

Polüklooritud dioksiinide, polüklooritud furaanide ja dioksiinisarnaste polüklooritud bifenuülide sisaldus Eesti toidus – võis

Ott Roots – Eesti Keskkonnauringute Keskus

polüklooritud bifenuülide sisaldus toiduainetes, toksikantide sisaldus Eesti võis, dioksiinide toksilisuse ekvivalentfaktorid

Eestis pole praegu võimalik dioksiinide ja dioksiinisarnaste PCBde analüüse teha. Seoses Eesti astumisega Euroopa Liitu suurenes huvi liituvate riikide toidainete dioksiinide sisalduse vastu. 2002. aasta detsembrist kuni 2003. aasta märtsini koguti dioksiinide analüüsiks 16 võiproovi 8 riigi (Küpros, Tšehhi, Eesti, Leedu, Poola, Rumeenia, Sloveenia ja Slovakkia) toidupoodidest. Uurimuse korraldas Euroopa Liidu uurimiskeskus Itaalias. Kuigi kõikides võiproovides oli toksikantide sisaldus alla Euroopa Liidus kehtivaid norme, äratas üldist tähelepanu kaks võiproovi, üks Rumeeniast ja teine Eestist.

Euroopa Liidus pööratakse suurt tähelepanu keskkonnaohutusele, sealhulgas jälgitakse eriti püsivate ja toksiliste polüklooritud dibenso-p-dioksiinide (PCDD), polüklooritud dibensofuraanide (PCDF) ja dioksiinisarnaste polüklooritud bifenuülide sisaldust toidus (1). Lähituleviku ülesanne Euroopa Liidu riikidele on vähendada PCDDde, PCDFide ja dioksiinisarnaste polüklooritud bifenuülide (PCB) sisaldust inimtoidus ning edaspidi viia toksikantide sisaldus toidus inimese tervisele ohutu tasemeni. Eriti ohustavad need toksikandid lapsi ja vanureid.

Kuna püsivatel orgaanilistel ühenditel on omandus ladestuda rasvas (rasvkoes), siis peetakse viimasel ajal maailmas üheks toksiliste ja püsivate orgaaniliste ühendite näitajaks toidainetes võid. Võiproove on väga hõlbus koguda, ostes neid toidupoodidest üle maailma. Euroopa Liit on kehtestanud dioksiinide ja furaanide maksimaalseks lubatavaks sisalduseks piimas ja piimatoodetes (sealhulgas võis) 3 pg WHO-PCDD/F-TEQ*/g rasva kohta. Erinevate dioksiinide ja furaanide isomeeride ohtlikkuse astet inimese tervisele väljendatakse toksilisuse ekvivalentfaktorina (TEF). Nende ainete toksilisuse ekvivalentfaktorid on inimeste/imetajate, kalade ja lindude puhul erinevad (2).

Polüklooritud dibenso-p-dioksiine ja polüklooritud dibensofuraane tööstuslikult ei toodeta, vaid nad tekivad tööstuse kõrvalsaadusena. Ühendid on eriti toksilised ja keskkonnas püsivad. Dioksiin on üldnimetus, mille alla kuulub 75 erinevat PCDDd ja 135 erinevat PCDFi. Need on ühed mürgisemad teadaolevad ühendid. Tänapäeval peetakse kõige toksilisemaks 2,3,7,8-tetraklorobenso-p-dioksiini ja võrreldes teiste dioksiinidega on selle toksilisuse ekvivalentfaktor 1. Toiduainete toksilisuse hindamiseks määratakse praktikas 17 kõige toksilisema ühendi sisaldus toidus (7 dioksiini ja 10 furaani), mille ekvivalentsusfaktorid jäävad olenevalt toksilisusest vahemikku 0,001 – 1 (2, 3).

Polüklooritud bifenuülide (PCB) tuntud isomeeride arv küündib 209ni. Tavaliselt arvutatakse summaarne PCB sisaldus toidainetes kas 7 või 5 isomeeri summana. Nende isomeeride hulka ei arvata aga eriti toksilisi dioksiinisarnaseid polüklooritud bifenuüle (lähiajal lisatakse ka need Euroopa Liidu õigusaktides dioksiinide hulka). Kasutades rahvusvahelist PCB isomeeride tähistust, kuuluvad dioksiinisarnaste polüklooritud bifenuülide hulka järgmised isomeerid: PCB 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189. Toksilistes ekvivalentides väljendatuna on kõige toksilisem PCB 126 ekvivalentfaktoriga 0,1 (3).

2001. aastal kinnitas Euroopa Nõukogu Teaduslik Komitee ka dioksiinide ja dioksiinisarnaste PCBde nädalas toiduga saadavaks inimesese tervisele talutavaks normiks (*tolerable weekly intake*) 14 pg inimese kehakaalu kilogrammi kohta ja talutavaks päevaseks normiks (*tolerable daily intake*) 2 pg kehakaalu kilogrammi kohta.

Uurimismaterjal, tulemused ja arutelu

Esimesed suuremad seireprojektid hindamaks orgaaniliste ühendite sisaldust võis käivitati 1990. aastate lõpus (4, 5). Nendes puudusid andmed Eesti või kohta. Enne Eesti astumist Euroopa Liitu suurenes huvi liituvate riikide toidainete dioksiinisalduse vastu. 2002. aasta detsembrist kuni 2003. aasta märtsini koguti dioksiinianalüüsides 16 võiproovi 8 riigi (Küpros, Tšehhi, Eesti, Leedu, Poola, Rumeenia, Sloveenia ja Slovakkia) toidupoodidest. Uurimuse korraldas Euroopa Liidu uurimiskeskus Itaalias (6). Et täita analüüsimeetodeid kvaliteedinõudeid, analüüsiti kõik võiproovid kahe paralleelproovina ja peale selle kontrolliti pidevalt analüüsimeetodeid kvaliteeti. Lisaks 8 riigist kogutud 16 võiproovile analüüsiti täiendavalt 6 kvaliteedikontrolli proovi ja 3 nullkontrolliproovi (*reagent blank samples*). Analüüsimeetodika aluseks oli kasutatav meetodika (7). Saadud tulemused on esitatud tabelis 2 ja 3.

Tabel 1. Inimeste toiduks mõeldud toidainetes määratud dioksiinide ja dioksiinisarnaste PCBde toksilise ekvivalendi faktorid (TEF)

Jrk	Polüklooritud dimension-p-dioksiinid (PCDD)	TEF
1	2,3,7,8-tetraklorodibensodioksiin (TCDD)	1
2	1,2,3,7,8-pentaklorodibensodioksiin (PeCDD)	1
3	1,2,3,4,7,8-heksaklorodibensodioksiin (HxCDD)	0,1
4	1,2,3,6,7,8-heksaklorodibensodioksiin (HxCDD)	0,1
5	1,2,3,7,8,9-heksaklorodibensodioksiin (HxCDD)	0,1
6	1,2,3,4,6,7,8-heptaklorodibensodioksiin (HpCDD)	0,01
7	oktaklorodibensodioksiin (OCDD)	0,0001
Polüklooritud dibensofuraanid (PCDF)		
8	2,3,7,8-tetraklorodibensofuraan (TCDF)	0,1
9	1,2,3,7,8-pentaklorodibensofuraan (PeCDF)	0,05
10	2,3,4,7,8-pentaklorodibensofuraan (PeCDF)	0,5
11	1,2,3,4,7,8-heksaklorodibensofuraan (HxCDF)	0,1
12	1,2,3,6,7,8-heksaklorodibensofuraan (HxCDF)	0,1
13	1,2,3,7,8,9-heksaklorodibensofuraan (HxCDF)	0,1
14	2,3,4,6,7,8-heksaklorodibensofuraan (HxCDF)	0,1
15	1,2,3,4,6,7,8-heptaklorodibensofuraan (HpCDF)	0,01
16	1,2,3,4,7,8,9-heptaklorodibensofuraan (HpCDF)	0,01
17	Oktaklorodibensofuraan (OCDF)	0,0001
Non-orto PCB		
18	3,3',4,4'-tetraklorobifenüül (PCB 77)	0,0001
19	3,4,4',5'-tetraklorobifenüül (PCB 81)	0,0001
20	3,3',4,4',5-pentaklorobifenüül (PCB 126)	0,1
21	3,3',4,4',5,5'-heksaklorobifenüül (PCB 169)	0,01
Mono-orto PCB		
22	2,3,3',4,4'-pentaklorobifenüül (PCB 105)	0,0001
23	2,3,4,4',5-pentaklorobifenüül (PCB 114)	0,0005
24	2,3',4,4',5-pentaklorobifenüül (PCB 118)	0,0001
25	2',3,4,4',5-pentaklorobifenüül (PCB 123)	0,0001
26	2,3,3',4,4',5-heksaklorobifenüül (PCB 156)	0,0005
27	2,3,3',4,4',5'-heksaklorobifenüül (PCB 157)	0,0005
28	2,3',4,4',5,5'-heksaklorobifenüül (PCB 167)	0,00001
29	2,3,3',4,4',5,5'-heksaklorobifenüül (PCB 189)	0,0001

Tabel 2. Võiproovide analüüsides tulemused WHO-PCDD/F-TEQ, mono-orto PCB-TEQ, non-orto PCB-TEQ, summaarne PCB-TEQ ja summaarne WHO-TEQ (PCDD/F + PCB) pg/g rasva kohta (välja on toodud ka väiksem ja suurim sisaldus mõlemas proovis)

Ühend	Küpros		Tšehhi		Eesti		Leedu	
	1	2	1	2	1	2	1	2
PCDD/F-TEQ	0,37	0,35	0,37	0,30	0,11	0,20	0,30	0,31
	0,37	0,35	0,41	0,34	0,21	0,26	0,34	0,33
Mono-orto* PCB-TEQ	0,06	0,07	0,14	0,14	0,07	0,30	0,11	0,12
	0,07	0,07	0,14	0,15	0,07	0,30	0,11	0,12
Non-orto**	0,30	0,28	0,68	0,42	0,29	1,31	0,61	0,58
PCB-TEQ	0,30	0,28	0,68	0,42	0,29	1,31	0,61	0,58
Sum PCB-TEQ	0,35	0,34	0,81	0,56	0,36	1,62	0,72	0,70
	0,36	0,35	0,82	0,57	0,36	1,62	0,72	0,70
Sum WHO-TEQ	0,72	0,69	1,18	0,86	0,47	1,82	1,02	1,00
	0,73	0,70	1,23	0,90	0,57	1,87	1,06	1,03
Erinevus proovidel, %	2,00	1,00	4,00	5,00	17,00	3,00	3,00	2,00
PCB % WHO-TEQ summast	49	50	66	63	64	86	68	68

* Mono-orto PCB - IUPAC No. 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 ja 189.

** Non-orto PCB - IUPAC No. 77, 81, 126 ja 169.

Tabel 3. Võiproovide analüüside tulemused WHO-PCDD/F-TEQ, mono-orto PCB-TEQ, non-orto PCB-TEQ, summaarne PCB-TEQ ja summaarne WHO-TEQ (PCDD/F + PCB) pg/g rasva kohta (välja on toodud ka väikseim ja suurim sisaldus mõlemas proovis) (6)

Ühend	Poola		Rumeenia		Slovakkia		Sloveenia	
	1	2	1	2	1	2	1	2
PCDD/F-TEQ	0,51	0,58	0,43	0,98	0,45	0,29	0,29	0,25
	0,51	0,59	0,47	0,98	0,50	0,39	0,29	0,26
Mono-orto* PCB-TEQ	0,07	0,09	0,13	0,20	0,09	0,16	0,07	0,05
	0,07	0,10	0,13	0,20	0,10	0,16	0,08	0,05
Non-orto**	0,45	0,43	0,56	1,55	0,46	0,56	0,30	0,27
PCB-TEQ	0,45	0,43	0,56	1,55	0,46	0,56	0,30	0,27
Sum PCB-TEQ	0,52	0,52	0,68	1,74	0,55	0,71	0,37	0,32
	0,52	0,52	0,69	1,75	0,55	0,72	0,38	0,32
Sum WHO-TEQ	1,03	1,10	1,11	2,72	1,00	1,01	0,66	0,57
	1,04	1,11	1,15	2,73	1,05	1,11	0,67	0,58
Erinevus proovidel %	1,00	1,00	2,00	0,00	3,00	9,00	1,00	1,00
PCB % WHO-TEQ summast	51	47	60	64	53	65	56	56

* Mono-orto PCB - IUPAC No. 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 ja 189.

** Non-orto PCB - IUPAC No. 77, 81, 126 ja 169.

Kuigi kõikides analüüsitud võiproovides jäi dioksiinisaldus allapoole Euroopa Liidus kehtestatud normi, tekkisid siiski kahtlused kahe riigi – Rumeenia ja Eesti – teise võiproovi suhtes, mille dioksiinide ja dioksiinarnaste PCBde sisaldus oli suurem kui enamikus proovides. 2003. a on tähelepanu juhitud sellele, millist kahju toovad Eesti toiduainetetööstuse mainele nn alkeemikud, kes segavad odavalt väljastpoolt Eestit ostetud toitaineid Eesti oma toodanguga, väljastades produkti Eesti tootena (9). Selline kahtlus lasub ka Eesti teisel võiproovil või siis on tegemist kohaliku

reostusallikaga, kuigi see ei ole eriti reaalne. Seega jääb õhku küsimus, kas Eesti või on alati Eesti või.

Kokkuvõte

Positiivne on, et kõikide uuritud riikide võiproovide dioksiinide summaarne sisaldus jäi allapoole Euroopa Liidus piimatoodetele ja võile ning rasvale kehtestatud normi (6). Dioksiinide ja nendesarnaste PCBde sisalduse hindamisel Eesti võis on soovitatav tugineda esimese proovi analüüsi tulemustele. Teine võiproov ei iseloomusta ilmselt uuritud kemikaalide sisaldust Eesti toidus objektiivselt.

Kirjandus

- Community Strategy for Dioxins, Furans and Polychlorinated Biphenyls. EU Economy and Social Committee, 2001.
- Dioxin and Furan Inventories. National and Regional Emissions of PCDD/PCDF. UNEP Chemicals; 1999.
- Laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs. EU Commission Directive 2002/69/EC; 2004.
- Santillo D, Fernandes A, Stringer R, Johnston P, Rose M, White S. Concentrations of PCDDs, PCDFs and PCBs in samples of butter from 24 countries. In: Jae-Ho Yang, ed. Organochlorine compounds. Daegn, Korea: MAeil Information and Communication Co. Ltd; 2001;51:275–8.
- Weiss J, Pöpke O, Bergman A. PCDDs, PCDFs and related contaminants in butter originating from 39 countries world wide. In: Jae-Ho Yang, ed. Organochlorine compounds . Daegn, Korea: MAeil Information and Communication Co. Ltd; 2001;51:271–4.
- Malisch R., Dilara P. PCDD/Fs and PCBs in butter samples from new European Union member states and candidate countries. In: Organohalogen Compounds; 2004. p.2080–4.
- Interlaboratory Quality Assessment of Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk and blood plasma – fourth round of WHO-coordinated study. WHO report EUR/00/5020352. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2000.
- Fürst P. Contribution of dioxin-like PCB to total toxic equivalents of dairy products. In: Jae-Ho Yang, ed. Organochlorine compounds. Daegn, Korea: MAeil Information and Communication Co. Ltd; 2001; 51:279–82.
- Roots, O. Püsivate orgaaniliste ühendite sisaldus Eesti võis. Eesti Arst 2003;82(2):98–101.

Summary

PCDD/Fs and "dioxin-like PCBs" in Estonian food on the example of butter

It may be useful to use butter as an indicator matrix for contamination with persistent organic pollutants. The main reason for analysing toxic compounds originating from our surroundings (including food) is the need to determine how dangerous they are to people and to their living environment. Persistent organic pollutants (polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and "dioxin-like PCBs" are a group of toxic persistent chemicals whose effect on human health and on the environment include dermal toxicity, immunotoxicity, reproductive effects and teratogenicity, endocrine disrupting effects and carcinogenicity.

Eight countries (Cyprus, Czech Republic, Estonia, Lithuania, Poland, Romania, Slovenia and Slovakia) sent two butter samples each between December 2002 and March 2003 to the Joint Research Centre of the Euro-

pean Union (EU) in Italy for analysis. The butter samples had been bought in ordinary stores. All samples were below the EU maximum tolerance level for PCDD/Fs (6). According to the author`s opinion, in case information about the content of PCDD/Fs and "dioxin-like PCBs" in Estonian butter is needed, experts should use the results of the analysis of the Estonian butter sample No.1. The Estonian butter sample No.2 does not characterize Estonian butter, as the contribution of dioxin-like PCB to total WHO-TEQ is particularly high, 86%, compared with butter samples from other states, for which the corresponding range is from 47 to 68% (6).

Council Regulation (EC) No. 2375/2001 sets a maximum level of 3 pg WHO-PCDD/F-TEQ for milk and milk products, including butter fat. As an important conclusion, all samples are below the EU maximum tolerance level for PCDD/Fs (6).

Ott.Roots@klab.ee

Kommentaar

Dioksiini toime inimorganismile

Dioksiinil on 75 isomeeri. Kõige toksilisem neist on 2,3,7,8-tetraklorodibenso-p-dioksiin. Inimesele võib see ühend sarnaselt teiste suure toksilise toimega dioksiinidega põhjustada klooraknet, maksa porfüüriat, toksilist hepatoosi ning närvisüsteemi talitluse, rasvainevahetuse ja hingamisfunktsiooni häireid. Dioksiinidel on pärssiv mõju immuunsüsteemile ja reproduktiivsele funktsioonile. Esimest korda kirjeldati dioksiinist põhjustatud klooraknet 1949. aastal seoses USAs toimunud õnnetusega, kui keskkonda paiskus suurem kogus seda toksilist kemikaali. Uuringutega on leitud, et dioksiin suurendab triglütseriidide, väikse tihedusega lipoproteiidide ja üldkolesterooli sisaldust vereseerumis, vähendades samal ajal suure tihedusega lipoproteiidide sisaldust. Närvi-

süsteemi osas on EMG abil leitud, et dioksiin aeglustab närviimpulsi juhtekiirust. Kirjanduses on andmeid selle kohta, et dioksiinid on põhjustanud hemorragilist tsüstiiti, gastriiti, akuutset pankreatiiti, depressiooni, neuriiti jn. Epidemioloogiliste uuringutega on leitud, et dioksiinid soodustavad pehmete kudede sarkoomi, lümfoomide ja südamehaiguste kujunemist.

Vaatamata dioksiinide toksilisusele ja probleemile aktuaalsusele on kliinilisi uuringuid selles valdkonnas küllaltki vähe. Usaldusväärsed andmed on saadud eelkõige õnnetusjuhtumite korral, kui dioksiini ekspositsioon on olnud kõrge. Seoses keskkonna jätkuva saastumisega pööratakse dioksiinide toime kliinilisele uurimisele üha suuremat tähelepanu.

Professor Hubert Kahn