,3,4,7,8-PeCDF	Pentachloro – Dibenzofuran
1,2,3,4,7,8-HxCDF	Heksachloro – Dibenzofuran
2,3,6,7,8-HxCDF	Heksachloro – Dibenzofuran
2,3,7,8,9-HxCDF	Heksachloro – Dibenzofuran
3,4,6,7,8-HxCDF	Heksachloro – Dibenzofuran
2,3,4,6,7,8-HpCDF	Heptachloro – Dibenzofuran
2,3,4,7,8,9-HpCDF	Heptachloro – Dibenzofuran
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	Oktachloro - Dibenzofuran

METODOLOGIJA – KEMIJSKE ANALIZE

- Izbrani POPs:
 - Dioksinom podobni PCB:

PCB 77	3,3',4,5 tetrachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 81	3,4, 4',5 tetrachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 105	2,3, 3',4, 4' pentachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 114	2,3,4, 4',5 pentachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 118	2,3,4, 4',5 pentachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 123	2',3,4, 4',5 pentachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 126	3',3,4, 4',5 pentachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 156	2,3,3',4, 4',5 hexachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 157	2,3,3',4, 4',5 hexachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 167	2,3',4, 4',5,5' hexachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 169	3,3',4, 4',5,5' hexachlorobiphenyl (IUPAC)
PCB 189	2,3,3',4, 4',5,5' heptachlorobiphenyl (IUPAC)

METODOLOGIJA – KEMIJSKE ANALIZE

- Izbrani POPs:
 - Polibromirani difeniletri (PBDE) :

BDE-28	2,4,4-Tri-BDE
BDE-47	2,2',4,4'-Tetra-BDE
BDE-99	2,2',4,4',5-Penta-BDE
BDE-100	2,2',4',4',6-Penta-BDE
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexa-BDE
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexa-BDE
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Hepta-BDE

METODOLOGIJA – KEMIJSKE ANALIZE

- Analitske metode - POPs:

Standard	Metoda	Matriks
EN 1529/1-4 modif.	Določevanje izbranih pesticidov in polikloriranih bifenilov	mleko
IM/GC-ECD	Določevanje izbranih pesticidov in polikloriranih bifenilov	serum
EPA 1613 B modif.	Določevanje tetra do okta kloriranih dioksinov in furanov z metodo izotopskega redčenja HRGC/HRMS	krvna plazma mleko
EPA modif.	Določanje izbranih kloriranih bifenilov z metodo HRGC/HRMS	krvna plazma mleko
EPA 1614	Določanje polikloriranih difeniletrov (PBDE) z metodo plinske kromatografije – masne spektrometrije visoke ločljivosti	krvna plazma mleko
IM/GR/SOP 234 (osnova je standard ISO 1443)	Določevanje skupnih maščob po Weibull Stoldt v živilih	krvna plazma mleko

REZULTATI – KEMIJSKA ANALIZA

- **Posamezni vzorci** mleka in seruma: organoklorni pesticidi in PCB – indikatorski
- **Sestavljeni vzorci** mleka in krvne plazme: PCDD, PCDF, dioksinom podobni PCB, PBDE
- Za posamezne spojine POPs so bili izračunani osnovni statistični parametri :

Statistični parameter	Opis
N	Število podatkov, na katere se nanaša rezultat statistične analize
N za X>LOD	Število vzorcev z izmerjeno vsebnostjo spojine nad vrednostjo Meje zaznavanja (LOD)
AM	Srednja izmerjena vrednost
MED	Vrednost mediane
MIN	Najmanjša izmerjena vrednost
MAKSIM	Najvišja izmerjena vrednost
P25	25% Percentilna vrednost
P75	75% Percentilna vrednost
P95	95% Percentilna vrednost
STD	Standardni odklon populacije podatkov vključenih v statistično analizo.

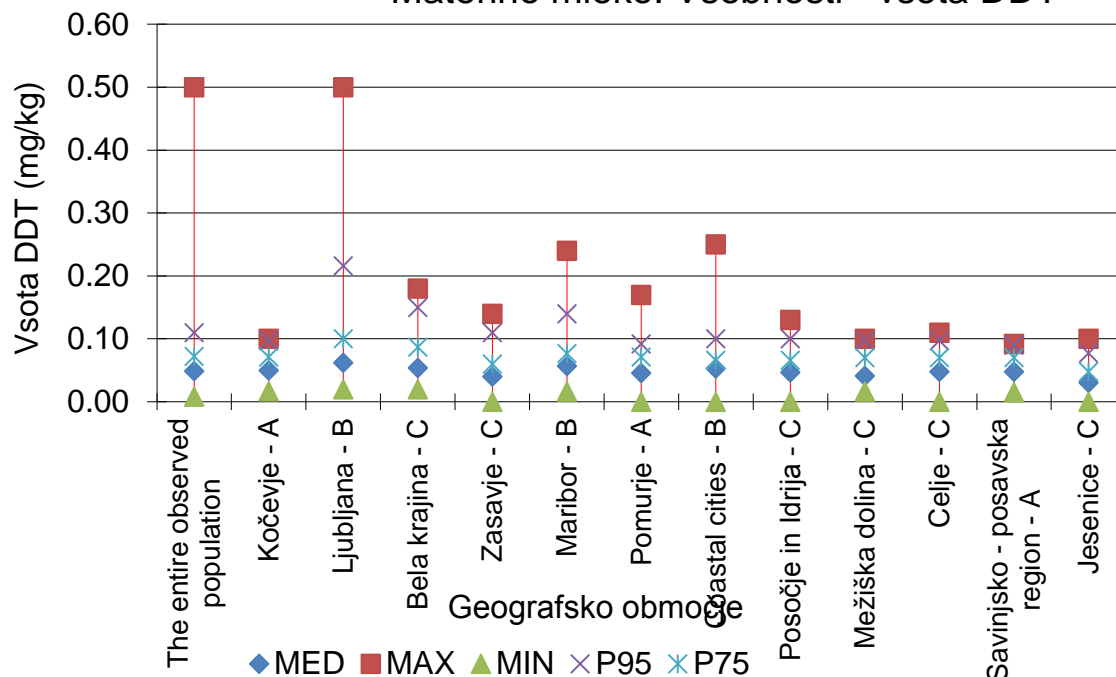
POSAMEZNI VZORCI – MATERINO MLEKO



biomonitoring

- Vsota DDT (=p,p-DDE)
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja za vsota DDT= 6 mg/kg,
 - prisotnost ostankov p,p-DDE je bila najdena v 98 % vseh vzorcev,
 - v vseh vzorcih ugotovljena vsebnost ni presegala vrednosti značilne za neobremenjena okolja.

Materino mleko. Vsebnosti - vsota DDT



	A (podeželsko)	B (mestno)	C (onesnaženo)
N	95	160	206
[X]>LOD	93	159	202
MED	0,048	0,057	0,044
P95	0,097	0,208	0,140
MIN	[0,01]	[0,01]	[0,01]
MAX	0,170	0,500	0,180

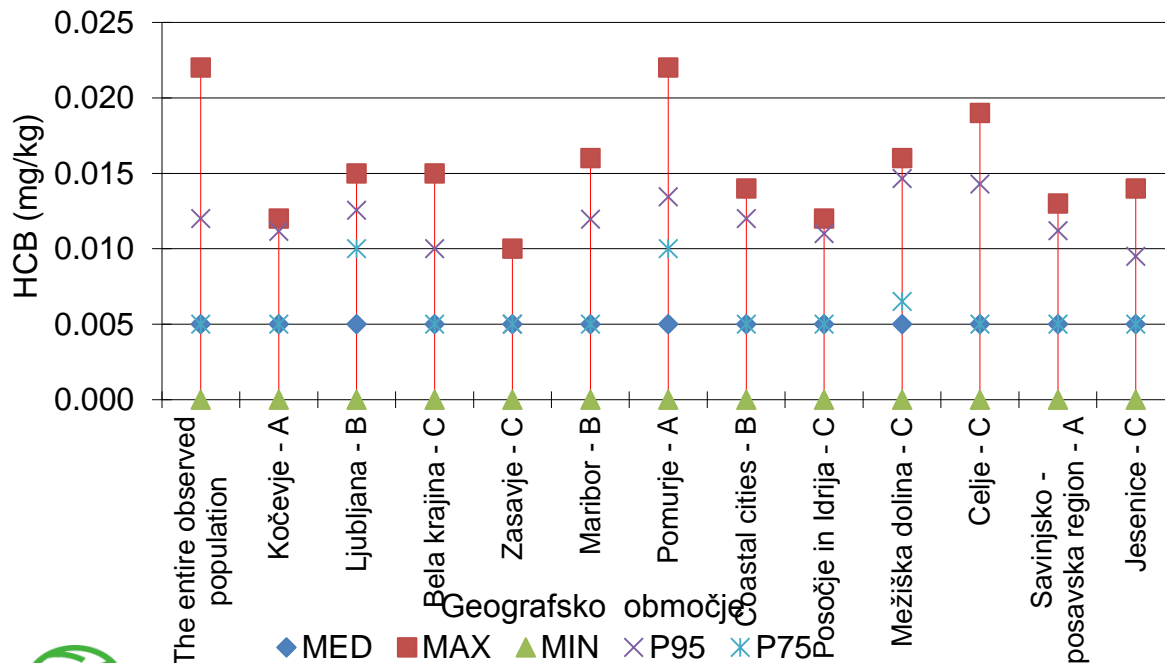


POSAMEZNI VZORCI – MATERINO MLEKO

- Heksaklorobenzen (HCB)

- vrednost značilna za neobremenjena okolja = 0,01 mg/kg
- prisotnost ostankov HCB je bila ugotovljena v 16 % vseh vzorcev
- v 12 % vseh vzorcev je ugotovljena vsebnost presegala vrednost značilno za neobremenjena okolja
- sledovi HCB (vsebnosti pod mejo določanja) so bili prisotni v vzorcih materinega mleka na celotni opazovani populaciji

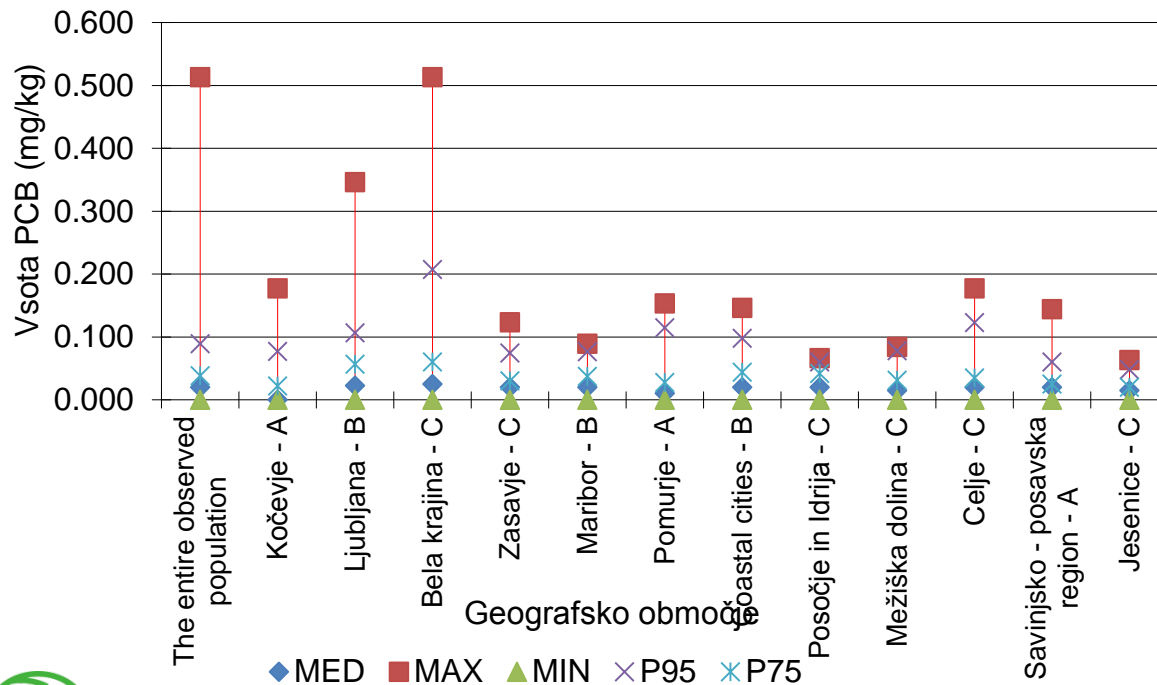
Materino mleko. Vsebnosti HCB



	A (podeželsko)	B (mestno)	C (onesnaženo)
N	95	160	206
[X]>LOD	19	29	25
MED	0,005	0,005	0,005
P95	0,013	0,012	0,015
MIN	[0,005]	[0,005]	[0,005]
MAX	0,022	0,016	0,019

POSAMEZNI VZORCI – MATERINO MLEKO

- PCB indikatorski: PCB 118, PCB 138, PCB 153 in PCB 180
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja za vsoto PCB = 1,43 mg/kg
 - v 55 % vseh vzorcev je bila ugotovljena prisotnost ostankov indikatorskih PCB-jev,
 - sledovi PCB-jev so bili prisotni v vzorcih materinega mleka na celotni opazovani populaciji,
 - izmerjene vrednosti v nobenem od preiskovanih vzorcev niso presegale vrednosti značilne za neobremenjena okolja za vsoto PCB-jev.



	A (podeželsko)	B (mestno)	C (onesnaženo)
N	95	160	206
[X]>LOD	41	96	118
MED	0,015	0,020	0,020
P95	0,111	0,105	0,186
MIN	[0,01]	[0,01]	[0,01]
MAX	0,177	0,346	0,513

POSAMEZNI VZORCI – MATERINO MLEKO

- Dieldrin
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = 0,0075 mg/kg
 - prisotnost spojine dieldrin je bila ugotovljena v 2. vzorcih (B - mestno okolje: Maribor – 0,024 mg/kg, Ljubljana – 0,066 mg/kg), v ostalih vzorcih je bila vsebnost dieldrina pod mejo zaznavanja (LOD)
 - ugotovljena vsebnost v obeh vzorcih je presegala vrednost značilno za neobremenjena okolja
- Vsota HCH (=β-HCH)
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = 0,08 mg/kg
 - prisotnost spojine β-HCH je bila ugotovljena v 9. vzorcih (B-mestno okolje (6): 5 iz območja Maribora in 1 iz območja Obalnih mest ter C-onesnaženo okolje (3 iz Mežiške doline))
 - vrednost mediane za vse vzorce = 0,018 mg/kg (MIN=0,015 mg/kg, MAX=0,033 mg/kg), MAX vrednost je bila ugotovljena v Mežiški dolini (C območje)
 - v nobenem od teh vzorcev vsebnost vsote HCH ni presegala vrednosti značilne za neobremenjena okolja

SESTAVLJENI VZORCI – MATERINO MLEKO

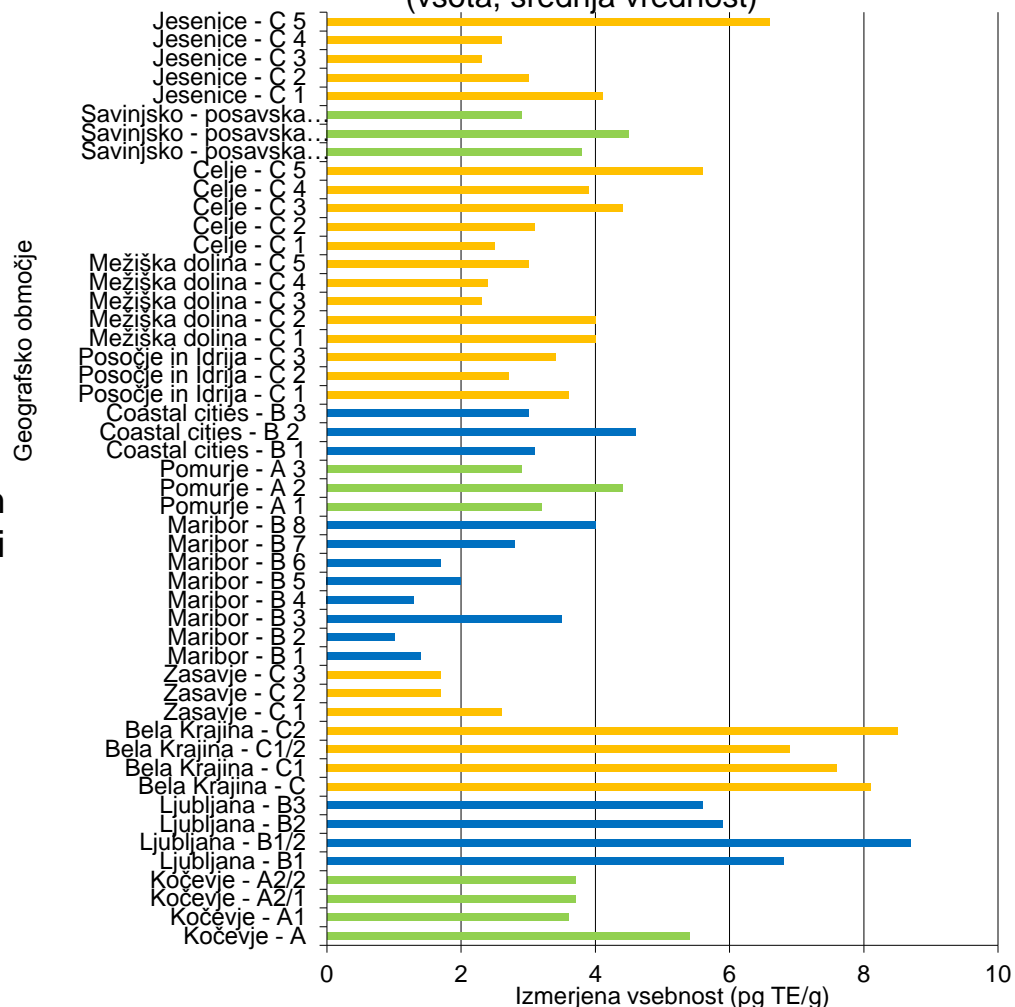


biomonitoring

- PCDD/PCDF + PCB podobni dioksinom (vsota, srednja vrednost)
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = 24 pg TE/g
 - vrednost mediane za 50 sestavljenih vzorcev = 3,6 pg TE/g (MIN=1 pg TE/g, MAX=8,7 pg TE/g)
 - ugotovljene vsebnosti v sestavljenih vzorcih niso presegale vrednosti značilna za neobremenjena okolja
 - najvišje vsebnosti so bile izmerjene v sestavljenih vzorcih iz območja Bele krajine (območje C) in Ljubljane (območje B)



Materino mleko - PCDD/PCDF+PCB podobni dioksinom
(vsota, srednja vrednost)



SESTAVLJENI VZORCI – MATERINO MLEKO

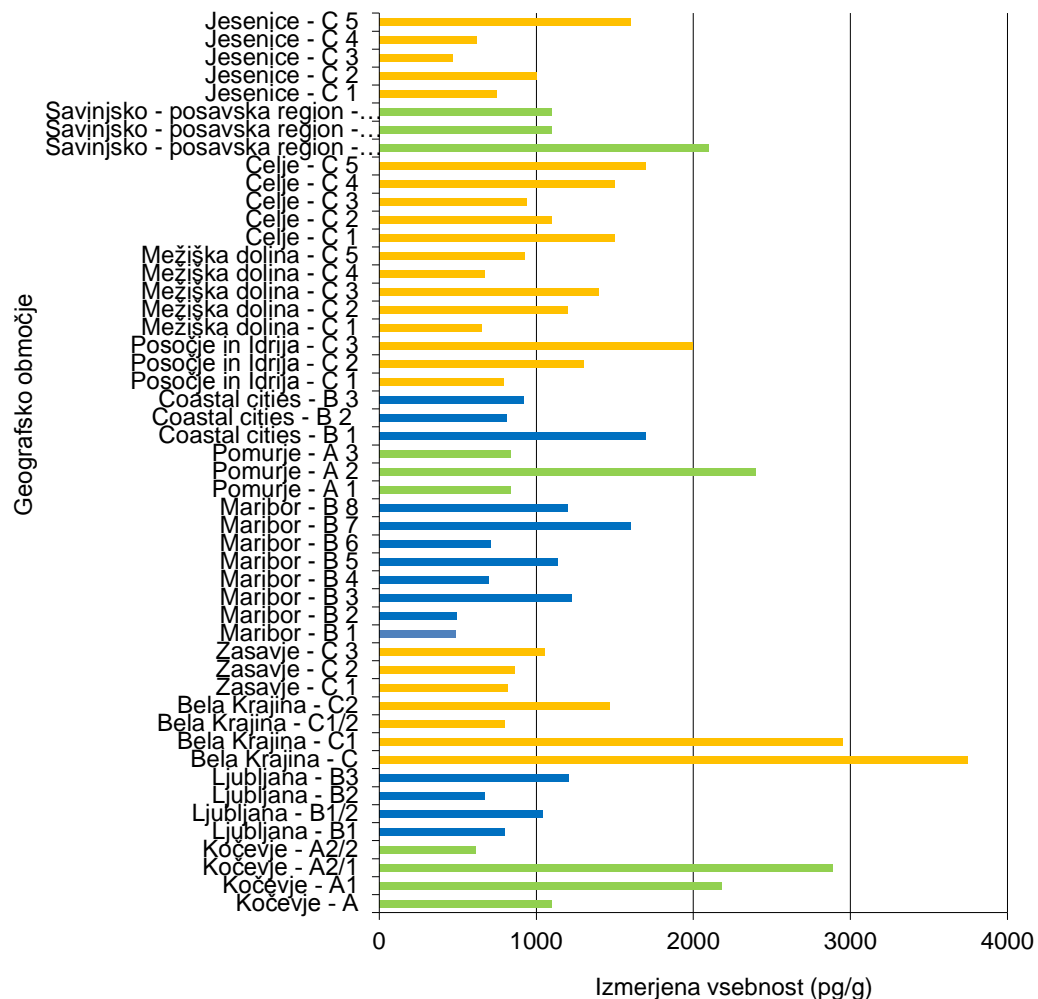


biomonitoring

- PBDE (vsota)
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = 3210 pg/g
 - vrednost mediane za 50 sestavljenih vzorcev = 1076 pg/g (MIN=470 pg/g, MAX=3750 pg/g)
 - najvišja izmerjena vsebnost, 3750 pg/g, ki je presegala vrednost značilna za neobremenjena okolja, je bila izmerjena v enem sestavljenem vzorcu iz Bele krajine (območje C)



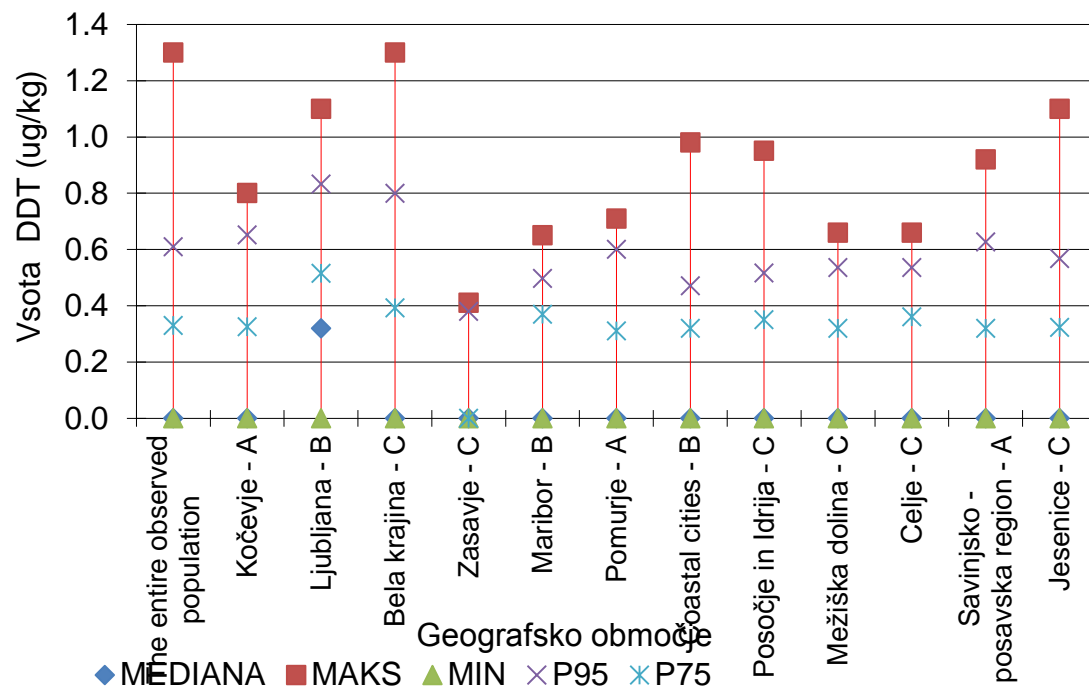
Materino mleko- Vsota PBDE



POSAMEZNI VZORCI – SERUM

- Vsota DDT (=p,p-DDE)
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja za spojino p,p-DDE= 0,7 µg/kg
 - prisotnost spojine p,p-DDE je bila ugotovljena v 43 % vseh vzorcev
 - v 3 % vseh vzorcev seruma je ugotovljena vsebnost p,p-DDE presegala referenčno vrednost značilno za neobremenjena okolja

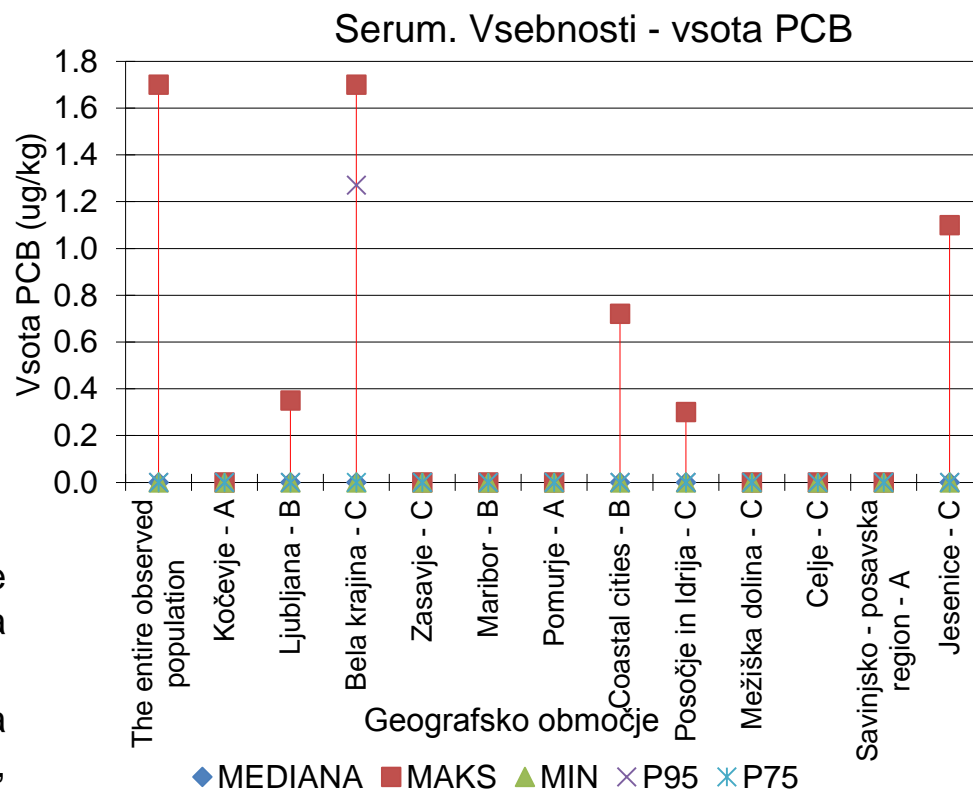
Serum. Vsebnost - vsota DDT



	A (podeželsko)	B (mestno)	C (onesnaženo)
N	116	128	277
[X]>LOQ	40	62	124
MED	<0,3	<0,3	<0,3
P95	0,65	0,80	0,74
MIN	<0,3	<0,3	<0,3
MAX	0,92	1,10	1,30

POSAMEZNI VZORCI – SERUM

- PCB indikatorski: PCB 138, PCB 153, PCB 180
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja: PCB 138=2,2 µg/kg, PCB 153=3,3 µg/kg, PCB 180=2,4 µg/kg
 - v 11. vzorcih seruma od celotne opazovane populacije je bila ugotovljena prisotnost indikatorskih PCB-jev (PCB 138, PCB 150 in PCB 180) (2 % vseh vzorcev seruma)
 - ugotovljene vsebnosti niso presegale vrednostih značilnih za neobremenjena okolja
 - najvišja izmerjena vsebnost je bila ugotovljena na območju Bele krajine, 1,70 µg/kg (vsota PCB)



	A (podeželsko)	B (mestno)	C (onesnaženo)
N	116	128	277
[X]>LOQ	0	4	7
MED	<0,3	<0,3	<0,3
P95	0,00	0,00	0,95
MIN	<0,3	<0,3	<0,3
MAX	<0,3	0,72	1,70

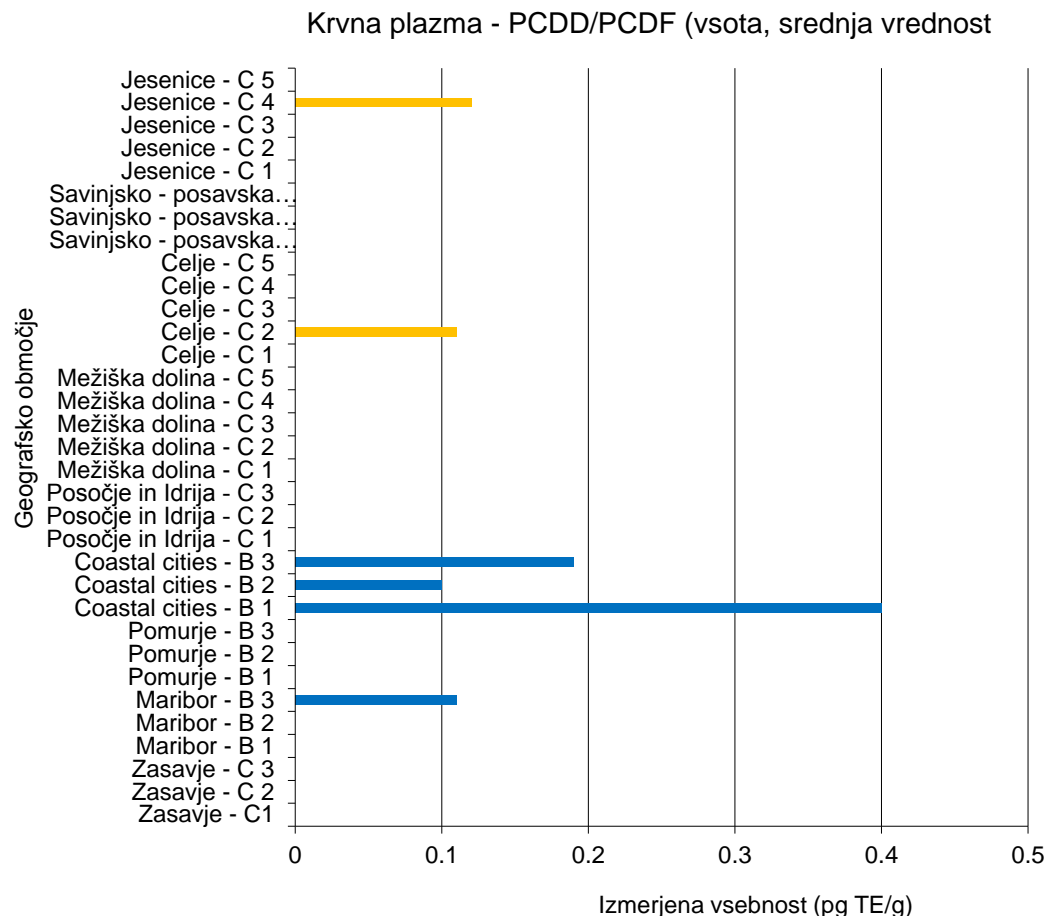
POSAMEZNI VZORCI – SERUM

- Heksaklorobenzen (HCB)
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = 0,3 µg/kg
 - prisotnost spojine HCB je bila ugotovljena v 4 vzorcih (3 iz območja B - mestno okolje: Ljubljana in Maribor, 1 iz območja C - onesnaženo okolje: Bela krajina) na konc. nivoju meje določanja (0,15 µg/kg)
 - ugotovljene vsebnosti niso presegale vrednosti značilne za neobremenjena okolja
- Dieldrin
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = /
 - prisotnost spojine dieldrin je bila ugotovljena v 1 vzorcu (območje A – podeželje: Pomurje), 0,21 µg/kg
- γ-HCH
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = /
 - prisotnost spojine γ-HCH je bila ugotovljena v 3 vzorcih (območje C - onesnaženo okolje: Bela krajina), MIN=0,33 µg/kg, MAX=1,00 µg/kg
 - najvišja vsebnost, 1,00 µg/kg, je bila ugotovljena v Beli krajini (območje C)

SESTAVLJENI VZORCI – KRVNA PLAZMA

- PCDD/PCDF (vsota, srednja vrednost)

- vrednost značilna za neobremenjena okolja = 7,4 pg TE/g
- vrednost mediane za 33 vzorcev = 0,12 pg TE/g
- ugotovljene vsebnosti v sestavljenih vzorcih niso presegale vrednosti značilna za neobremenjena okolja
- najvišje vsebnosti so bile izmerjene v sestavljenih vzorcih iz območja Kopra (območje B), maksimalna vsebnost, 0,4 pg TE/g



SESTAVLJENI VZORCI – KRVNA PLAZMA

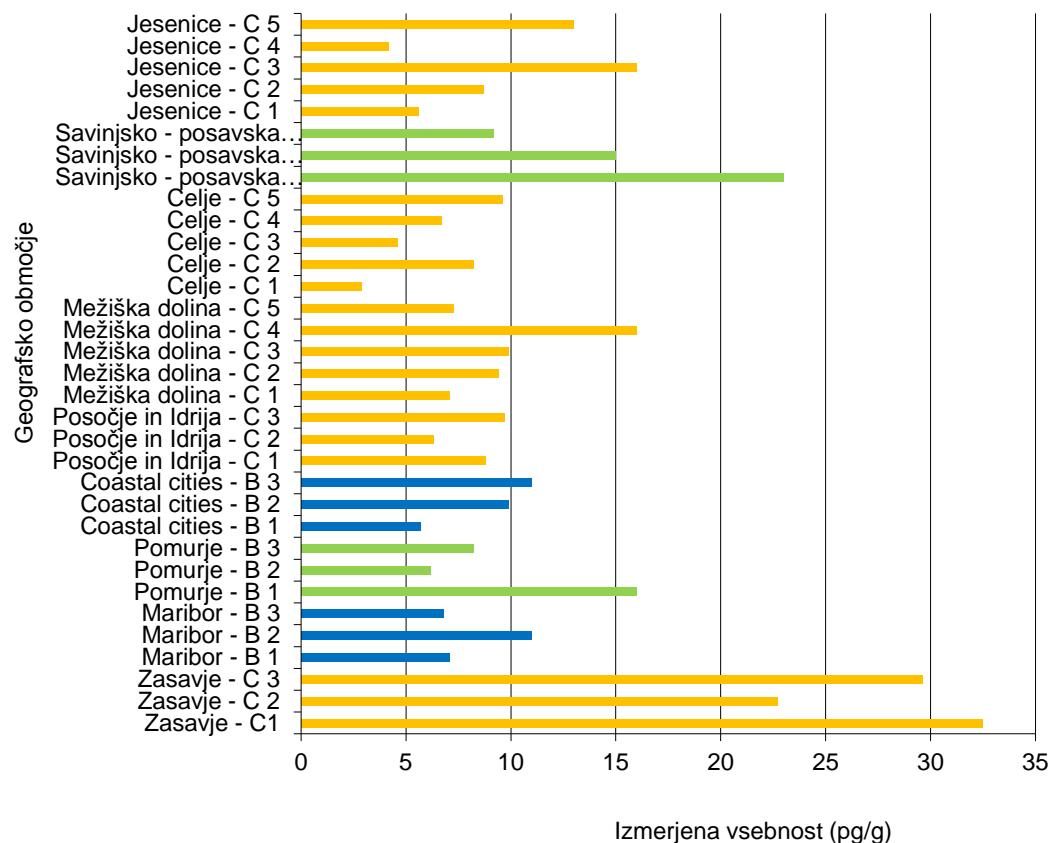


biomonitoring

- PBDE (vsota)
 - vrednost značilna za neobremenjena okolja = 2100 pg/g
 - vrednost mediane za 33 sestavljenih vzorcev = 9,2 pg/g
 - ugotovljene vsebnosti v sestavljenih vzorcih niso presegale vrednosti značilna za neobremenjena okolja
 - najvišje vsebnosti so bile izmerjene v sestavljenih vzorcih iz območja Zasavja (območje C), od 22,7 pg/g do 32,5 pg/g



Krvna plazma - Vsota PBDE



ZAKLJUČKI



Glede na rezultate organskih onesnaževal lahko zaključimo, da so se pokazale določene obremenitve prebivalstva POPs-om, vendar so ugotovljene vsebnosti nižje v primerjavi z rezultati humanega biomonitoringa, ki je bil izveden v okviru WHO European Region (vir: Human biomonitoring: facts and figures. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2015).



HVALA ZA VAŠO POZORNOST!