

Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Radiobiologii

Mgr Sebastian Maszewski

Ocena zanieczyszczeń krajowej żywności dioksynami i związkami pokrewnymi

Promotor:

prof. dr hab. Jadwiga Piskorska-Pliszczyńska

Promotor pomocniczy:

dr Stanisław Semeniuk

Streszczenie

Dioksyny i związki dioksynopodobne stanowią ryzyko dla zdrowia z powodu silnych właściwości toksycznych takich jak obniżenie odporności, ograniczenie rozrodczości, uszkodzenie układu nerwowego, kancerogenność oraz embriotoksyczność i teratogenność. Ponieważ ponad 80% tych związków pobieranych jest wraz z żywnością, dlatego łańcuch żywieniowy człowieka podlega kontroli.

Celem podjętej rozprawy była ocena krajowej żywności pochodzenia zwierzęcego z lat 2009-2014, pod względem zawartości toksycznych 7 kongenerów 2,3,7,8-PCDD, 10 kongenerów 2,3,7,8-PCDF, 12 kongenerów dl-PCB oraz 6 kongenerów ndl-PCB. Kolejnymi celami było ustalenie rodzajów żywności, w której najczęściej występują te powszechnie obecne w środowisku związki, śledzenie tendencji czasowych, poszukiwanie przypadków zanieczyszczeń żywności powyżej dopuszczalnych limitów oraz określenie źródeł tych zanieczyszczeń, a także oszacowanie narażenia konsumentów.

Materiał do badań stanowiło 767 próbek mięśni i wątrób zwierząt hodowlanych (bydło, owce, trzoda chlewna, drób, konie), mleka (mleko krowie, kozie, owcze), serów (sery żółte i twarogi), masła, jaj kurzych oraz ryb z akwakultury (karpie i pstrągi). Oznaczenia wykonywano techniką spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego, z wykorzystaniem wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas wysokiej rozdzielczości (HRGC-HRMS).

Obecność toksycznych kongenerów PCDD/PCDF, dl-PCB i ndl-PCB stwierdzono we wszystkich badanych próbkach, choć w niskich stężeniach Średnia zawartość dioksyn

i furanów (PCDD i PCDF) w mięśniach badanych gatunków zwierząt, wyrażona jako WHO-TEQ, wynosiła od 0,26 do 1,07 pgWHO-TEQ/g tł. (25-43% ML), w wątrobach od 0,02 do 0,56 pgWHO-TEQ/g ś.m. (7-45%ML), w mleku od 0,68 do 1,11 pgWHO-TEQ/g tł. (27-44% ML), w jajach od 0,51 do 1,20 pgWHO-TEQ/g tł. (20-50% ML) oraz w rybach od 0,08 do 0,18 pgWHO-TEQ/g ś.m. (2-5%ML). Stężenia łącznej zawartości dioksyn, furanów i dioksynopodobnych PCB (PCDD/PCDF/dl-PCB) u tych samych zwierząt wynosiły w mięśniach od 0,42 do 2,38 pgWHO-TEQ/g tł. (34-60% ML), w wątrobach od 0,02 do 0,72 pgWHO-TEQ/g ś.m. (4-36%ML), w mleku 1,16 do 1,98 pgWHO-TEQ/g tł. (21-36% ML), w jajach od 0,67 do 1,88 pgWHO-TEQ/g tł. (13-38% ML), oraz w rybach z akwakultury od 0,25 do 0,31 pgWHO-TEQ/g ś.m. (4-5%ML). Poziomy ndl-PCB były bardzo niskie i w mięśniach wynosiły od 1,41 do 3,9 ng/g tł. (3-10% ML), w wątrobach 0,04 do 0,27 ng/g ś.m. (1-9% ML), w mleku 1,8 do 2,61 ng/g tł. (5-7% ML), w jajach od 1,03 do 1,57 ng/g tł. (3-4% ML), oraz w rybach z akwakultury od 1,02 do 2,31 ng/g ś.m. (1-3% ML).

Stwierdzono, że zwierzęta hodowlane w różnym stopniu kumulują badane związki. W mięśniach stężenia sumy PCDD, PCDF i dl-PCB występowały w następującej kolejności: świnie < drób < owce < bydło < konie, natomiast nieco inaczej kształtowały się w wątrobach: drób < świnie < bydło < konie < owce. Najbardziej zanieczyszczone było mleko kozie, mniej owcze, a najmniej krowie. Najwięcej zanieczyszczeń zawierały jaja wolnowybiegowe, nieco mniej ekologiczne, a najmniej klatkowe. Mięśnie karpia zawierały więcej zanieczyszczeń od mięśni pstrąga. Stężenia tych związków w materiale pochodzącym od zwierząt hodowlanych pozostawały na tym samym poziomie w całym okresie badawczym tj. w latach 2009-2014.

Wartości ponadnormatywnych stężeń PCDD/PCDF, PCDD/PCDF/dl-PCB, tj. poziomy niezgodne z wymaganiami rozporządzeń unijnych, stwierdzono w kilku próbkach: mięśniach drobiu, bydła i koni, wątrobach, mleku kozim i w jajach z wolnego wybiegu. Na podstawie badania profili kongenerów określono ich źródła zanieczyszczeń. Były to głównie gleba z wybiegów dla zwierząt, elementy konstrukcyjne budynków gospodarczych oraz mączka rybna podawana w paszy.

Narażenie konsumentów wynikające z konsumpcji 100 g porcji żywności zgodnej z wymaganiami przepisów unijnych, przedstawione jako procent TDI, dla większości żywności, było niskie i wynosiło od 2 do 22% TDI dla osoby dorosłej oraz od 6 do 77% TDI dla dzieci. W próbkach niezgodnych zaś wynosiło od 3 do 143% TDI dla osoby dorosłej oraz od 10 do 500% TDI dla dzieci.

Realizacja założonych celów badawczych umożliwiła kompleksową ocenę występowania dioksyn i PCB w krajowej żywności pochodzenia zwierzęcego oraz wskazała

potencjalne zagrożenia dla konsumentów. Wykonane badania są realizacją strategicznych celów UE w zakresie dioksyn i związków dioksynopodobnych, wśród których głównym celem jest redukcja narażenia populacji europejskiej na toksyczne działanie dioksyn poprzez stałą kontrolę żywności i pasz.

Summary

Dioxins and dioxin-like compounds pose a health risk due to their strong toxic properties such as immunodeficiency, reproduction impairment, nervous system damage, carcinogenicity, embryotoxicity and teratogenicity. More than 80% of these compounds are taken with food, thus the human food chain is under control.

The main purpose of the dissertation was to assess domestic food of animal origin from 2009-2014, in terms of content of toxic congeners: seven 2,3,7,8-PCDD, ten 2,3,7,8-PCDF, twelve DL-PCB, and six NDL-PCB congeners. The further goals were to determine the types of most commonly contaminated food, time trends evaluation, searching for cases of food contamination above the maximum permitted limits and the identification of sources of these pollutants, as well as the estimation of consumer exposure.

The research material consisted of 767 meat and liver samples of farm animals (cattle, sheep, pigs, poultry, horses), milk (cow, goat and sheep milk), cheeses (yellow and curd), butter, hen eggs and aquaculture fish (carp and char). The determinations were carried out using isotope dilution method with detection of high-resolution gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS).

The presence of toxic congeners PCDD/PCDF, DL-PCB and NDL-PCB was found in all tested samples, but at low concentrations. The average content of dioxins and furans (PCDDs and PCDFs) in the muscles of animal was from 0.26 to 1.07 pgWHO-TEQ/g fat (25-43% ML), in the liver from 0.02 to 0.56 pgWHO-TEQ/g of f.w. (7-45% ML), in milk from 0.68 to 1.11 pgWHO-TEQ/g fat (27-44% ML), in eggs from 0.51 to 1.20 pgWHO-TEQ/g fat (20-50% ML), and in fish from 0.08 to 0.18 pgWHO-TEQ/g f.w. (2-5% ML).

The total content of dioxins, furans and dioxin-like PCBs (PCDD/PCDF/DL-PCB) in the same animals were in muscles from 0.42 to 2.38 pgWHO-TEQ/g fat (34-60% ML), in the liver from 0.02 to 0.72 pgWHO-TEQ/g f.w. (4-36% ML), in milk 1.16 to 1.98 pgWHO-TEQ/g fat (21-36% ML), in eggs from 0.67 to 1.88 pgWHO-TEQ/g fat (13-38% ML), and in fish from 0.25 to 0.31 pgWHO-TEQ/g f.w. (4-5% ML). NDL-PCB levels were very low and in the muscles ranged from 1.41 to 3.9 ng/g fat (3-10% ML), in the liver 0.04 to 0.27 ng/g

(1- 9% ML), in milk 1.8 to 2.61 ng/g fat (5-7% ML), in eggs from 1.03 to 1.57 ng/g (3-4% ML), and in fish from 1.02 to 2.31 ng/g f.w. (1-3% ML).

It was found that farm animals might cumulate tested compounds to varying degrees. In the muscles PCDD, PCDF and DL-PCB concentration occurred in the following order: pigs < poultry < sheep < cattle < horses. On the other hand, they were slightly different in the liver: poultry < pigs < cattle < horses < sheep. The most polluted milk was goat's milk, less sheep's milk, and the least cow's milk. The most contaminated eggs were free-range eggs, slightly less organic eggs, and the least caged. Carp's muscles contained more contaminants than char muscles. Concentrations of these compounds in the material from farm animals remained at the same level throughout the research period, i.e. in 2009-2014.

The values of excessive concentrations of PCDD/PCDF, and PCDD/PCDF/DL-PCBs, i.e. levels not compliant with the requirements of EU regulations, have been found in several samples: poultry, cattle and horse muscles, livers, goat's milk, and free-range eggs. Based on the survey of congener profiles, their sources of pollution were determined. It was mainly soil from paddocks for animals, construction elements of farm buildings and fish meal served in fodder.

Consumer exposure resulting from the consumption of 100 g portions of food compatible with the requirements of EU legislation, presented as a percentage of TDI, in most cases was low and ranged from 2 to 22% TDI for an adult and from 6 to 77% TDI for children. However, non-compliant samples can cause a potential exposure of an adult ranged from 3 to 143% TDI and from 10 to 500% TDI for children.

The accomplishment of the research objectives enabled a comprehensive assessment of the occurrence of dioxins and PCBs in domestic food of animal origin and indicated potential threats to consumers. The carried out research is the implementation of the EU's strategic objectives in the field of dioxins and dioxin-like compounds, among which, the main goal is the reduction of the exposure of the European population to the toxic effects of dioxins through constant food and feed control.