

Źródła dioksyn i polichlorowanych bifenyli w materiałach paszowych

Marek Pajurek, Małgorzata Warenik-Bany, Szczepan Mikołajczyk

z Zakładu Radiobiologii Państwowego Instytutu Weterynaryjnego – Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach

Związki chemiczne powszechnie określane mianem „dioksyn” to duża grupa strukturalnie pokrewnych halogenowych węglowodorów aromatycznych. Do tej grupy należą polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF). Dioksyny i furany nigdy nie były produkowane celowo, uwalniane są do środowiska jako niepożądane produkty uboczne w trakcie różnorodnych procesów spalania. Oprócz naturalnych źródeł emisji dioksyn (erupcje wulkanów, pożary), mamy do czynienia z powstawaniem tych związków podczas przebiegu licznych procesów wytwórczych, a mianowicie: wybielania papieru, produkcji pestycydów czy wytopu żelaza w hutach (1, 2). Obecnie wysoki stopień uwalniania dioksyn do środowiska ma miejsce w przypadku spalania odpadów w przydomowych piecach (3, 4). Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) w swoim raporcie z 2020 r. podaje, że głównym źródłem emisji PCDD, PCDF w Polsce jest kategoria *Inne sektory* (ok. 68%). Dominujący udział w tym sektorze ma spalanie w sektorze komunalnym.

Dioksyny wykazują odporność na wysokie temperatury, gdyż dopiero powyżej 1200°C następuje ich nieodwracalny rozkład termiczny (5). Najsilniej toksyczne PCDD i PCDF (17 kongenerów) zawierają atomy chloru w pozycjach 2, 3, 7, 8 (5). Silne powinowactwo dioksyn do tłuszczów powoduje ich biokumulację oraz odkładanie w tkankach organizmów żywych (6). Dioksyny należą do grupy tzw. destruktorów endokrynnych (ang. *endocrine disruptors*) powodujących zaburzenia układu hormonalnego. Terminem tym określa się chemiczne związki egzogenne, wywierające niepożądane działanie na zdrowie organizmów żywych lub ich potomstwo w wyniku zaburzenia działania układu endokrynnego (7, 8, 9, 10). Wywołują one reakcje w organizmie, które powodują głębokie i trwałe zakłócenia homeostazy. Uszkodzeniu mogą ulegać trzy układy fizjologiczne: układ hormonalny, immunologiczny oraz nerwowy. Związki te zaczynają swoje działanie w układzie wydzielania wewnętrznego (hormonalny), który współpracuje z innymi, co powoduje uszkodzenia w układzie reprodukcyjnym, immunologicznym oraz nerwowym narażonych organizmów (11, 12, 13).

Polichlorowane bifenyli (PCB) ze względu na swoje właściwości znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Produkcja przemysłowa PCB rozpoczęła się w USA w 1929 r. Największym światowym producentem preparatów technicznych PCB (Aroclor) była firma Monsanto (14). Szacuje się, że łącznie wyprodukowano 2 mln ton PCB (ok. 50% w USA). Ponad połowa znalazła zastosowanie

Sources of dioxins and polychlorinated biphenyls in feed materials

Pajurek M., Warenik-Bany M., Mikołajczyk Sz., Department of Radiobiology, National Veterinary Research Institute in Puławy

Dioxins (PCDD/PCDF), and polychlorinated biphenyls (PCBs), are classified as persistent organic pollutants (POPs). The main route of human exposure to these compounds is the diet, with food of animal origin being the dominant source (approximately 80%). The quality and safety of feed and feed ingredients has a direct impact on the safety of food obtained from animals. Feeds contribute significantly to the presence of these compounds in food. This is confirmed by numerous national and international incidents caused by dioxin-contaminated feed materials. Therefore, it is important to follow routes those pollutants find to feed. Thanks to this, it will be easier to reduce feed contamination, that is crucial for food safety and directly affects the reduction of the amount of dioxins taken up by humans.

Keywords: dioxins, PCBs, feed, contamination.

w produkcji transformatorów i kondensatorów (15). Produkcja przemysłowa PCB w Polsce była na minimalnym poziomie w stosunku do innych krajów (produkowano dwa własne preparaty techniczne o nazwie Chlorofen i Tarnol; 16). Wystąpienie poważnego zatrucia pokarmowego ponad tysiąca osób w Japonii po spożyciu skażonego PCB oleju jadalnego, spowodowało szerokie zainteresowanie toksycznością PCB i powstaniem określenia „choroba Yusho”. Efektem przeprowadzonych badań w tym zakresie było rozpoczęcie stopniowego wycofywania się wielu krajów z produkcji oraz użytkowania PCB. W 1973 r. 24 kraje OECD wprowadziły ograniczenia dotyczące produkcji, importu, eksportu i stosowania PCB (15, 17). Jednak nadal pozostają w wielu urządzeniach oraz na składowiskach odpadów (14). Dlatego mogą one przenikać do środowiska z powodu wycieków z urządzeń, nieprawidłowego przechowywania lub nieodpowiednich praktyk utylizacji oraz w trakcie procesów spalania odpadów (15–17). W Polsce w latach 2015–2017 szacunkowa roczna emisja PCB wynosiła 573 kg. Podobnie jak w przypadku dioksyn, głównym źródłem emisji są pozaprzemysłowe procesy spalania (68,4%).

Kluczowym czynnikiem odpowiedzialnym za rozprzestrzenianie się dioksyn oraz PCB w środowisku jest transport powietrzny, stąd ich depozycja może być bliska, jak i odległa od miejsca emisji (18). Opad atmosferyczny powoduje osadzanie PCDD, PCDF i PCB na powierzchni gleby oraz powierzchni zbiorników wodnych (19). W zbiornikach wodnych dioksyny i PCB podlegają sedymentacji do osadów

dennych, z których mogą być pobierane przez organizmy bentosowe, a następnie przez wyższe szereby łańcucha pokarmowego, w tym m.in. ryby (19). Osady denne oraz osady ściekowe stanowią rezerwuary dioksyn i PCB (20, 21). W środowisku lądowym związki te podlegają adsorpcji na powierzchni roślin i gleb (18).

Główną drogą narażenia zwierząt hodowlanych na dioksyny i PCB są pasze (22, 23, 24, 25). Na zanieczyszczenie dioksynami pasz wpływa wiele czynników, m.in. emisje ze źródeł przemysłowych, które doprowadziły do skażenia środowiska lądowego i wodnego na całym globie. Pozaprzemysłowe źródła, takie jak palenie węglem w piecach, przydomowe spalanie śmieci, spaliny samochodowe, są stałym źródłem zanieczyszczeń lokalnego środowiska. W przeszłości dalszej i bliższej wybuchy wulkanów, pożary lasów oraz naturalne procesy abiotyczne spowodowały naturalne skażenie materiałów mineralnych. Wszegobecność w środowisku powoduje skażenie roślin, łąk, gleby, a także morskich i słodkowodnych zbiorników wodnych. W rolnictwie, rezerwuarem dioksyn i PCB często okazuje się być gleba (26), w związku z tym również pastwiska czy łąki i użytki zielone służące po produkcji pasz objętościowych, tj. zielonek, kiszonek czy siana (26, 27, 29, 29). Zalewanie łąk oraz powodzie również przyczyniają się do zanieczyszczania materiałów paszowych. Do zanieczyszczenia materiałów paszowych oraz pasz przemysłowych dochodzić może podczas procesu ich produkcji (suszenie bezprzeponowe – wysłodki buraczane), przetwarzania i transportu (oleje). Pasy mogą również zostać zanieczyszczone w wyniku incydentalnych sytuacji. W 1997 r. w Niemczech stwierdzono skażenie dioksynami mleka, masła oraz mięsa (wołowina, cielęcina). Przeprowadzone dochodzenie pozwoliło ustalić, że za skażenie odpowiadała brazylijska pulpa cytrusowa (zanieczyszczona skażonym dodatkiem wapiennym), która była jednym ze składników paszy dla przeżuwaczy (30, 31). Do najważniejszego i najszerzej dyskutowanego przypadku skażenia łańcucha żywnościowego doszło w 1999 r. w Belgii. Do produkcji paszy przypadkowo dodano olej techniczny skażony PCB i dioksynami (ok. 50 kg PCB oraz ok. 1 g dioksyn), co spowodowało zanieczyszczenie 500 ton paszy, która została rozdystribuowana do ponad 2500 gospodarstw zajmujących się hodowlą drobiu i świń. Skala zagrożenia i ryzyka związana z wysokim narażeniem konsumentów doprowadziła do międzynarodowego kryzysu żywnościowego, znanego na całym świecie, jako „belgijski kryzys związany z PCB i dioksynami”. Dodatkowym efektem tego incydentu były bardzo dotkliwe skutki ekonomiczne dla wielu krajów UE (32, 33). Kolejnym przykładem skażenia łańcucha żywnościowego i narażenia konsumentów w Europie na dioksyny była tzw. „afery irlandzka”. Pod koniec 2008 r. irlandzcy producenci wieprzowiny wprowadzili do obrotu skażone dioksynami mięso, które trafiło do wielu europejskich krajów, w tym również do Polski. Ustalono, że przyczyną skażenia były niewłaściwie suszone odpady piekarnicze (stosowano olej opałowy zanieczyszczony PCB) użyte jako pasza dla trzody

chlewniej (34). Wnioski z niedawnych afer i sytuacji kryzysowych związanych ze skażeniem łańcucha żywnościowego dioksynami ewidentnie przyczyniły się do zwiększenia świadomości zarówno konsumentów żywności, jak i producentów pasz.

Obecność dioksyn i PCB stwierdzono w powietrzu, wodzie, osadach morskich i rzecznych, rybach, zwierzętach wolnożyjących oraz w tkance tłuszczowej, krwi i mleku ludzi (2, 26, 28, 29, 35, 36, 37). Stąd też, ograniczanie występowania omawianych kontaminantów w produkcji i przetwarzaniu materiałów paszowych na etapie produkcji pierwotnej oraz podczas wytwarzania mieszanek paszowych jest podstawowym środkiem kontroli, decydującym o faktycznym zapewnieniu w tym zakresie bezpieczeństwa żywności, wpływającym na ograniczanie narażenia na dioksyny konsumenta żywności.

Piśmiennictwo

1. Dyke P., Coleman P. and James R.: Dioxins in ambient air, bonfire night 1994. *Chemosphere*. 1997, **34**, 1191–1201.
2. Fiedler H.: Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment. *Chemosphere*. 1996, **32**, 55–64.
3. Zhang G., Huang X., Liao W., et Measurement of Dioxin Emissions from a Small-Scale Waste Incinerator in the Absence of Air Pollution Controls. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2019, **16**, 1267.
4. KOBiZe Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990–2020. Raport syntetyczny, www.kobize.pl. 2020.
5. Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.-C., et al.: *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals: Second Edition*, Volume I–IV, 2006.
6. Borgå K., Fisk A.T., Hargrave B., et al.: Bioaccumulation Factors for PCBs Revisited. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 4523–4532.
7. Birnbaum L.S.: Developmental effects of dioxins and related endocrine disrupting chemicals. *Toxicol. Lett.*, 1995, **82–83**, 743–750.
8. ACSH.: Endocrine disruptors: A scientific perspective. *Endocrine disruptors: A scientific perspective*, 1999.
9. Ottinger M.A., Lavoie E.T., Abdelnabi M., et al.: An Overview of Dioxin-Like Compounds, PCB, and Pesticide Exposures Associated with Sexual Differentiation of Neuroendocrine Systems, Fluctuating Asymmetry, and Behavioral Effects in Birds. *J. Environ. Sci. Heal. Part C*, 2009, **27**, 286–300.
10. Gregoraszcuk E.L.: Dioxin exposure and porcine reproductive hormonal activity. *Cad. Saude Publica*, 2002, **18**, 453–462.
11. White S.S. and Birnbaum L.S.: An Overview of the Effects of Dioxins and Dioxin-Like Compounds on Vertebrates, as Documented in Human and Ecological Epidemiology. *J. Environ. Sci. Heal. Part C*, 2009, **27**, 197–211.
12. Juberg D.R.: An Evaluation of Endocrine Modulators: Implications for Human Health. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2000, **45**, 93–105.
13. EFSA.: Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *EFSA J.*, 2018, **16**.
14. Markowitz G. and Rosner D.: Monsanto, PCBs, and the creation of a “world-wide ecological problem.”, *J. Public Health Policy*, 2018, **39**, 463–540.
15. Kimbrough R.D. and Jensen A.A. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins, and related products. *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins, and related products*; Elsevier, 1989.
16. Starek A.: Polychlorinated biphenyls – toxicology – health risk. *Rocz. PZH*, 2001, **52**, 187–201.
17. WHO: Polychlorinated Biphenyl (PCBs) and Polychlorinated Terphenyls (PCTs). Health and safety guide. *IPCS International Programme on Chemical Safety*, 1992, 68.
18. ATSDR: Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins. *toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins*; (1998).
19. Muir D.C.G., Lawrence S., Holoka M., et al.: Partitioning of polychlorinated dioxins and furans between water, sediments and biota in lake mesocosms. *Chemosphere*, 1992, **25**, 119–124.
20. Sobek A. and Gustafsson Ö.: Deep Water Masses and Sediments Are Main Compartments for Polychlorinated Biphenyls in the Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 6719–6725.
21. Armitage J.M., McLachlan M.S., Wiberg K., et al.: A model assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran sources and fate in the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.*, 2009, **407**, 3784–3792.

22. Hoogenboom R., Kan C., Bovee T.F., et al.: Residues of dioxins and PCBs in fat of growing pigs and broilers fed contaminated feed. *Chemosphere*, 2004, **57**, 35–42.
23. Hoogenboom R., Bovee T., Portier L., et al.: The German bakery waste incident; use of a combined approach of screening and confirmation for dioxins in feed and food. *Talanta*, 2004, **63**, 1249–1253.
24. Malisch R.: Incidents with Dioxins and PCBs in Food and Feed—Investigative Work, Risk Management and Economic Consequences. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)*, 2017, **08**, 744–785.
25. Malisch R. and Kotz A.: Dioxins and PCBs in feed and food — Review from European perspective. *Sci. Total Environ.* 2014, **491–492**, 2–10.
26. Piskorska-Pliszczynska J., Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., et al.: Soil as a source of dioxin contamination in eggs from free-range hens on a Polish farm. *Sci. Total Environ.*, 2014, **466–467**, 447–454.
27. Schoeters G. and Hoogenboom R.: Contamination of free-range chicken eggs with dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2006, **50**, 908–914.
28. Piskorska-Pliszczynska J., Maszewski S., Mikolajczyk S.: Elimination of dioxins in milk by dairy cows after the long-term intake of contaminated sugar beet pellets. *Food Addit. Contam. Part A*, 2017, **34**, 1–11.
29. Warenik-Bany M., Strucinski P. and Piskorska-Pliszczynska J.: Dioxins and PCBs in game animals: Interspecies comparison and related consumer exposure. *Environ. Int.*, 2016, **89–90**, 21–29.
30. Malisch R.: Increase of the PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. *Chemosphere*. 2000, **40**, 1041–1053.
31. de Lacerda J.P.A.: The History of the Dioxin issue in Brazil: From citrus pulp crisis to food monitoring (REVIEW). *Environ. Int.*, 2019, **122**, 11–20.
32. Covaci A., Voorspoels S., Schepens P., et al.: The Belgian PCB/dioxin crisis 8 years later. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2008, **25**, 164–170.
33. Bernard A., Broeckaert F., De Poorter G., et al.: The Belgian PCB/Dioxin Incident: Analysis of the Food Chain Contamination and Health Risk Evaluation. *Environ. Res.* 2020, **88**, 1–18.
34. Heres L., Hoogenboom R., Herbes R., et al.: Tracing and analytical results of the dioxin contamination incident in 2008 originating from the Republic of Ireland. *Food Addit. Contam. Part A*. 2010, **27**, 1733–1744.
35. Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., Maszewski S., et al.: Farmed fish as a source of dioxins and PCBs for Polish consumers. *J. Vet. Res.*, 2020, **64**, 427–431.
36. Zacs D. and Bartkevics V.: Polychlorinated dibenzo- p -dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in food and feed in Latvia in 2009–2011. *Food Addit. Contam. Part B*, 2014, **7**, 186–201.
37. Pajurek M., Pietron W., Maszewski S., et al.: Poultry eggs as a source of PCDD/Fs, PCBs, PBDEs and PBDD/Fs. *Chemosphere*. 2019 **223**, 651–658.