

## Dioksini u hrani i okolišu (Dioxins in food and environment)

Marijan Katalenić

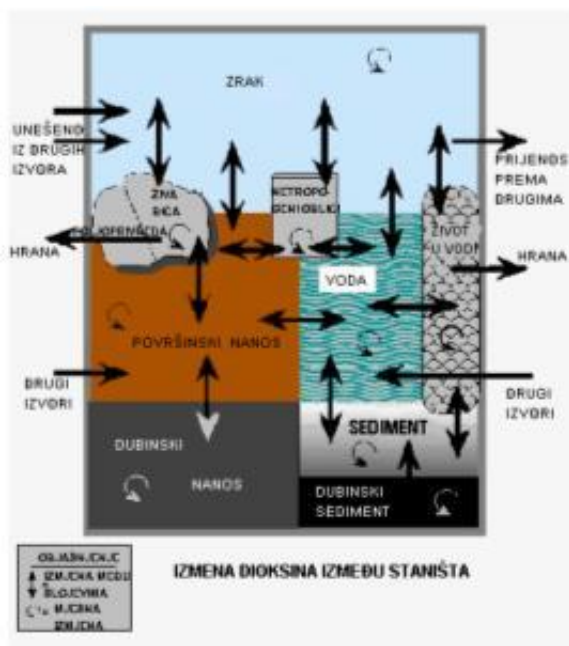
Sluzba za zdravstvenu ekologiju  
Hrvatski zavod za javno zdravstvo

**Ključne riječi:** doksini, poliklorirani bifenili, furani

Kemijsko zagađenje namirnica spojevima iz okoliša najpodmukliji je napad na ljudsko zdravlje. Za razliku od mikrobiološkog zagađenja namirnica koje ima svoj početak i kraj i koje se može lako rekonstruirati, kemijski spojevi dospjeli iz okoliša predstavljaju najveću opasnost. Protiv tih tih ubojica ne smije se boriti masovnom histerijom nego stalnom edukacijom pučanstva te kontrolom potencijalnih proizvođača toksičnih tvari kao i namirnica u koje mogu dospjeti. Dioksini su jedni od njih.

Ono što je šokiralo članice EU ali i cijeli svijet nije nalaz dioksina u hrani nego način na koji su u nju dospjeli. Sve priče o dobroj proizvođačkoj praksi, kontroli kritičnih točaka u procesu proizvodnje ili postavljenim ISO normama tipa 22000 ovim padaju u vodu. Također zabrinjava i zatajivanje informacija vlada koje su na vrijeme bile upozorene na zagađenje.

Dioksini su generički naziv za grupe organskih spojeva: poliklorirane dibenzo-p-dioksine i dibenzofurane. Neki u tu grupaciju svrstavaju i poliklorirane bifenile (PCBs) iako je bitna razlika u njihovom nastanku. Dioksini nastaju kao međuprodukti ili onečišćenja tijekom industrijske proizvodnje kemikalija s nekim halogenim elementima, tijekom procesa paljenja i spaljivanja kao i pri nekim prirodnim procesima vulkanskih erupcija i paljenja šuma. PCBs proizvodile su mnoge industrijske zemlje od tridesetih do sedamdesetih godina ovog stoljeća kao nezamjenjiva maziva, punila za električna postrojenja. No, spoznajom o njihovoj toksičnosti proizvodnja je zabranjena, a odlaganje iskorištenog PCBs posebno kontrolirano. Dioksini se nalaze u PCBs kao zagađenja u količini od 0.5 - 2 % i tu je jedna od osnova njihove povezanosti.



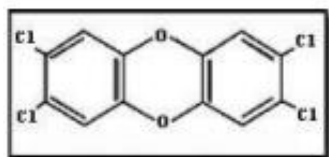
Tijekom godina proizvodnje, PCBs su zajedno s dioksinima dospjevali i "natapali" okoliš te ulazili u prehrambeni lanac. Poteškoća je i vrijeme razgradnje koje je vrlo polagano što povećava opasnost ulaska u prehrambeni lanac. Dioksini su nađeni praktički u svakom segmentu okoliša uključujući zrak, prašinu, vodu, sedimente a nađeni su i u životinjama. Najmanje je nađeno u vodi i zraku što znači da su već taloženjem zauzeli poziciju za ulaz u prehrambeni lanac.

Dioksini i PCBs ulaskom u prehrambeni lanac deponiraju se u masnom tkivu morskih i kopnenih

životinja tako da konzumacijom mesa, ribe, mlijeka i njihovih proizvoda dolaze do čovjeka. Današnji propisi za ispitivanje toksičnih tvari u mesu i proizvodima, mlijeku i proizvodima te nekim ribama obvezno imaju uključenu analizu na PCBs. No, incident koji neki nazivaju "Chicken-gate" ili "Aferom pilića u Belgiji" u mnogome će postrožiti propise i proširiti analize na još veći broj namirnica koje sadrže životinjske sastojke. Hrana za životinje također može biti značajan izvor dioksina i ulaza u prehranbeni lanac.

Ipak, israživanja provedena tijekom 7 godina pod državnom kontrolom u Velikoj Britaniji, Nizozemskoj i Njemačkoj prikazana su 1998. godine, a rezultati ukazuju na pad unosa dioksina i PCBs za nekoliko puta (WHO/Geneva/svibanj 1998).

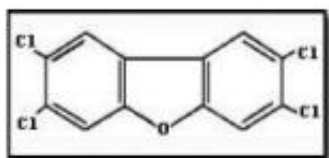
Nisu svi dioksini istog stupnja toksičnosti. Najtoksičniji od dioksina je 2,3,7,8-tetraklordibnezo-p-dioksin.



**2,3,7,8-tetraklordibnezo-p-dioksin**  
( 2,3,7,8- TCDD )

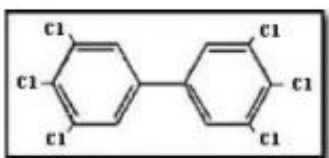
Spojeva sličnih 2,3,7,8- TCDD ima još 75.

Ako "pravim" dioksinima pridružimo i furane kojih ima 135 onda se broj toksikanata penje na 210. Od furana treba istaknuti po toksičnim karakteristikama 2,3,7,8 tetraklordibenzofuran.



**2,3,7,8 tetraklorodibenzofuran**  
( 2,3,7,8 -TCBF )

Kako smo uz dioksine od samog početka vezali i poliklorirane bifenile, treba znati da se poznaje 209 spojeva koji se svrstavaju u tu grupu. Uz prethodnih 210 to čini 419 spojeva manje ili jače dokazane toksičnosti po čovjeka. Predstavnik PCBs je 3,3',4,4',5,5'- heksaklorbifenil.



**3,3',4,4',5,5'- heksaklorbifenil**  
( 3,3',4,4',5,5'- HCB )

Da bi se toksičnost dioksina i PCBs mogla razumjeti, najprije se moraju objasniti pojmovi kao što je "tolerantan, prihvatljiv dnevni unos " ili skraćeno TDI. TDI je dogovorena dnevna količina unosa koja jamči sigurnosnu osnovu da se onome tko unosi neće ništa dogoditi kroz duži period. Da bi se ta granica izračunala, uzeta je u obzir izloženost unosa uz vrijeme raspada zagađivala te već kumulirane količine u ljudskom tijelu. Te kumulirane količine rastu do 20 godine života, formiranja čovjekovog tijela, a onda se manje ili više ne mijenjaju. Utvrđeno je da je 90 % ljudske izloženosti, unosa u organizam vezano za unos iz hrane.

Kako je složena priroda nabrojanih spojeva kao i različita toksičnost pojedinog spoja, pristupilo se konceptu izrade računskog modela koji se preko vrijednosti toksično ekvivalentnog faktora (TEFs) za svaki od 419 spojeva koristi za izračun ukupne TCDD toksički ekvivalentne koncentracije (TEQs). TCDD je odabran kao najtoksičniji iz cijele te grupacije.

$$TEQ = \sum(PCDD \times TEF_i) + \sum(PCDF_i \times TEF_i) + \sum(PCB_i \times TEF_i) (*)$$

PCDD - su poliklorirani dibenzo-p-dioksini

PCDF - su poliklorirani dibenzifurani

PCB - su poliklorirani bifenili

(\*) - WHO Consultation: Assessment of the risk of dioksins: Reevaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI), Geneva, 25-29 May, Geneva.

Detaljiziranje sustava je bitno radi razumijevanja načina interpretacije rezultata i procjene, a

koncepcija izgleda najpravednije :

- potvrđuje pojačavanje djelovanja ovih toksikanata ako su u smjesi,
- isključuje djelovanje nečega čega u smjesi nema, a time i analitičku pogrešku.

Naime, postoje analitičari koji vežu dioksine neposredno uz nalažene PCBs, što je zapravo djelomično točno. Razlog tomu je neznanje ili pojednostavljenje problema. Za otkrivanje dioksina potrebna je kompleksna oprema: posebni uvjeti za otapala, radni prostor i složeniji aparat za plinsku kromatografiju povezan s masenim detektorom. Maseni detektor služi da se nakon separacije u plinskom kromatografu sa sigurnošću prepozna separirani spoj.

Poliklorirani bifenili mogu se određivati i na samom plinskom kromatografu bez masenog detektora, a osjetljivost metode zadovoljava propise. Količine dioksina su daleko manje pa je potrebna bolja oprema da bi se odredili, ali i identificirali radi različite toksičnosti.

Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) samo stotinjak laboratorija na svijetu može analizirati dioksin u uzorcima okoliša

(u pepelu, prašini, vodi, sedimentima), ali manje od 100 laboratorija to može napraviti u biološkom materijalu (krv, majčino mlijeko i dr.). Cijena po uzorku biološkog materijala je cca 1200 US \$ pa do US \$ 10000 ili više za sveobuhvatnu analizu otpada neke spalionice.

Prihvatljivi dnevni unos (TDI) je određen nakon postavljanja matematičkog modela i proračuna na temelju analitičkih podataka.

TDI iznosi od 1 - 4 pikograma TEQ (\*) po kilogramu tjelesne mase s time da se teži da se drugim sredstvima zaštite osigura unos manje od 1 pikograma. TEQ se izračunava iz količina nađenih i određenih dioksina i polikloriranig bifenila uz umnožak faktorom njihove toksičnosti (vidi formulu). To bi značilo da čovjek mase 80 kilograma može dnevno unijeti između 80 i 320 pikograma TEQ kroz duži vremenski period, a da nema promjene po organizam.

Veličina od 1 pikograma predstavlja vrlo malu vrijednost jer 1 pikogram je 10-12 grama što stvarno daje pravi uvid u otrovnost, toksičnost tih spojeva.

Ako je čovjek izložen visokim koncentracijama dioksina kao u slučajevima Yusho (Japan 1968), Yucheng (Tajvan 1979), Seveso (Italija 1976) najprije se javljaju rane i tamne mrlje na koži te poremećaj rada jetre. Nakon duže izloženosti manjim količinama smanjuje se imunitet organizma, utječe na nervni sustav, endokrini sustav i reproduktivne funkcije. Kronična izloženost kod životinja izaziva nekoliko vrsta raka.

No dioksini imaju najviše utjecaja na fetus pa se djeca mogu roditi sa nekom od prije navedenih deformacija. Također, pojedine grupe ljudi koje se hrane pretežno nekim vrstama namirnica (npr. ribe ili mliječni proizvodi) ili rade na izloženim mjestima (npr. radnici u industriji papira, mjestima za spaljivanje otpada) mogu imati određene posljedice.

Izložene mogu biti i druge grupe kao potrošači koji konzumiraju namirnice zagađene dioksinima.

Najnovijim incidentom kada je tijekom proizvodnje hrane za životinje u nju dodana određena količina ulja koja su sadržavala dioksine, stavljen je na listu veliki broj namirnica, ali i sirovina. Te se namirnice i sirovine moraju prije stavljanja u promet ili preradu analizirati na sadržaj dioksina.

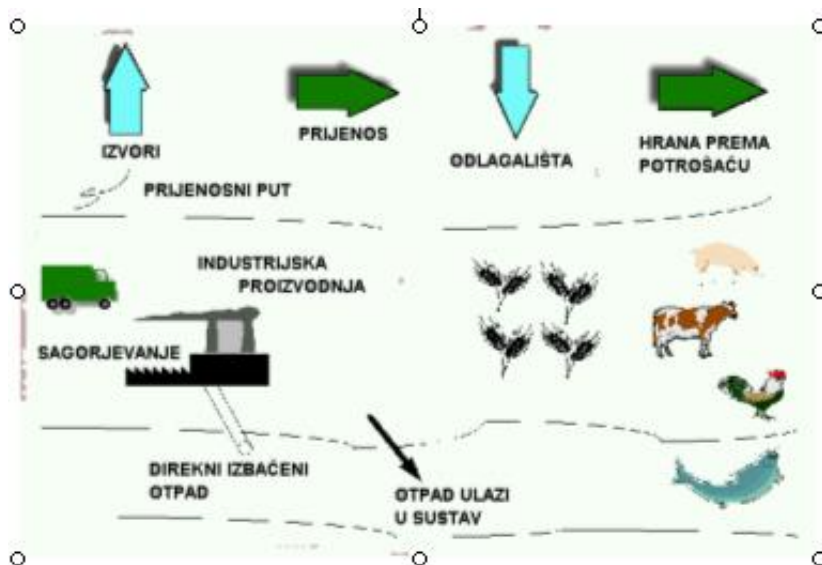
To su proizvodi proizvedeni nakon 15 siječnja 1999 godine:

- piletina, jaja i proizvodi,
- juhe, gotova jela, mesne salate, naresci (sa piletinom)
- proizvodi sa više od 2 % jaja kao: majoneza i proizvodi, dresinzi, fini pekarski proizvodi, kolači, vafle, pudinzi, paste sa jajima, kreme, namazi i mase za punjenje (tiramisu, sabajon) biskviti,
- meso i proizvodi od mesa
- putar i sirevi

### **Kako smanjiti rizik unosa dioksina ?**

Prije svega snažno utjecati na nekontrolirano bacanje toksičnog otpada u okoliš, jer je sigurno da će prije ili kasnije završiti u prehrambenom lancu. Utjecati na proizvodnju kemikalija bez dioksina kao nusprodukata. To se odnosi naročito na pesticide kao široko primjenjive kemijske spojeve u intenzivnoj poljoprivredi.

Čovjek se može donekle zaštititi tako da pri jelu skida masnoće s mesa u kojima se obično kumuliraju dioksini, da unosi namirnice s malo masnoća uz jednostavnu pripremu ( bez puno prženja, vatre i sl.). Također treba unositi različite namirnice (voće, povrće) i od različitih proizvođača. Unos dioksina će tada biti manji i ravnomjerniji. No, za globalni pristup zaštite od dioksina odgovorne su vlade koje moraju svome pučanstvu osigurati opskrbu zdravstveno ispravnom hranom. Kako i sami članovi vlada kupuju namirnice u slobodnoj prodaji, sigurno će im biti u interesu utjecati na problem.



Kada se i potpuno osigura nadzor nad proizvodnjom koja utječe na zagađenje okoliša, potrebno je stalno kontrolirati hranu, jer ljudski čimbenik, pohlepa za novcem mogu biti odlučujući. Tako se može desiti, kao što se i desilo u Belgiji, da poruka do porošača stigne sa velikim zakašnjenjem. Ako se ne izbjegnu posljedice, kako to objasniti nerođenima ili onim najmlađima?

Kontakt podaci:

mr.sc. Marijan Katalenić, dipl. ing.

Voditelj odjela za zdravstvenu ispravnost hrane  
Služba za zdravstvenu ekologiju  
Hrvatski zavod za javno zdravstvo

tel. + 385 1 4863 255  
fax + 385 1 4683 907  
e-mail : [katalenic@hzjz.hr](mailto:katalenic@hzjz.hr)