

Małgorzata WARENIK-BANY¹, Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA¹
Sebastian MASZEWSKI¹, Szczepan MIKOŁAJCZYK¹, Łukasz GÓRAJ¹
i Joanna CEBULSKA¹

DIOKSYNY W TKANKACH DZIKÓW I SAREN ODŁAWIANYCH NA TERENIE WYBRANYCH WOJEWÓDZTW POLSKI*

DIOXIN IN TISSUES WILD BOARS AND ROE DEER HUNTED IN SELECTED POLISH VOIVODSHIPS

Abstrakt: Dioksyny (PCDD i PCDF) oraz polichlorowane bifenyle (PCB) należą do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), stanowiących poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Przenoszone są wraz z powietrzem na duże odległości, dlatego na kuli ziemskiej nie ma terenów wolnych od tych zanieczyszczeń. Zwierzęta pobierają dioksyny wraz z karmą i kumulują je w swoich organizmach przez całe życie. Celem prowadzonych badań była wstępna ocena skażeń dioksynami i dl-PCB krajowych zwierząt łownych. Badaniami objęto dziki, sarny i jelenie z województw: lubelskiego, warmińsko-mazurskiego, mazowieckiego, podkarpackiego, dolnośląskiego, wielkopolskiego, śląskiego i małopolskiego oraz lubuskiego. Oznaczenia wykonano metodą wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC-HRMS). Wyniki wstępnych badań wskazują na wyższy poziom dioksyn i dl-PCB w mięśniach jeleniowatych niż w mięśniach dzików. Jeleniowate kumulują ok. 50% więcej badanych kongenerów, zaś stężenia w mięśniach obydwu gatunków zwierząt łownych są wyższe od stwierdzanych w mięśniach zwierząt hodowlanych. Zwierzęta z terenów przemysłowych odkładają w tkankach od 60 do 70% więcej PCDD, PCDF i dl-PCB niż pochodzące z terenów rolniczych. Badania wykonano w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010.

Słowa kluczowe: dioksyny, PCB, HRMS, dzik, sarna, zwierzęta wolno żyjące

Rosnące skażenie środowiska oraz negatywny wpływ substancji organicznych obecnych w środowisku na zdrowie ludzi i zwierząt spowodowało podjęcie międzynarodowych działań, mających na celu ograniczenie toksycznego działania ksenobiotyków. W maju 2002 roku uchwalono Konwencję Sztokholmską, a dwa lata później weszły w życie jej postanowienia dotyczące ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska przed szkodliwym działaniem trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Główne działania dotyczyły ograniczenia lub eliminacji emisji TZO do środowiska. Wśród związków należących do tzw. „parszywej dwunastki”, pierwszych substancji chemicznych objętych postanowieniami Konwencji, były polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) oraz polichlorowane bifenyle (PCB).

Dioksyny i PCB są trwałe w środowisku (okres połowicznego rozpadu TCDD w glebie szacowany jest na 10-50 lat), przenoszone są wraz z powietrzem, wodą i zwierzętami wędrownymi na znaczne odległości od źródeł ich emisji oraz podlegają bioakumulacji i biomagnifikacji w ogniwach łańcucha żywieniowego [1]. Toksyczne działanie dioksyn

¹ Zakład Radiobiologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, tel. 81 889 33 52, fax 81 886 25 95, email: nrvidioxin@piwet.pulawy.pl, jagoda@piwet.pulawy.pl, malgorzata.warenik@piwet.pulawy.pl, sebastian.maszewski@piwet.pulawy.pl, szczepan.mikolajczyk@piwet.pulawy.pl, lukasz.goraj@piwet.pulawy.pl, asia.cebulska@piwet.pulawy.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

może objawiać się między innymi zaburzeniami gospodarki hormonalnej, cukrzycą, chorobą wieńcową oraz nowotworami [2-5].

Ponad 80% dioksyn pobierane jest przez ludzi wraz z żywnością pochodzenia zwierzęcego. Wśród produktów zawierających znaczne ilości dioksyn i PCB obok ryb, wątrób owczych mogą być tkanki dzików i saren [6-8]. Prowadzone w wielu krajach badania wskazują, że poziom dioksyn w mięsie dzików i saren jest znacznie wyższy niż w przypadku tkanek zwierząt hodowlanych [6, 7, 11].

Od 2011 roku w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010, dotyczącego zwierząt wolno żyjących jako wskaźników zanieczyszczeń środowiskowych i ważnego elementu w strategii bezpieczeństwa żywnościowego kraju, prowadzone są badania poziomów PCDD, PCDF i PCB w tkankach dzików i saren pochodzących z terenów sąsiadujących z dużymi zakładami przemysłowym, tj. okolic Legnicko-Głogowskiego Okręgu Przemysłowego, Zagłębia Turoszowskiego, Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego oraz Bełchatowskiego Zagłębia Węgla Brunatnego i terenu rolniczego Pojezierza Mazurskiego. Celem prowadzonych badań jest uzyskanie informacji o poziomach dioksyn i PCB w tkankach przedstawicieli wolno żyjących zwierząt lądowych oraz ocena żywności pochodzącej od tych zwierząt jako potencjalnego źródła narażenia konsumentów na toksyczne działanie dioksyn i PCB.

Materiał i metoda

Materiał do badań stanowiły próbki tkanki mięśniowej dzików, saren i jeleni ($n = 69$). Zwierzęta odławiane były na terenach województw: dolnośląskiego, śląskiego, wielkopolskiego, małopolskiego, lubuskiego, podkarpackiego, mazowieckiego, lubelskiego oraz warmińsko-mazurskiego.

W próbkach oznaczono 17 kongenerów PCDD/PCDF i 12 kongenerów dl-PCB. Badania prowadzone były zgodnie z akredytowaną procedurą badawczą, opierającą się na metodzie spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego. Metoda badawcza spełnia wymagania obowiązujących w Unii Europejskiej rozporządzeń dotyczących urzędowej kontroli poziomów dioksyn i dioksynopodobnych PCB w środkach spożywczych (252/2012/UE). Zasada metody była następująca: próbki tkanki mięśniowej homogenizowano, liofilizowano, a następnie ekstrahowano z nich tłuszcz, stosując przyspieszoną ekstrakcję rozpuszczalnikami (ASE 300). W celu usunięcia związków interferujących, zakłócających identyfikację ilościową i jakościową badanych kongenerów, próbki tłuszczu poddawano wieloetapowemu oczyszczaniu z wykorzystaniem klasycznej chromatografii kolumnowej. Do oczyszczania użyto zmodyfikowanego kwasem siarkowym żelu krzemionkowego, Florisilu oraz mieszaniny Carbopacku C z Celitem. Podczas oczyszczania następowało frakcjonowanie badanych analitów na trzy grupy: PCDD i PCDF, mono-orto PCB oraz non-orto PCB. Otrzymane frakcje poddawano analizie instrumentalnej w wysokorozdzielczym chromatografie gazowym (Ultra Trace GC), wyposażonym w automatyczny podajnik próbek (AS 2000), sprzężony ze spektrometrem mas wysokiej rozdzielczości (Mat 95XP, Thermo). Wykrywalność dla poszczególnych 17 kongenerów PCDD/PCDF wynosiła od 0,02 do 0,5 pg/g tłuszczu, zaś dla 12 dl-PCB od 0,50 do 4,00 pg/g tłuszczu [8].

Wyniki i ich omówienie

Wstępne wyniki badań wskazują, że stężenie dioksyn i dl-PCB jest niższe w tkankach zwierząt łownych bytujących na terenach rolniczych, natomiast wyższe w tkankach zwierząt pochodzących z terenów przemysłowych (tab. 1 i 2). W mięśniach dzików z terenu rolniczego stężenia PCDD i PCDF były 2 razy niższe w porównaniu ze stężeniami oznaczonymi w mięśniach dzików z terenu przemysłowego, zaś suma badanych związków była o 40% niższa. Dioksynopodobne PCB stanowią 48% sumy badanych związków w przypadku dzików z regionu rolniczego, a w przypadku przemysłowego 37% (tab. 1).

Tabela 1

Dziki. Zawartość PCDD, PCDF i dl-PCB w tkance mięśniowej zwierząt pochodzących z obszarów rolniczych i przemysłowych

Table 1

Wild boars. The content of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs in muscle of animals from agricultural and industrial areas

Obszar	Lp.	Region pochodzenia zwierzęcia	PCDD/PCDF	dl-PCB	PCDD+PCDF+dl-PCB
			[pg/g WHO-TEQ/g tłuszczu]		
rolniczy	1	Zamość/lubelskie (n = 1)	0,30±0,05	0,18±0,03	0,48±0,09
	2	Olsztyn, Olecko, Bartąg, Spręcowo/warmińsko-mazurskie (n = 11)	0,57±0,17	0,53±0,24	1,11±0,34
	3	Suwałki, Szypliszki/podlaskie (n = 1)	0,72±0,26	0,39±0,33	1,12±0,59
	4	Lipisko/mazowieckie (n = 1)	0,53±0,09	0,47±0,09	1,00±0,19
	5	Świdwin/zachodniopomorskie (n = 1)	0,53±0,09	0,41±0,09	0,94±0,19
średnia±odchylenie standardowe			0,55±0,17	0,50±0,23	1,04±0,35
przemysłowy	6	Wałbrzych, Bogatynia/dolnośląskie (n = 12)	0,90±0,68	0,46±0,28	1,37±0,93
	7	Dębica/podkarpackie (n = 1)	2,37±0,39	1,03±0,19	3,40±0,64
	8	Opole/opolskie (n = 1)	1,46±0,24	1,07±0,20	2,53±0,63
	9	GOP*/śląskie (n = 2)	1,16±0,93	1,19±1,23	2,34±2,15
	10	Krotoszyn/wielkopolskie (n = 1)	0,39±0,06	0,32±0,06	0,71±0,13
	11	Gorzów Wielkopolski/lubuskie (n = 1)	0,81±0,13	0,38±0,07	1,19±0,22
średnia±odchylenie standardowe			1,05±0,72	0,63±0,51	1,67±1,15

*GOP - Górnośląski Okręg Przemysłowy

W mięśniach jeleniowatych stężenia PCDD i PCDF, jak również sumy PCDD/PCDF/dl-PCB były niemal 1,5 raza niższe w porównaniu z oznaczonymi stężeniami u zwierząt tego gatunku pochodzących z regionu przemysłowego. Dioksynopodobne PCB stanowiły 47% sumy dioksyn, furanów i dl-PCB w przypadku zwierząt z obszaru rolniczego, zaś 50% w przypadku zwierząt z obszaru przemysłowego.

Porównując zwierzęta obydwu gatunków, stwierdzono, że sarny kumulują większe ilości dioksyn, furanów i dl-PCB w porównaniu z dzikami (tab. 1 i 2). W tkance mięśniowej saren poziom badanych kontaminantów jest wyższy w porównaniu z poziomem oznaczonym u dzików. W przypadku wątroby i tkanki tłuszczowej również stwierdzono wyższe stężenia w tkankach saren (rys. 1). W przypadku terenów przemysłowych różnice

w poziomie sumy dioksyn, furanów i dl-PCB są jeszcze wyższe, oznaczone stężenie w mięśniach saren jest niemal 3-krotnie wyższe w porównaniu z oznaczonym w tkankach dzików.

Tabela 2

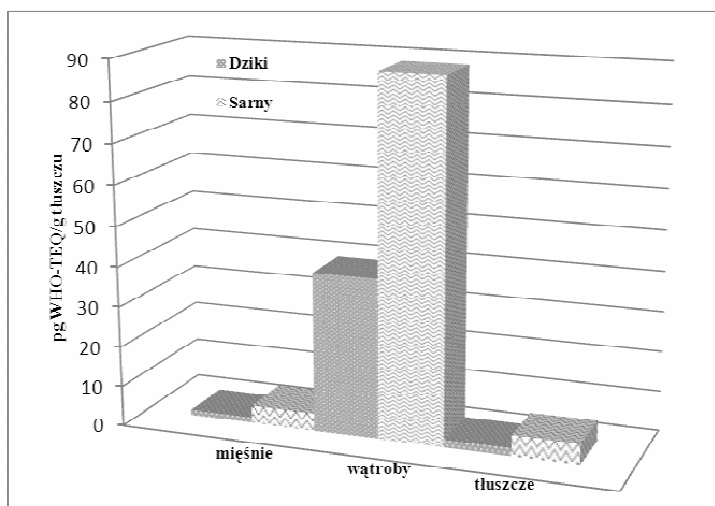
Sarny. Zawartość PCDD, PCDF i dl-PCB w tkance mięśniowej jeleniowatych pochodzących z obszarów rolniczych i przemysłowych

Table 2

Roe deer. The content of PCDDs, PCDFs and dl-PCBs in muscle of animals from agricultural and industrial areas

Obszar	Lp.	Region pochodzenia zwierzęcia	PCDD/PCDF	dl-PCB	PCDD+PCDF+dl-PCB
			[pg/g WHO-TEQ/g tłuszczu]		
rolniczy	1	Zamość, Lublin/lubelskie (n = 5)	1,90±1,64	1,05±0,71	2,95±2,34
	2	Giżycko/warmińsko-mazurskie (n = 1)	1,92±0,31	4,31±0,81	6,23±1,55
	3	Szypliszki/podlaskie (n = 5)	1,71±1,24	1,10±0,54	2,82±1,72
	4	Lipisko/mazowieckie (n = 1)	2,69±0,44	2,16±0,41	4,85±0,91
	5	Brodnica, Tuchola/ kujawsko-pomorskie (n = 4)	1,51±0,75	2,04±1,65	3,54±1,79
	6	Świdwin/zachodniopomorskie (n = 1)	1,28±0,21	1,66±0,31	2,94±0,73
średnia ± odchylenie standardowe			1,76±1,12	1,59±1,19	3,35±1,88
przemysłowy	7	Wałbrzych, Bogatynia/dolnośląskie (n = 12)	1,99±0,68	2,29±0,77	4,28±1,39
	8	Dębica/podkarpackie (n = 1)	4,49±0,74	2,16±0,41	6,65±1,25
	9	GOP/śląskie (n = 8)	3,14±1,43	3,50±1,74	6,64±2,95
	10	Opoczno, Skierniewice/lódzkie (n = 2)	2,03±1,35	1,11±0,50	3,13±1,85
średnia ± odchylenie standardowe			2,43±1,23	2,51±1,40	4,94±2,44

*GOP - Górnos Śląski Okręg Przemysłowy



Rys. 1. Średnie stężenie sumy PCDD/PCDF/dl-PCB w tkankach dzików i saren

Fig. 1. The average concentration of PCDDs/PCDFs/dl-PCBs in tissues of wild boars and roe deer

Żywność pochodząca od zwierząt wolno żyjących jest objęta w niewielkim stopniu rutynową kontrolą (3 próbki rocznie) i nie zostały ustalone dla niej dopuszczalne poziomy zawartości dioksyn i PCB. Jednak ze względu na podobny metabolizm i sposób odżywiania można porównać poziomy oznaczane w tkankach dzików i saren z poziomami oznaczanymi u zwierząt hodowlanych: trzody chlewnej i bydła. Dopuszczalny limit PCDD/PCDF i dl-PCB dla mięsa wieprzowego został ustalony na poziomie 1,25 pg WHO-TEQ/g tłuszczu, zaś dla wołowiny 4,0 pg WHO-TEQ/g tłuszczu (1259/2011 UE). Poziom dioksyn i dl-PCB w tkance mięśniowej dzików jest ponad 2 razy wyższy w porównaniu z poziomem oznaczanym w mięśniach trzody chlewnej, zaś w przypadku saren ponad 5 razy wyższy od oznaczanego w mięśniach wołowych [9, 10, 12].

Wnioski

Wstępne badania tkanek zwierząt wolno żyjących (dzików i saren) na zawartość dioksyn i dl-PCB, odławianych w rolniczych i przemysłowych regionach kraju, dostarczyły pierwszych informacji o występujących poziomach badanych związków. Profile badanych kongenerów w mięśniach zwierząt z terenów rolniczych i przemysłowych są różne, wskazując, że zwierzęta te są dobrymi indykatorami skażenia środowiska.

W związku z podwyższonymi stężeniami dioksyn i dl-PCB w tkankach zwierząt wolno żyjących osoby często spożywające dziczyznę mogą być w większym stopniu narażone na szkodliwe działanie dioksyn i związków pokrewnych niż konsumenci mięsa pochodzącego od zwierząt hodowlanych.

Literatura

- [1] U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease, Toxicological Profile For Chlorinated Dibenzo-p-DIOXINS, 1998, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.pdf>.
- [2] Piskorska-Pliszczynska J. *Med Wet.* 1999;55:8:491-496.
- [3] Schecter A, Brinbaum L, Ryan JJ, Constable JD. *Environ Res.* 2006;101:3:419-428. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2005.12.003.
- [4] Uemura H, Arisawa K, Hiyoshi M, Satoh H, Sumiyoshi Y, Morinaga K, et al. *Environ Res.* 2008;108:63-68. DOI: 10.1016/j.envres.2008.06.002.
- [5] Weisglas-Kuperus N. *Chemosphere.* 1998;37:1845-1853. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00250-1.
- [6] Scientific opinion on the risk to public health related to the present of high levels of dioxins and dioxin-like PCBs in liver from sheep and deer. *EFSA Journal.* 2011,9(7):2297. DOI: 10.2903/j.efsa.2011.2297.
- [7] Malisch R, Gleadle A, Wright C. *Organohalogen Compound.* 1999;43:265-268.
- [8] Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S, Warenik-Bany M, Mikołajczyk S, Wijaszka T. *Proc ECOpole.* 2011;2:581-588.
- [9] Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S, Lizak, R, Warenik-Bany M, Wijaszka T. *Organohalogen Compound.* 2010;72:142-145.
- [10] Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S, Warenik-Bany M, Mikołajczyk S, Górąj Ł, Wijaszka T. *Toksykologia w ocenie bezpieczeństwa chemicznego ludności.* Warszawa: BEL Studio Sp. z o.o.; 2011.
- [11] Fernandes A, Mortimer D, Rose M, Gem M. *Chemosphere.* 2010;81:536-540. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.034.
- [12] Wyniki badań kontrolnych dioksyn, furanów, dioksynopodobnych polichlorowanych bifenili (dl-PCB) i niedioksynopodobnych PCB (ndl-PCB) u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego przeprowadzonych w roku 2011; <http://www.wetgiw.gov.pl>.

DIOXIN IN TISSUES WILD BOARS AND ROE DEER HUNTED IN SELECTED POLISH VOIVODSHIPS

National Veterinary Research Institute, Department of Radiobiology, Puławy

Abstract: Dioxins (PCDDs and PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCB) belong to the group of persistent organic pollutants (POPs), which are the serious threat to the environment and human health. Dioxins move with the air over long distances, and therefore there is no land free of these pollutants on the globe. The aim of this study was preliminary assessment of dioxins and dl-PCBs contamination of wild animals. The study included wild boar, roe deer and red deer from Lublin, Warmia and Masuria, Mazovia, Sub-Carpathian, Lower Silesia, Wielkopolska, Silesia, Malopolska and Lubuskie Regions. Determinations were made by high resolution gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS). Preliminary results indicate the higher level of dioxins and dl-PCBs in the roe deer's muscles than in the muscles of wild boar. Deer accumulate about 50% more congeners and the level in the muscle of both game species are higher than those found in the muscles of domestic animals. Animals from industrial regions collect in the tissues 60-70% more PCDD, PCDF and dl-PCBs than from agricultural regions. The research was performed in the framework of the National Research and Development Centre no 12-0127-10/2010.

Keywords: dioxins, PCBs, HRMS, wild boar, roe deer, free-living animals