

Dioksini u hranidbenom lancu

Knežević¹, Z., M. Sedak¹, M. Đokić¹, D. Vratarić²

Pregledni rad

Sažetak

Dioksini i dioksinima slični spojevi objedinjuju 29 različitih kongenera dioksina, furana i polikloriranih bifenila (PCB). Toksičnost navedenih spojeva vrlo je slična. Najtoksičniji kongener je 2,3,7,8-tetrakloro-dibenzo-p-dioksin (TCDD). Toksični potencijal ostalih dioksina (PCDD) i furana (PCDF) definira se u odnosu na TCDD. Izloženost ljudi dioksinima uglavnom se odnosi na izloženost preko hrane. Kada dioksini dospiju u organizam, dijelom se metaboliziraju i eliminiraju iz organizma, a dijelom se akumuliraju u masnom tkivu. Zakonskim propisima regulirano je da se udio dioksina u hrani i hrani za životinje izražava toksičnim ekvivalentom (TEQ).

Ključne riječi: dioksini, poliklorirani bifenili, hrana

Uvod

Dioksini predstavljaju skupinu polikloriranih aromatskih spojeva slične strukture i sličnih fizikalno-kemijskih svojstava. Od 210 teoretskih mogućih kongenera dioksina njih 75 pripada skupini polikloriranih dibenzo-p-dioksina (PCDD), a 135 kongenera spada u skupinu polikloriranih dibenzofurana (PCDF). Na Slici 1 prikazane su opće strukture PCDD-a i PCDF-a. Dioksini su široko rasprostranjeni kontaminanti koji nemaju određenu uporabu i ne proizvode se. Najvećim dijelom nastaju kao neželjeni nus-produkti različitih industrijskih procesa, sagorijevanja prilikom spaljivanja otpada te u proizvodnji određenih kemikalija (npr. organoklornih pesticida i herbicida). Šumski požari i erupcije vulkana također su izvori dioksina. Smatra se da je najveći uzročnik kontaminacije okoliša spaljivanje otpada. Dioksini su hidrofobnog karaktera, te su dobro topivi u mastima. Pošto nisu topivi u vodi vežu se na sediment i

organsku tvar u okolišu. Vrlo su stabilni, otporni su na kemijsku i mikrobiološku degradaciju zbog čega su vrlo postojani u okolišu (Anon., 2010).

Toksičnost pojedinačnih spojeva dibenzodioksina, dibenzofurana i PCB-a znatno se razlikuje. Od 210 teoretski mogućih kongenera dioksina i furana, izrazito su toksični samo oni kod kojih su aromatski prsteni supstituirani na pozicijama 2-,3-,7- i 8-. Najtoksičniji kongener dioksina je 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (2,3,7,8-TCDD) (Marinković i sur., 2010).

Često se uz dioksine spominju i poliklorirani bifenili (PCB). PCB su aromatski ugljikovodici kod kojih je jedan ili svih deset atoma vodika iz bifenilne molekule zamijenjeno s atomom klora. Na Slici 2 prikazana je kemijska struktura PCB-a. U prošlosti je uporaba PCB-a bila velika. Razlog tome su njihova fizikalno-kemijska

svojstava nezapaljivost, kemijska stabilnost, visoke temperature vrelišta i visoka dielektrična konstanta. Proizvodnja i upotreba PCB-a je zabranjena u većini zemalja ali su, unatoč tome, velike količine PCB zaostale u različitoj električnoj opremi, plastičnim proizvodima, te u građevinama, odnosno korištenom građevinskom materijalu. Postoji 209 teoretski mogućih kongenera PCB-a, koji se prema biokemijskim i toksikološkim svojstvima, mogu svrstati u različite skupine (Anon., 2001). Poliklorirani bifenili koji nisu supstituirani u orto-položaju i koji su mono supstituirani u orto-položaju pokazuju toksikološka svojstva slična dioksinima. Zbog toga se takvi PCB često zovu PCB slični dioksinima.

Što se tiče PCB, od ukupno 209 kongenera. toksičnost 12 kongenera je slična toksičnosti dioksina. Dioksini su znatno toksičniji od PCB-a dok su količine PCB-a u okolišu nekoliko puta veće nego količine dioksina, te

¹ dr.sc. Zorka Knežević, dipl. ing. kemije; Marija Sedak, dipl. ing. prehr. biotehnol.; Maja Đokić, dipl. ing. kem. tehnol.; Laboratorij za određivanje rezidua, Odjel za veterinarsko javno zdravstvo, Hrvatski veterinarski institut, Savska cesta 143, Zagreb

² Darija Vratarić, dr.vet.med., Uprava za veterinarstvo, Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, Ulica grada Vukovara 78, Zagreb



Slika 1. Kemijske strukture PCDD i PCDF

Tablica 1. Vrijednosti faktora ekvivalentne toksičnosti utvrđene 1998.godine (TEF_{WHO98}) te pri zadnjoj re-evaluaciji 2005.godine (TEF_{WHO05}) (EFSA, 2010).

Kemijski spoj	TEF_{WHO98}	TEF_{WHO05}	Kemijski spoj	TEF_{WHO98}	TEF_{WHO05}
Klorirani dibenzo-p-dioksini			Nesupstituirani PCB na orto položaju		
2,3,7,8-TCDD	1	1	PCB-77	0,0001	0,0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	PCB-81	0,0001	0,0003
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	PCB-126	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	PCB-169	0,01	0,03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01			
OCDD	0,0001	0,0003			
Klorirani dibenzofurani			Mono-orto supstituirani PCB		
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	PCB-105	0,0001	0,00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,03	PCB-114	0,0005	0,00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,3	PCB-118	0,0001	0,00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	PCB-123	0,0001	0,00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	PCB-156	0,0005	0,00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	PCB-157	0,0005	0,00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	PCB-167	0,00001	0,00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	PCB-189	0,0001	0,00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01			
OCDF	0,0001	0,0003			

se zbog toga PCB-i češće nalaze u hrani i hrani za životinje.

Izloženost dioksinima

Izloženost dioksinima može biti i inhalacijom, vodom za piće i apsorpcijom preko kože. Kratkoročna izloženost velikim koncentracijama dioksina može izazvati lezije na koži kao što su klorakne i tamne mrlje na koži te izazvati promjene u funkciji jetre. Dugoročna izloženost vezana je uz slabljenje imunog sustava, oštećenje živčanog i endokrinog sustava, te reproduktivne funkcije. Smatra se da oko 95% izloženosti ljudi dioksinima događa preko hrane životinjskog porijekla pri čemu su meso, mliječni proizvodi, jaja i riba glavni izvori dioksina (Anon., 2010a). Kada dioksini dospiju u ljudski organizam,

jedan dio se metabolizira i izluči iz organizma, a drugi dio se akumulira u masnom tkivu. Da bi se dioksini izlučili iz organizma moraju se prevesti u polarne derivate. Proces izlučivanja iz organizma ovisi o dozi unesenoj u organizam, starosnoj dobi i količini masnog tkiva (Marinković i sur., 2010). Ispitivanja izlučivanja TCDD iz organizma pokazala su određene razlike unutar ljudske populacije. Prema tim ispitivanjima, TCDD se brže izlučuje iz organizma muškaraca i mlađe populacije, dok je sporije izlučivanje uočeno kod žena i starije populacije (Aylward i sur., 2005).

Dioksini spadaju među najtoksičnije organske spojeve. Ispitivanja na životinjama pokazala su da kronična izloženost dioksinima može

izazvati nekoliko vrsta karcinoma. Svjetska zdravstvena organizacija (prema engl. *World Health Organization, WHO*) odnosno Međunarodna agencija za istraživanje raka (prema engl. *International Agency for Research on Cancer, IARC*) 1997. godine je, na temelju tih studija i dostupnih epidemioloških podataka, 2,3,7,8-TCDD svrstala u spojeve koji su karcinogeni za ljude (skupina 1). Međutim, treba napomenuti da 2,3,7,8-TCDD ne utječe direktno na genetski materijal te da postoji razina izloženosti ispod koje je rizik od karcinoma zanemariv (Anon., 2010).

Dioksini se obično nalaze kao kompleksne smjese kongenera PCDD-a, PCDF-a i PCB-a. Stoga je u svrhu procjene rizika razvijen koncept faktora ekvivalentne toksičnosti (prema engl. *Toxicity Equivalency Factor, TEF*) kako bi se mogla procijeniti kumulativna toksičnost smjese dioksina i PCB-a sličnih dioksinima. Kao referentni kongener uzet je najtoksičniji kongener 2,3,7,8-TCDD, a njegova TEF vrijednost je 1. Relativna toksičnost svih ostalih dioksina (PCDD, PCDF i PCB) prikazuje se u odnosu na referentni kongener. Toksični učinak smjese dioksina je zbroj TEF vrijednosti pojedinačnih spojeva pomnožen s njihovom koncentracijom. Dobivena vrijednost se naziva toksični ekvivalent (prema engl. *Toxic equivalency, TEQ*) (Anon., 2001b).

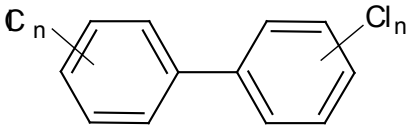
$$TEQ = \sum_{i=1}^n |c_i \cdot TEF_i|$$

gdje je: TEQ – toksični ekvivalent

c_i – koncentracija pojedinog kongenera

TEF – faktor ekvivalentne toksičnosti

Zadnja dva desetljeća WHO kroz međunarodni program kemijske sigurnosti (prema engl. *International Program on Chemical Safety, IPAC*) postavlja i re-evaluira TEF vrijednosti za dioksine i dioksinima slične spojeve. Zadnja re-evaluacija provedena je 2005. godine kada su promjenjene TEF vrijednosti za oktaklorirani



Slika 2. Kemijska struktura PCB-a

dioksin i furan te za poliklorirane bifenile. U Tablici 1 prikazani su faktori ekvivalentne toksičnosti utvrđeni pri zadnjoj re-evaluaciji WHO-a 2005. godine. Kako je došlo do promjene TEF vrijednosti za neke spojeve, radi boljeg razumijevanja prikazane su i TEF vrijednosti utvrđene 1998. godine (Anon., 2010).

Prisutnost dioksina u hrani

Strogi sustav kontrole hrane te sustavan monitoring hrane nisu dovoljno jamstvo sigurnosti hrane. Pokazala je to i najnovija afera vezana uz prisutnost dioksina u hrani i hrani za životinje otkrivena u Njemačkoj. Hrana za životinje kontaminirana je dioksinima dodavanjem masnih kiselina namijenjenih tehničkoj upotrebi. Utvrđeno je da su masne kiseline onečišćene dioksinima te da je njihovo porijeklo iz proizvodnje biodizela. Pretpostavlja se da je ovom aferom obuhvaćeno oko 4800 farmi u Njemačkoj, za sada nema informacija da su kontaminirane masne kiseline isporučivane izvan Njemačke (Anon., 2011).

Incidenti vezani uz otkrivanje dioksina u hrani često su posljedica kontaminacije hrane za životinje. U Irskoj je krajem 2008. godine otkrivena 200 puta veća količina dioksina od dozvoljene. Zbog toga je povučena velika količina svinjetine i proizvoda od svinjetine što je do sada najveće povlačenje hrane s tržišta uzrokovano kemijskim kontaminacijom. I u ovom slučaju primarni izvor kontaminacije dioksinima bila je hrana za životinje. U srpnju 2007. godine otkrivene su velike koncentracije dioksina u prehrambenom aditivu „guar gum“ koji se u malim količinama koristi kao zgušnjivač u mesnim proizvodima, mliječnim proi-

zvodima, desertima i delikatesnim proizvodima. Izvor kontaminacije je spomenuti zgušnjivač porijeklom iz Indije koji je sadržavao i velike količine zabranjenog pesticida pentaklorfenola. Pentaklorfenol bio je kontaminiran dioksinima vjerojatno nastalim tijekom proizvodnje pentaklorfenola. U Nizozemskoj su 2004. godine i 2006. godine zabilježena dva incidenta vezana uz povećane količine dioksina. U jednom slučaju se radilo o povećanoj koncentraciji dioksina u mlijeku, a uzrok kontaminacije je hrana za životinje odnosno glina koja se koristila pri proizvodnji hrane za životinje. I drugi incident s dioksinima odnosio se na kontaminaciju hrane za životinje, a izvor dioksina bile su masti koje su se dodavale u hranu za životinje. U Belgiji su 1999. godine otkrivene velike koncentracije dioksina u piletini i jajima, a u Njemačkoj je 1998. godine otkriven dioksin u mlijeku. U oba slučaja izvor kontaminacije bila je hrana za životinje (Anon., 2010a)

Zakonodavstvo

Zabrinutost javnosti, znanstvenih i nadzornih institucija vezano uz dugoročnu izloženost malim koncentracijama dioksina i njihovom utjecaju na zdravlje ljudi je značajno porasla nakon dioksinске krize u Belgiji 1999. godine. Znanstveni odbor europske komisije za hranu (prema engl. *European Commission - Scientific Committee on Food, EC SCF*) je 2000. godine i 2001. godine procijenio da postoji javno-zdravstveni rizik od dioksina i dioksinima sličnim PCB-a iz hrane (Anon., 2000; Anon., 2001). Znanstveni odbor europske komisije za prehranu životinja (prema engl. *European Commission - Scientific Committee on Animal Nutrition, EC SCAN*) usvojio je mišljenje o onečišćenju hrane za životinje dioksinima te doprinos onečišćenja hrane za životinje, kontaminaciji hrane životinjskog porijekla (Anon., 2000a). Navedena mišljenja Znanstvenih odbora predstavljala su osnovu za postav-

ljanje granica vezanih uz prisutnost dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani i hrani za životinje te su inicirala izradu i prihvaćanje niza zakonskih akata vezanih uz prisutnost dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani. Zakonski akti EU vezana uz dioksine u hrani i hrani za životinje su:

- Commission Regulation (EC) No 1881/2006/EC – utvrđuje najveće udjele određenih kontaminanata
- Commission Regulation (EC) No 1883/2006/EC – propisuje metode uzorkovanja i analize u svrhu službene kontrole razina dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani
- Commission Regulation (EC) No 152/2009/EC – propisuje metode uzorkovanja i analize u svrhu službene kontrole razina dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani za životinje
- Commission Directive 2002/32/EC – utvrđuje najveće udjele nepoželjnih tvati u hrani za životinje
- Commission Directive 2002/70/EC i 2005/7/EC – utvrđivanje uvjeta za određivanje razina dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani za životinje
- Commission Recommendation 2006/88/EC – odnosi se na smanjenje prisutnosti dioksina, furana i PCB-a u hrani i hrani za životinje
- Commission Recommendation 2006/794/EC – odnosi se na monitoring razina dioksina, dioksinima sličnim PCB-a i ostalih PCB-a u hrani
- Commission Recommendation 2004/704/EC - odnosi se na monitoring razina dioksina, dioksinima sličnim PCB-a i ostalih PCB-a u hrani za životinje

Prisutnost dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani i hrani za životinje u Republici Hrvatskoj (RH) regulirano je sljedećim Pravilnicima:

- Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontami-

Dioxine in der Ernährungskette

Zusammenfassung

Dioxine und ihnen ähnliche Verbindungen vereinen 29 verschiedene Dioxinecongener, Furan und polychlorierte Biphenyle (PCB). Die Toxizität der angeführten Verbindungen ist ähnlich. Das am meisten toxische Congener ist 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD). Die toxische Potentialität der übrigen Dioxine (PCDD) und Furan (PCDF) wird in Bezug auf TCDD definiert. Die Ausgesetztheit der Menschen den Dioxinen ist in der Regel die Ausgesetztheit über die Nahrung. Wenn die Dioxine in den Organismus gelangen, werden sie teilweise metabolisiert und aus dem Organismus eliminiert und teilweise im Fettgewebe akkumuliert. Durch gesetzliche Vorschriften ist reguliert, dass der Dioxinanteil in Nahrung und Nahrungsmitteln für Tiere durch das toxische Äquivalent (TEQ) ausgedrückt wird.

Schlüsselwörter: Dioxine, polychlorierte Biphenyle, Nahrung

Diossine nella catena alimentare

Sommario

Le diossine e i composti simili alle diossine fanno unire 29 diversi congeneri di diossine, furane e bifenili policlorati (PCB). La tossicità di suddetti composti è reciprocamente molto simile. Il più tossico è il congenero 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD). Il potenziale tossico di altre diossine (PCDD) e furane (PCDF) viene definito rispetto alle TCDD. La gente è prevalentemente esposta alle diossine tramite gli alimenti. Quando le diossine entrano nell'organismo, una parte di loro viene metabolizzata ed eliminata dall'organismo, e l'altra si accumula nel tessuto grasso. I regolamenti legislativi proscrivono che la percentuale di diossine negli alimentari destinati all'uso umano, e quelli per gli animali, viene espressa con il TEQ, l'equivalente tossico.

Parole chiave: diossine, bifenili policlorati, alimenti/cibo

nanata u hrani (NN 154/08). Pravilnikom su preuzete odredbe Uredbe 1881/2006/EC

- Pravilnik o planu uzorkovanja i metodama analiza za službenu kontrolu količina dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani (NN 45/2008). Pravilnikom su preuzete odredbe Uredbe 1883/2006/EC.
- Pravilnik o nepoželjnim tvarima u hrani za životinje (NN 80/2010 i NN 111/2010). Pravilnikom su preuzete odredbe Uredbe 2002/32/EC.
- Pravilnik o metodama uzorkovanja i analitičkim metodama za provedbu službenih kontrola hrane za životinje (NN 146/2010). Pravilnikom su preuzete odredbe Uredbe 2009/152/EC

Zaključak

Zadnjih nekoliko godina dogodio se niz incidenata koji su ukazali na problem kontaminacije hrane dioksinima. Nakon incidenta u Belgiji 1999. godine donesen je niz zakonskih propisa kojima se regulira prisutnost dioksina u hrani i hrani za životinje. Donesene su i preporuke smanjenjem njihove koncentracije u okolišu. Najnovija događanja u Nje-

mačkoj pokazuju da bez obzira na sve poduzete mjere kontaminacija hrane dioksinima i dalje ostaje gorući problem.

Literatura

Anonimno (1998): Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the tolerable Daily Intake (TDI). World Health Organization Consultation. Dostupno na: <http://www.who.int/ipcs/publications/en/exe-sum-final.pdf> (Citirano: 13.01.2011.).

Anonimno (2000): EC SCF Opinion on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCB in food. Dostupno na: http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sfc/out78_en.pdf (Citirano: 18.01.2011.).

Anonimno (2000a): EC SCAN Opinion on the „Dioxin contamination of feedingstuffs and their contribution to the contamination of food of animal origin“. Dostupno: http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scan/out55_en.pdf (Citirano: 18.01.2011.).

Anonimno (2001): EC SCF Opinion on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCB in food (update). Dostupno na: http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sfc/out90_en.pdf (Citirano: 18.01.2011.).

Anonimno (2001a): ATSDR – Agency for Toxic Substances and disease Registry. Polychlorinated Biphenyls. Dostupno na: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts17.pdf> (Citirano: 13.01.2011.).

Anonimno (2001b): European Commission

Fact Sheet on dioxin in feed and food. Dostupno na: http://www.ec.europa.eu/dgs/health_consumer/library/press170_en.pdf (Citirano: 14.01.2011.).

Anonimno (2010): Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. EFSA Journal, 8(3), 1835.

Anonimno (2010a): Dioxins and their effects on human health. World Health Organization. Dostupno na: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/index.html> (Citirano: 13.01.2011.).

Anonimno (2011): European Commission MEMO/11/8 – Dioxin contamination incident in Germany. Dostupno na: http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/dioxin_germany_en.htm. (Citirano: 18.01.2011)

Aylward L.L., R.C. Brunet, G. Carrier, S.M. Hays, C.A. Cushing, L.L. Needham, D.G. Petterson P.M. Gerthoux, P. Brambilla, P. Mocarelli (2005): Concentration-dependent TCDD elimination kinetics in humans: toxicokinetic modeling for moderately to highly exposed adults from Seveso, Italy and Vienna, Austria, and impact on dose estimates for the NIOSH cohort. J Expo Anal Environ Epidemiol, 15, 51-65.

Marinković N., D. Pašalić, G. Ferencak, B. Gršković, A. Stavljenić-Rukavina (2010): Dioxins and human toxicity. Arh Hig Rada Toksikol, 16, 445-453.

Dostavljeno: 16.3.2011.

Prihvaćeno: 11.5.2011. 