

**OBSAH ARZÉNU, KADMIA A OLOVA V SVALOVINE DANIELA ŠKVRNITÉHO
(DAMA DAMA) Z VYBRANÝCH LOKALÍT SLOVENSKA STANOVENÝ METÓDOU ICP-MS
CONTENT OF ARSENIC, CADMIUM AND LEAD IN FALLOW DEER (DAMA DAMA) MUSCLE
FROM SELECTED LOCATIONS IN SLOVAKIA DETERMINED BY ICP-MS**

Ladislav Staruch¹ – Ervín Ďurka¹ – Miroslav Jůzl²

**¹ Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko**

**² Ústav technológie potravín, Agronomická fakulta,
Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1665/1, 613 00 Brno, Česká republika**

<https://doi.org/10.11118/978-80-7701-100-6-0337>



ABSTRAKT

Daniel škvrnitý (*Dama dama*) je významnou komoditou diviny a zároveň vhodným bioindikátorom environmentálnej záťaže. Cieľom príspevku bolo stanoviť obsah arzénu, kadmia a olova v svalovine daniela zo Slovenska metódou ICP-MS a rámcovo zhodnotiť výsledky z pohľadu potravinovej bezpečnosti. Vzorky svaloviny boli spracované mikrovlnnou mineralizáciou a analyzované ICP-MS pri použití štandardných prvkov kontroly kvality. Všetky sledované prvky boli zistené v nízkych koncentráciách a pri kadmiu a olove neboli zaznamenané prekročenia relevantných maximálnych limitov používaných na orientačné porovnanie pre mäso. Zistené údaje poukazujú na nízku úroveň kontaminácie sledovanými prvkami v analyzovaných vzorkách svaloviny daniela.

Kľúčové slová: daniel škvrnitý, divina, arzén, kadmium, olovo, ICP-MS, Slovensko

ABSTRACT

Fallow deer (*Dama dama*) is an important game meat commodity and a relevant bioindicator of environmental contamination. This study quantified arsenic, cadmium and lead in fallow deer muscle from Slovakia using ICP-MS and provided a preliminary food safety interpretation. Muscle samples were microwave-digested and analysed by ICP-MS with standard quality control procedures. All target elements were detected at low levels, and no exceedances were observed for cadmium and lead when compared against maximum levels commonly applied as a reference for meat. Overall, the results indicate a low contamination burden in the analysed fallow deer muscle samples.

Keywords: fallow deer, game meat, arsenic, cadmium, lead, ICP-MS, Slovakia

ÚVOD

Ťažké kovy a metaloidy (vrátane Cd, Pb a As) patria medzi významné potravinové kontaminanty vzhľadom na perzistenciu v prostredí, potenciál bioakumulácie a toxikologickú relevanciu (EFSA, 2009a; EFSA, 2009b; EFSA, 2010). Legislatívny rámec pre maximálne limity vybraných kontaminantov v potravinách je v EÚ ukotvený v nariadení Komisie (EÚ) 2023/915 (Commission Regulation (EU) 2023/915, 2023). Popri produktoch hospodárskych zvierat je potrebné sledovať aj divinu, ktorá sa vyznačuje vyššou variabilitou kontaminácie a v niektorých regiónoch má stabilné zastúpenie v spotrebe.

Daniel škvrnitý (*Dama dama*) môže slúžiť ako vhodný bioindikátor, keďže stopové prvky sa u jeleňovitej zveri distribučne líšia medzi tkanivami a ich hladiny môžu súvisieť s lokalitou, vekom a pohlavím (Wenting et al., 2024; van Beest et al., 2024). Z hľadiska potravinovej bezpečnosti je dôležité, že koncentrácie

neesenciálnych prvkov bývajú spravidla vyššie v akumulčných orgánoch (najmä obličky, pečeň) než v svalovine (Vengušt and Vengušt, 2004; Wenting et al., 2024). V dostupných prácach na danielovi boli toxické prvky vrátane As, Cd a Pb stanovované v rôznych tkanivách (napr. pečeň/obličky/svalovina) a poukazuje sa na vplyv lokality a environmentálnych podmienok (De Roma et al., 2018; Vukšić et al., 2018). Z regionálneho hľadiska je pre interpretáciu relevantná aj práca zo Slovenska zameraná na kadmium v orgánoch daniela a ďalších druhov zveri (Toman and Massányi, 1996).

Osobitnú pozornosť si zasluhuje olovo (Pb), keďže v divine môže byť prítomné nielen v dôsledku environmentálnej expozície, ale aj vplyvom fragmentácie oloveného streliva, ktorá môže spôsobiť heterogénnu distribúciu Pb v tkanive a lokálne extrémny (Taggart et al., 2011; Gerofke et al., 2018). Spracovanie a kulinárska úprava môžu ovplyvňovať biopristupnosť Pb z fragmentov streliva v tráviacom prostredí (Mateo et al., 2011). Z hľadiska spotrebiteľa je preto dôležité interpretovať Pb v kontexte spôsobu odberu a spracovania zveriny (Lazarus et al., 2014; Taggart et al., 2011).

Cieľom príspevku je stanoviť koncentrácie As, Cd a Pb v svalovine daniela škvrnitého zo Slovenska pomocou ICP-MS a rámcovo zhodnotiť výsledky v kontexte potravinovej bezpečnosti.

MATERIÁL A METODIKA

Vzorky a príprava

Analyzovaným materiálom bola svalovina daniela škvrnitého (*Dama dama*) odobratá zo stehna. Vzorky diviny boli získané z vybraných oblastí Slovenska s cieľom pokryť rozdielne environmentálne podmienky, konkrétne z oblasti Nitry (vzorka 1), z územia Polonín (vzorka 2) a z okolia priemyselného areálu Chemko Strážske (vzorka 3). Pred analýzou boli vzorky uchovávané v zmrazenom stave. Stanovenie vybraných toxických prvkov (As, Cd, Pb) a zabezpečenie analytickej kvality meraní prebiehalo v spolupráci s odborným pracoviskom Úradu verejného zdravotníctva Slovenskej republiky (ÚVZ SR).



Obrázok 1: Mapa Slovenska s vyznačenými lokalitami odberu vzoriek (Nitra, Poloniny a okolie Chemko Strážske) a ilustračnou fotografiou daniela škvrnitého (*Dama dama*)

Príprava vzoriek a mineralizácia

Vzorky svaloviny boli homogenizované. Alikvotná časť svaloviny (zvyčajne 0,5 g) bola mineralizovaná mikrovlnným rozkladom v kyslom prostredí (HNO_3) v uzavretých nádobách. Po ochladení bol mineralizát kvantitatívne prevedený do odmernej banky a doplnený na definovaný objem (napr. 25 ml) riediacim roztokom (zvyčajne 1 % HNO_3).

ICP-MS analýza a zabezpečenie kvality (QA/QC)

Stanovenie As, Cd a Pb sa vykonalo metódou ICP-MS. Pred analytickou sériou prebehla optimalizácia a kalibrácia; koncentrácie boli vyjadrené v $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s ohľadom na navážku a riedenie. Kontrola kvality zahŕňala:

- procedurálne blanky (kontrola kontaminácie činidiel a laboratórneho prostredia),
- prídavky (spike) na orientačné overenie výťažnosti a matricových efektov,
- priebežné QC vzorky na kontrolu driftu a stability merania.

Metodicky ide o štandardný prístup pre stopové prvky v potravinových matriciach (Wilschefskei and Baxter, 2019).

Štatistické spracovanie a odhad expozície

Boli vypočítané priemery a smerodajné odchýlky (SD). Orientačný odhad expozície bol vyjadrený ako príjem kontaminantu z porcie 200 g svaloviny, bez korekcie o kulinárske straty a bez špecifikácie As.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Koncentrácie As, Cd a Pb v svalovine daniela

Namerané koncentrácie As, Cd a Pb v svalovine ($n = 3$) sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Obsah arzenu (As), kadmia (Cd) a olova (Pb) v svalovine daniela škvrnitého (*Dama dama*) stanovený metódou ICP-MS ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Vzorka	As [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Cd [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Pb [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]
1 (Nitra)	3,28	1,36	3,69
2 (Poloniny)	3,70	1,21	5,90
3 (Strážske)	3,81	1,65	2,90
$\bar{x} \pm \text{SD}$	$3,60 \pm 0,28$	$1,41 \pm 0,22$	$4,16 \pm 1,56$

Legenda: Uvedené sú jednotlivé merania (vzorky 1–3) a súhrnné aritmetický priemer s príslušnou smerodajnou odchýlkou ($\bar{x} \pm \text{SD}$); $n = 3$.

Všetky hodnoty sa nachádzajú na nízkych hladinách. Variabilita Pb v pilotnom súbore môže byť ovplyvnená lokálnymi podmienkami; v rámci diviny je zároveň známe, že pri použití oloveného streľiva môže dochádzať k heterogénnej distribúcii Pb v tkanive (Taggart et al., 2011; Gerofke et al., 2018).

Porovnanie s maximálnymi limitmi pre Cd a Pb

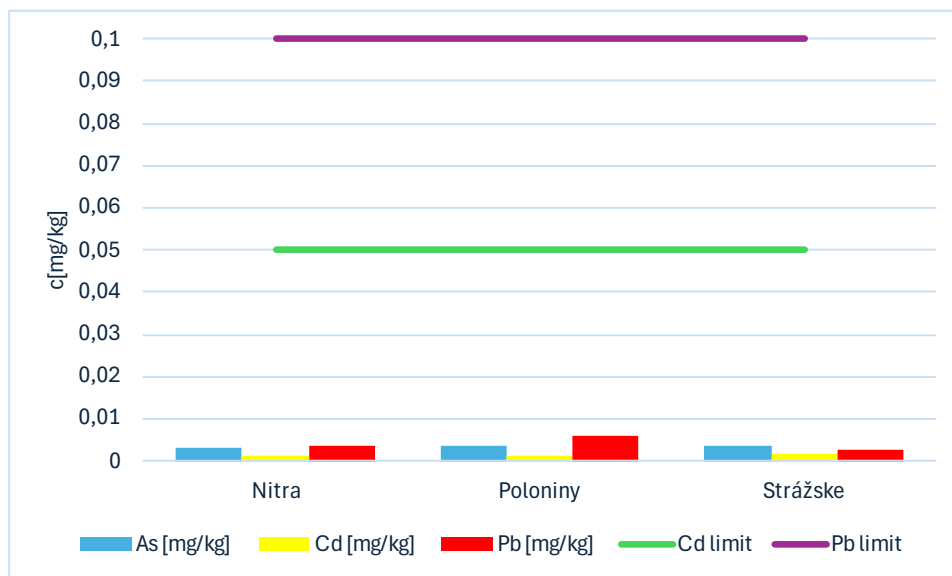
Pre Cd a Pb sú v EÚ stanovené maximálne limity pre vybrané kategórie potravín (Commission Regulation (EU) 2023/915, 2023). Pre orientačné porovnanie svaloviny daniela boli použité limity uplatňované pre svalovinu mäsa hospodárskych zvierat.

Tabuľka 2: Porovnanie priemerných a maximálnych koncentrácií kadmia (Cd) a olova (Pb) v svalovine daniela s maximálnymi limitmi EÚ (EÚ ML) a vyjadrenie podielu nameraných hodnôt voči limitu (v %)

Prvok	EÚ ML [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Priemer / ML [%]	Max / ML [%]
Cd	0,05	2,81	3,30
Pb	0,10	4,16	5,90

Legenda: Priemer/ML (%) predstavuje pomer priemernej koncentrácie k maximálnemu limitu a Max/ML (%) predstavuje pomer najvyššej nameranej koncentrácie k limitu

V pilotnom súbore neboli zistené prekročenia limitov. Pri Pb je však potrebné počítať s tým, že výsledky môžu byť ovplyvnené typom streliva a spôsobom odberu; pre rozšírený monitoring je preto vhodné štandardizovať odber mimo strelného kanála a evidovať typ použitého streliva (Taggart et al., 2011; Gerofke et al., 2018; Mateo et al., 2011).



Obrázok 2: Koncentrácie arzénu (As), kadmia (Cd) a olova (Pb) v svalovine daniela škvrnitého (*Dama dama*) z lokalít Nitra, Poloniny a Strážske (Chemko)

Legenda: Stĺpce znázorňujú namerané hodnoty jednotlivých prvkov ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), pričom vodorovné línie vyznačujú maximálne limity EÚ pre kadmium (Cd limit) a olovo (Pb limit) používané na orientačné porovnanie pre mäso.

Arzén: interpretácia bez harmonizovaného limitu pre mäso

Pre As nie je v EÚ zavedený harmonizovaný maximálny limit pre mäso. V tomto príspevku sú prezentované hodnoty celkového As; pri detailnejšom rizikovom hodnotení je kľúčové rozlíšenie anorganického arzénu, čo sa v praxi rieši špeciálnou analýzou (EFSA, 2009b; EFSA, 2024). Zistené hodnoty celkového As v svalovine daniela boli nízke (tab. 1).

Odhad príjmu z porcie a toxikologický kontext

Orientačný príjem kontaminantov z jednej porcie 200 g svaloviny je uvedený v tabuľke 3.

Tabuľka 3: Orientačný príjem arzénu (As), kadmia (Cd) a olova (Pb) z jednej porcie svaloviny daniela (200 g) vypočítaný z priemernej koncentrácie prvkov

Prvok	Priemer [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Príjem z 200 g [μg]
As	3,60	0,72
Cd	1,41	0,28
Pb	4,16	0,83

Legenda: Priemer je uvedený v $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ a „Príjem z 200 g“ vyjadruje odhadované množstvo prvku prijaté konzumáciou 200 g svaloviny

Pre Cd možno porovnať príjem s TWI EFSA $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti/týždeň (EFSA, 2009a). U dospelých osoby s hmotnosťou 70 kg predstavuje TWI $175 \mu\text{g}$ na týždeň; jedna porcia 200 g podľa priemeru predstavuje približne $0,589 \mu\text{g}$ Cd ($\approx 0,34\%$ TWI). Pri Pb EFSA uvádza, že aj nízke expozície môžu byť z hľadiska verejného zdravia relevantné; hodnotenie rizika sa opiera o BMDL/MOE prístup (EFSA, 2010). V prípade

diviny je špecifické, že Pb z fragmentov streľiva môže byť bioprístupnosť a riziko narastá pri častej konzumácii (Mateo et al., 2011; Green and Pain, 2012; Green and Pain, 2019; Pain et al., 2022).

Porovnanie s európskou literatúrou (daniel a jeleňovitá zver)

Publikované práce na danielovi ukazujú, že koncentrácie toxických prvkov bývajú tkanivovo odlišné a vo svalovine sú spravidla nižšie než v orgánoch (Vengušt and Vengušt, 2004; Wenting et al., 2024). Štúdie na danielovi z rôznych regiónov Európy dokumentujú vplyv lokality a environmentálnych podmienok na prítomnosť kovov/metaloidov v tkanivách (De Roma et al., 2018; Vukšić et al., 2018). Práce zamerané na jeleňovú zver a potravinovo-toxikologický význam v svalovine potvrdzujú, že pri hodnotení rizika je vhodné pracovať s konkrétnym tkanivom a spôsobom odberu (Lehel et al., 2016). Z pohľadu spotreby diviny a expozície spotrebiteľa poskytujú relevantný kontext aj práce zamerané na odhad diétarnej expozície z voľne žijúcej zveri vrátane daniela (Lazarus et al., 2014). Ako doplnkový bioindikačný materiál sa pri danielovi skúmajú aj parohy, ktoré reflektujú expozíciu počas rastu (Tajchman et al., 2023). Historicky, v slovenskom prostredí bola pri danielovi zdokumentovaná prítomnosť Cd v orgánoch, čo podporuje význam monitoringu diviny v závislosti od lokality (Toman and Massányi, 1996). Variabilita prvkov medzi tkanivami a jej vzťah k biologickým faktorom (vek, pohlavie, zdravotný stav) je predmetom novších „multi-tissue“ štúdií na danielovi (Wenting et al., 2024; van Beest et al., 2024).

ZÁVER

V analyzovaných vzorkách svaloviny daniela škvrnitého boli zistené nízke koncentrácie arzénu, kadmia a olova. Pri kadmiu a olove neboli zaznamenané prekročenia relevantných maximálnych limitov používaných na orientačné porovnanie pre mäso. Výsledky poukazujú na nízku úroveň kontaminácie sledovanými prvkami v hodnotenom súbore vzoriek svaloviny daniela.

POĎAKOVANIE

Autori ďakujú pracovníkom Úradu verejného zdravotníctva SR za odbornú spoluprácu pri realizácii ICP-MS meraní a všetkým, ktorí poskytli vzorky pre analýzu.

LITERATÚRA

Commission Regulation (EU) 2023/915 (2023): Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006. Official Journal of the European Union [online].

De Roma, A., Lucifora, G., Picazio, G., Marigliano, L., Colanera, A., Galiero, G., Esposito, M. (2018): Heavy metal, organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl occurrence in tissues of fallow deer (*Dama dama*) from Southern Italy. *Large Animal Review*, 24, 235–239.

EFSA (2009a): Scientific Opinion on Cadmium in Food. *EFSA Journal*, 7(3), 980. Dostupné z: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.980>

EFSA (2009b): Scientific Opinion on Arsenic in Food. *EFSA Journal*, 7(10), 1351. Dostupné z: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2009.1351>

EFSA (2010): Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal*, 8(4), 1570. Dostupné z: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1570>

EFSA (2024): Update of the risk assessment of inorganic arsenic in food. *EFSA Journal*, 22, e8488. Dostupné z: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2024.8488>

- Gerofke, A., Ullrich, S., Heydecke, S. et al. (2018): Lead content in wild game shot with lead or non-lead ammunition – does “state of the art consumer health protection” require non-lead ammunition? *PLOS ONE*, 13(7), e0200792. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200792>
- Lazarus, M., Prevendar Crnić, A., Bilandžić, N., Kusak, J., Reljić, S. (2014): Cadmium, lead, and mercury exposure assessment among Croatian consumers of free-living game. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 65(3), 281–292. Dostupné z: <https://doi.org/10.2478/10004-1254-65-2014-2527>
- Lehel, J., Laczay, P., Gyurcsó, A., Jánoska, F., Majoros, S., Lányi, K., Marosán, M. (2016): Toxic heavy metals in the muscle of roe deer (*Capreolus capreolus*) – food toxicological significance. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(5), 4465–4472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5658-1>
- Mateo, R., Baos, A. R., Vidal, D., et al. (2011): Bioaccessibility of Pb from ammunition in game meat is affected by cooking treatment. *PLOS ONE*, 6(1), e15892. Dostupné z: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0015892>
- Taggart, M. A., Reglero, M. M., Camarero, P. R., Mateo, R. (2011): Should legislation regarding maximum Pb and Cd levels in human food also cover large game meat? *Environment International*, 37(1), 18–25. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.06.007>
- Tajchman, K., Ukalska-Jaruga, A., Ceacero, F., Janiszewski, P., Pecio, M. (2023): Concentration of Potentially Toxic Elements in Farmed Fallow Deer Antlers Depending on Diet and Age. *Animals*, 13(22), 3468. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ani13223468>
- Toman, R., Massányi, P. (1996): Cadmium in selected organs of fallow-deer (*Dama dama*), sheep (*Ovis aries*), brown hare (*Lepus europaeus*) and rabbit (*Oryctolagus cuniculus*) in Slovakia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 31(5), 1043–1051. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10934529609376406>
- Van Beest, F. M., Schmidt, N. M., Frederiksen, M. L., Krogh, A. K. H., Petersen, H. H., Hansson, S. V. (2024): Direct and Indirect Linkages Between Trace Element Status and Health Indicators – a Multi-tissue Case-Study of Two Deer Species in Denmark. *Biological Trace Element Research*, 202(8), 3623–3638. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03926-3>
- Vengušt, G., Vengušt, A. (2004): Some minerals as well as trace and toxic elements in livers of fallow deer (*Dama dama*) in Slovenia. *European Journal of Wildlife Research*, 50, 59–61. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10344-004-0038-z>
- Vukšić, N. (2016): Effect of selenium on the distribution of heavy metals in tissues of fallow deer (*Dama dama* L.). *Poljoprivreda*, 22(1), 57–57. Dostupné z: <https://doi.org/10.18047/poljo.22.1.12>
- Vukšić, N., Šperanda, M., Lončarić, Z., Đidara, M., Ludek, E., Budor, I. (2018): The effect of dietary selenium addition on the concentrations of heavy metals in the tissues of fallow deer (*Dama dama* L.) in Croatia. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(11), 11023–11033. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1406-7>
- Wenting, E., Siepel, H., Christerus, M., Jansen, P. A. (2024): Ionomic Variation Among Tissues in Fallow Deer (*Dama dama*) by Sex and Age. *Biological Trace Element Research*, 202(3), 965–979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03724-x>
- Wilschefska, S. C., Baxter, M. R. (2019): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115–133. Dostupné z: <https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024>

Kontaktná adresa: Ing. Ladislav Staruch, PhD., Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail: ladislav.staruch@stuba.sk