

Püsivate orgaaniliste ühendite sisaldus Eesti võis

Ott Roots – Eesti Keskkonnauringute Keskus

polüklorobifenüülid, kloororgaanilised pestitsiidid, toit, või, Euroopa, Eesti

Inimese tervise seisukohalt on püsivate orgaaniliste ühendite (POÜ) sisaldus inimeste toidus ohtlik. POÜd võivad olla kantserogeensed, põhjustada porfüüriat ja hormonaalse tasakaalu häireid, samuti pidurdada organismi immuunvastust. Arvatakse, et inimesed saavad 41,6% POÜdest kalast; 27,7% piimatoodetest; 11,3% rasvadest; 10,4% lihast; 6,8% puu- ja juurviljadest jne (1). Eestis puuduvad siiani POÜde piirnormid võis.

Püsivad orgaanilised saasteained kuuluvad Rahvusvahelise Vähiuurimiskeskuse klassifikatsiooni alusel võimalike vähitekitajate hulka. Osa neist ühenditest võib põhjustada ägedaid mürgistusi. Lisaks eelnevale võivad POÜd põhjustada porfüüriat, tekitada hormonaalseid häireid ja pärssida immuunsüsteemi talitlust.

Vabariigi Valitsuse 12. jaanuari 2000. a määruses nr 14 "Toidus lubatud saasteainete loetelu ja piirnormide toidugruppide kaupa kehtestamine" (RT I, 6, 38) puuduvad taimekaitsevahendite jääkidele ja polüklorobifenüülid (PCB) kehtestatud piirnormid osas toitainetes, näiteks võis, kuigi on teada, et need ühendid kogunevad just rasvastesse toiduainetes. Selliste väga toksiliste püsivate orgaaniliste ühendite, nagu dioksiinide ja furaanide normid puuduvad täielikult, kuigi Euroopa Liidu normid kehtivad eeltoodud ühenditele 2002. aasta juulist ning seega peaks olema aluseks Eesti toiduainete ekspordil Euroopa Liidu riikidesse.

Dioksiine (polüklorodibenso-*para*-dioksiin, PCDD) ja furaane (polüklorodibensofuraan, PCDF) tööstuslikult ei toodeta – nad tekivad tööstuses tootmise kõrvalproduktidena. 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. Riski hinnangu alusel on tänapäeval kõige toksilisemaks 2, 3, 7, 8-tetraklorobenso-p-dioksiin. Rahvusvahelise vähi-

uurimisagentuuri (International Agency for Research on Cancer) andmetel on eeltoodud dioksiin kantserogeense toimega inimestele. Dioksiinide kogused määratakse toksilistes ekvivalentides (*Toxic Equivalent*, TEQ), kusjuures 2, 3, 7, 8-tetraklorobenso-p-dioksiini kui kõige mürgisema, vähkitekitava dioksiini ekvivalentsusteguriks võetakse 1. Üldse määratakse 17 toksilisema ühendi sisaldus (7 dioksiini ja 10 furaani), nende ekvivalentsustegurid olenevalt toksilisusest jäävad vahemikku 0,001–1. Näiteks polüklorobifenüülid isomeeride arv küündib 209ni. Tavaliselt arvutatakse PCB summaarne sisaldus toiduainetes kas 7 või 5 isomeeri summana. Nende isomeeride hulka ei arvata nn dioksiinisarnaseid polüklorobifenüüle, mis võetakse lähiajal Euroopa Liidu õigusaktide alusel dioksiinide summaarsesse loendisse.

Dioksiinide ja furaanide ohtlikkus inimese tervisele muutus Euroopas aktuaalseks seoses Belgia 1999. a lihaskandaaliga, millele järgnenud eksportkeelud tekitasid Belgia majandusele suurt kahju. Sama saatus võib tabada kogu Eesti toiduainetetööstust (ennekõike kala ja kalatoodete tööstust), kui Eestist Euroopasse eksporditavates toiduainetes ei kontrollita toksiliste ainete sisaldust. Euroopa Liit on kehtestanud dioksiinide ja furaanide maksimaalseks lubatavaks sisalduseks toksilisuse ekvivalentsustegurid (*Toxicity Equivalency Factors*, TEQ*), mis arvestavad erinevate dioksiinide ja furaanide isomeeride ohtlikkuse astet inimese tervisele (näiteks kalas ja kalatoodetes 4 pg kala

Tabel 1. Polüklorobifenüülide sisaldus uuritavates toiduainetes (ng/g lipiidide kohta) (4)

Toode	PCB isomeeri IUPAC PCB 52 sisaldus	PCB isomeeri IUPAC PCB 118 sisaldus	PCB isomeeri IUPAC PCB 153 sisaldus	Sum PCB isomeeride IUPAC PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138 ja 180 sisaldus
Lihatooted (Belgia)	0,6–1,3	2,1–2,3	7,1–7,3	21–23
Vorst				2
Lihakaste				7
Peekon				9
Seakeel				10
Sink				21
Maksapasteet				50
Lihatooted (Eesti)	0–1	0,5–1,3	2	5,1–9,6
Vorst				2
Suitsuliha				2
Seaneer				2
Sardell				2
Maksapasteet				2
Seamaks				5
Sealiha				16
Margariin (Belgia)	0–1	0–1	1	2,5–7,0
Küpsised (Belgia)	0,1–1	1–1,3	2,7	7,6–11,0
Juustud (Eesti)	0–1	1,3	1,4	4,9–8,5

märgkaalu grammi kohta). **See norm hakkas kehtima 20. juulil 2002** (alus: Council Regulation (EC) No. 2375/2001 of 29 November 2001). Peale dioksiinide ja furaanide on Euroopas lähiajal kavas kehtestada normid ka teistele eriti toksilistele ühenditele, nn dioksiinisarnastele polüklorobifenüülidele.

Dioksiine ja furaane (samuti dioksiinisarnaseid polüklorobifenüüle) pole võimalik Eestis määrata, seepärast tuleb analüüside tegemine tellida välismaalt. Siiani on Eestis ainsana määratud dioksiinide ja furaanide sisaldust kaheksas Läänemere kalaproovis (2). Räimeproovid võeti 2002. aasta kevadel neljast püügirajoonist ja analüüsiti Saksamaal Neuherbergis asuvas Ökoloogia Instituudi riiklikus keskkonna ja tervise uurimise keskuses. Saadud tulemusi aga kahjuks otse tervisekaitse seisukohalt rakendada ei saa, sest kalaproovid koguti keskkonnaseire eesmärgil (3) ja aluseks võeti Helsingi Komisjoni mereseire COMBINE programm. Analüüsitud kalaproovides on dioksiinide ja furaanide sisaldus ilmselt väiksem, kui inimesed tegelikult toiduga saavad, kuna enne proovide analüüsi eraldati kaladel nahk koos nahaaluse rasvakihiga. Hiljemalt selle aasta veebruariks valmib Põllumajandusministeeriumi tellitud aruanne, mis sisaldab dioksiinide analüüsi tulemusi nelja Eesti rannikumere regioonist püütud kala (räim ja kilu) 20 proovi kohta.

Siis saab teha ka dioksiinide kohta suuremaid järeldusi.

Ilmselt tuleb lähiajal korraldada ulatuslik uurimus dioksiinide ja furaanide sisalduse kohta Eesti toiduainetes, eriti neis, mida eksporditakse Euroopa Liidu riikidesse.

Uurimismaterjal, tulemused ja arutelu

Mida siis teha edasi? Kuna Eesti laboratooriumites on võimalik analüüsida polüklorobifenüüle ja kloororgaaniliste taimekaitsevahendite jääke, siis ei tule neid pidevalt kontrollida mitte ainult Eesti toiduainetes, vaid ka Eestisse imporditavatest toiduainetes. Kõne alla tuleks dioksiinide ja furaanide analüüs toiduainetest, milles avastatakse polüklorobifenüülide sisalduse oluline suurenemine.

Polüklorobifenüülide määramist toidus alustati põllumajandusministeeriumi koordineerimisel 1999. aastal (4). Analüüsiti 51 rasva sisaldavat toiduproovi nii Eesti kui Belgia toodetest (vt tabel 1). Lihatoodete osas on Belgiast imporditavate lihatoodete summaarne polüklorobifenüülide sisaldus suurem Eestis toodetutest. Eesti lihatooteid võrreldes üllatab tunduvalt suurem PCB summaarne sisaldus sealihis. Ilmselt tuleb edaspidi kontrolli alla võtta ka loomasööt.

Tabel 2. Polüklorobifenüülide ja kloororgaaniliste pestitsiidide sisaldus (ng/g lipiidide kohta) Eesti võis

Ühend	Proov nr 1	Proov nr 2	Proov nr 3	Proov nr 4
Heksaklorotsüklo-heksaani α -isomeer	0,9	1,2	1,1	0,8
Heksaklorotsüklo-heksaani γ -isomeer	0,9	2,3	0,8	1,6
Heksakloro-benseen	5,2	5,0	4,7	3,7
p,p' DDE (DDT isomeer)	3,4	3,2	3,4	2,5
p,p' DDD (DDT isomeer)	0,4	0,2	0,2	0,8
p,p' DDT (DDT isomeer)	4,3	2,6	1,7	1,7
Sum DDT	8,5	6,4	5,7	5,4
IUPAC PCB 28	2,6	2,3	2,1	0,7
IUPAC PCB 52	0,6	0,7	0,5	0,3
IUPAC PCB 101	1,0	0,6	1,0	0,4
IUPAC PCB 118	1,3	1,1	0,8	0,4
IUPAC PCB 138	0,2	1,4	0,5	0,2
IUPAC PCB 153	2,2	1,6	0,4	2,9
IUPAC PCB 180	0,9	0,7	0,2	0,3
Sum PCB (7 isomeeri summa)	8,8	8,4	5,5	5,2

Kuna püsivatel orgaanilistel ühenditel on omadus ladestuda rasvas (rasvkoes), siis on viimasel ajal üle maailma kasutatud ühe toiduainetes toksiliste ja püsivate orgaaniliste ühendite sisalduse määramise indikaatorina võid. Proove on hõlbus koguda, ostes erinevaid võitoteid toidupoodidest üle maailma. Autori andmetel pole Eesti võis siiani kloororgaanilisi ühendeid uuritud.

Võiproovid koguti 2001. aasta detsembris (otse poest), kusjuures võrdluseks valiti välja kahes Eesti piirkonnas toodetud või (vt tabel 2).

Kui võrrelda eespool (vt tabel 1) toodud tulemusi meie saadud tulemustega Eesti kahes piirkonnas toodetud/turustatud või kohta (vt tabel 2), siis langevad tulemused samasse suurusjärku Eestis analüüsitud lihatoodete polüklorobifenüülide sisaldusega. Suures osas on sarnane ka isomeeride sisaldus.

Kuna proovide tarvis osteti või otse poest, siis oli mõningaseks üllatuseks, et meie mõistes looduslikumalt puhtal alal toodetud või PCB sisaldus osutus suuremaks kui tööstuspiirkondadele lähemal toodetu. Üheks seletuseks võiks siin olla toksiliste ainete kaugülekanne Kesk- ja Ida-Euroopast. Mõningatel andmetel on Salaspilsi (Läti) lähistel avastatud polüklorobifenüülide lokaalne reostuskolle (5). Lisaks eeltöödole on 1990. aastate lõpus täheldatud keelatud taimekaitsevahendi DDT uut kasutust (6) kas Läti Vabariigi territooriumil või selle lähinaabruses.

Erilist kahju toovad Eesti toiduainetetööstusele nn alkeemikud, kes segavad odavalt väljastpoolt Eestit ostetud toiduaineid Eesti oma toodanguga, väljastades produkti Eesti tootena. Esimene katse Uus-Meremaa võiga läks korda tänu õnnelikule juhusele, kuna Uus-Meremaal toodetud või polüklorobifenüülide, dioksiinide ja furanide sisaldus on maailma väiksemad (vt tabel 3).

Rootsi ja Saksa teadlaste ühistööna (8) koguti 39 riigist 67 võiproovi. Täheldati, et põhjapoolkera põhjapoolsete riikide, s.o Norra, Rootsi, Soome, Läti ning Poola võis on dioksiinide ja furanide sisaldus väiksem. Kui võrrelda Eesti või andmeid (vt tabel 2) Weissi analüüsi tulemustega, siis langevad polüklorobifenüülide sisalduste osas tulemused

Tabel 3. Polüklorobifenüülide sisaldus (ng/g lipiidide kohta) võis (7)

Riik	Sum PCB (7 isomeeri summa)
Euroopa	
Austria	7,2
Hispaania	4,3
Holland	7,5
Inglismaa	2,7
Itaalia	7,6
Rootsi	4,2
Saksamaa	10,0
Taani	3,4
Tšehhi	27,0
Teised	
Austraalia	0,7
Uus-Meremaa	0,3
Tuneesia	14,0
Hiina	1,9
India	3,6

samasse vahemikku (8). Suurem dioksiinide ja furaanide sisaldus selgus Euroopas Portugali ja Belgia ning Aasias Korea või analüüsimisel (8).

Küsimusi tekitab, kus Euroopa Liidust tagasi-saadetud toiduained turustatakse? Tegemist on ohtlike

jäätmetega, mille hoidmisele ja hävitamisele esitatakse nii Eestis kui Euroopas erinõuded.

Uurimust on toetanud John D. ja Catherine T. MacArthuri fond.

Kirjandus

1. De Wit C, Strandell M. Levels, sources and trends of dioxins and dioxins-like substances in the Swedish environment. In: The Swedish Dioxin Survey. Stockholm: Swedish Environmental Protection Agency 1999. Report No 5047, vol.1.
2. Roots O, Otsa E, Simm M. Eesti rannikumere räime dioksiini- ja furaanisaldus. Keskkonnatehnika 2002; (4):11-3.
3. Roots O, Simm M, Kakum T. Ohtlikud ained rannikumeres. Kogumikus: Eesti Keskkonnaseire 2001. Toim. A. Roose. Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus; 2002. lk.100-2.
4. Ilmoja K, Reinik M. Saasteainete seire 1999 aastal. Tervisekaitse 1999. Tallinn:Sotsiaalministeeriumi Tervisekaitseinspeksioon; 1999.lk.61-8.
5. Agrell C, Larsson P, Okla L, Bremle G, Johansson N, Klavins M, Roots O, Zelechovska A. Atmospheric and river input of PCBs, DDTs and HCHs to the Baltic Sea. In: A system analysis of the Baltic Sea. Eds. Wulff F, Rahm L, Larsson P. Ecological Studies: Springer - Verlag; 2001. Vol 148. p.149-75.
6. Valters K. Assessment of organochlorine contamination in the aquatic environment of Latvia with perch and heran as biomarkers (dissertation). Stockholm: Stockholm Univ.; 2001.
7. 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: Organochlorine compounds, Ed. Jae-Ho Yang. Daegu, Korea: Maeil Information & Communication Co; 2001. Vol 51. p. 275-8.
8. Weiss J, Pöpke O, Bergman A. PCDDs, PCDFs and related contaminants in butter originating from 39 countries world wide. In: Organochlorine compounds, Ed. Jae-Ho Yang, Daegu, Korea: Maeil Information & Communication Co.; 2001. Vol 51.p.271-4.

Summary

Persistent organic pollutants in the Estonian food – butter

The main reason for analyzing toxic compounds from our surroundings (including food) is the need to determine how dangerous they are to people and their living environment.

Persistent organic pollutants (POPs) are grouped on the basis of a common characteristic, i. e. persistence in the environment longer than that required for their intended use.

Depending on the inherent properties of persistent organic pollutants, as dioxins and of polychlorinated biphenyls (PCB) several of their congeners are accumulated in wildlife and humans.

It may be useful to use butter as an indicator matrix for contamination with persistent organic pollutants. Four butter samples from Estonia were collected in November 2001. The samples weighted 200 g and the butter was bought at ordinary stores. The summary concentrations

in Estonian butter were 5.4–8.5 ng/g lipid for DDT (sum of the isomers p,p'DDE;p,p'DDD and p,p'DDT) and 5.2–8.8 ng/g for summary PCB (summary of seven isomers) lipid weight.

For the other Estonian food items, – meat and meat products, the concentrations of polychlorinated biphenyls (summary of seven congeners) were 5.1–9.6 ng/g lipid). These results lower than the respective indicators for import food from Belgium where the concentrations of PCB were, according to the data of the Ministry of the Agriculture of Estonia, between 21–23 ng/g lipid.

According to other data (Weiss et al., 2001) butter from countries from the southern hemisphere and the northern part of the hemisphere displayed lower levels of dioxins.

ott@klab.envir.ee