# STRESZCZENIE

Dioksyny i furany (PCDD/PCDF) oraz polichlorowane bifenyle (PCB) stanowią grupę niepożądanych substancji chemicznych w paszach, zaliczanych do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Związki te, choć występują w niskich stężeniach są wysoce toksyczne i podlegają bioakumulacji w poszczególnych ogniwach łańcucha żywnościowego. W rezultacie do organizmu konsumenta docierają głównie drogą pokarmową, przy czym dominującym źródłem jest żywność pochodzenia zwierzęcego (około 80%). Natomiast u zwierząt głównym źródłem narażenia pokarmowego na dioksyny, furany i PCB są pasze, którymi są skarmiane zwierzęta gospodarskie. Dlatego też pasze, w tym materiały paszowe, zawierające dioksyny, furany i PCB są głównie odpowiedzialne za obecność tych zanieczyszczeń w surowcach i produktach żywieniowych pochodzenia zwierzęcego.

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie szeroko zakrojonych badań i uzyskanie danych w zakresie poziomów zanieczyszczenia dioksynami oraz PCB dostępnych na rynku krajowym pasz, w tym materiałów paszowych, oraz dokonanie wielokierunkowej analizy ryzyka. W ten sposób zostały również stworzone podstawy do kompleksowej oceny polegającej na określeniu m.in.: poziomów tła, trendów czasowych, charakterystyki profili, częstości występowania stężeń ponadnormatywnych, częstości występowania poszczególnych kongenerów. Oszacowano narażenie zwierząt gospodarskich na dioksyny na podstawie matematycznego modelu transferu dioksyn i furanów z pasz do zwierząt, co umożliwiło przeprowadzenie oceny zagrożenia i ryzyka dla konsumentów. W badaniach 503 materiałów paszowych pod kątem 35 kongenerów dioksyn, furanów i PCB zastosowano metodę opartą na technice rozcieńczeń izotopowych (IDMS) z separacją analitów wysokorozdzielczą chromatografią gazową sprzężoną z wysoko rozdzielczą spektrometrią mas (HRGC-HRMS). Metoda ta, jako jedyna pozwala na tzw. analizę tła, dostarcza pełnych informacji o poziomie stężeń występujących kongenerów.

Przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie informacji o poziomach dioksyn i związków pokrewnych w paszach. W ich wyniku stwierdzono, że średnia zawartość sumy PCDD/PCDF ±SD oraz sumy dl-PCB ±SD wyrażona w ng WHO-TEQ/ kg paszy o zawartości wody 12% wynosiła odpowiednio: w materiałach roślinnych 0,26±0,83 oraz 0,03±0,04; w olejach roślinnych 0,19±0,30 oraz 0,11±0,17; w materiałach pochodzenia mineralnego 0,38±0,93 oraz 0,02±0,01; w olejach rybnych 2,04±2,44 oraz 3,11±2,30; w mączkach rybnych 0,52±0,37 oraz 0,64±0,45; w tłuszczach pochodzenia zwierzęcego 0,32±0,34 oraz 0,68±1,63; w pozostałych produktach zwierząt lądowych 0,05±0,01 oraz 0,03±0,02; w mieszankach paszowych 0,07±0,05 oraz 0,04±0,09; w karmach dla zwierząt domowych i ryb 0,20±0,23 oraz 0,44±0,76. Średnia zawartość sumy ndl-PCB ±SD wyrażona w µg/kg paszy o zawartości wody 12% wynosiła w materiałach roślinnych 0,06±0,08, w olejach roślinnych 0,17±2,60, w materiałach pochodzenia mineralnego 0,04±0,01, w olejach rybnych 32,82±16,05, w mączkach rybnych 5,86±3,38, w tłuszczach pochodzenia zwierzęcego 5,85±20,78, w pozostałych produktach zwierząt lądowych 0,20±0,30, w mieszankach paszowych 0,50±1,71, w karmach dla zwierząt domowych i ryb 5,02±8,67. Najbardziej zanieczyszczone były oleje rybne, mączki rybne oraz tłuszcze pochodzenie zwierzęcego. Stwierdzono, że poziomy dioksyn i PCB (średnie, mediany oraz średnie dla „poziomów tła”) w materiałach paszowych pochodzenia zwierzęcego są wyższe niż w materiałach paszowych pochodzenia roślinnego. Mieszanki paszowe dedykowane konkretnym zwierzętom gospodarskim (bydło, świnia, drób) zawierały dioksyny i PCB poniżej LOQ metody analitycznej. Dlatego też nie można było określić relacji pomiędzy uśrednionymi profilami dioksyn i PCB w mieszankach paszowych przeznaczonych dla określonych grup zwierząt, a profilami w tkankach tych zwierząt. W okresie badawczym (2013-2018), dla trzech najbardziej licznych wśród analizowanych kategorii pasz (materiały roślinne, mączki rybne oraz mieszanki paszowe), wykazano występowanie trendu malejącego odnośnie PCDD/PCDF dla materiałów roślinnych. Stwierdzono również powolny trend malejący dla PCCD/PCDF, dl-PCB, ndl-PCB na podstawie analizy regresji dla wartości mediany w przypadku mieszanek paszowych. Dla kategorii mączek rybnych nie stwierdzono zmiany stężeń dioksyn i PCB w badanym okresie.

Profile kongenerów w obrębie badanych kategorii materiałów paszowych w przypadku PCDD/PCDF oraz ndl-PCB wykazywały zróżnicowanie, natomiast dla dl-PCB miały jeden charakterystyczny profil kongenerów. Analizując profile kongenerów PCDD/PCDF wyrażone w WHO-TEQ (uwzgledniających wkład w toksyczność dla poszczególnych kongenerów) dla materiałów paszowych stwierdzono, że można wyodrębnić trzy charakterystyczne typy profili dla: materiałów pochodzenia roślinnego, zwierzęcego oraz mineralnego.

Przekroczenia w zakresie dopuszczalnych poziomów sumy PCDD/PCDF, PCDD/PCDF/dl-PCB i ndl-PCB (277/2012/UE) stwierdzono w 19 (4%) próbkach pasz na 503 ogółem przebadanych. Spośród próbek niezgodnych, największą grupę stanowiły materiały paszowe pochodzenia roślinnego (47%), a następnie w malejącej kolejności: oleje roślinne i tłuszcze pochodzenia zwierzęcego (16%), materiały pochodzenia mineralnego (11%) oraz oleje rybne i mączki rybne (5%). Przekroczenia dopuszczalnych limitów dioksyn w kategorii materiałów paszowych pochodzenia roślinnego spowodowane były wyłącznie przez materiały suszone (wysłodki, susz z lucerny, susz z jabłek). Spomiędzy trzech ustalonych prawem unijnym dopuszczalnych poziomów (PCDD/PCDF, PCDD/PCDF/dl-PCB i ndl-PCB), limit dla sumy PCDD/PCDF był najczęściej przekraczany, aż w 16 z 19 wszystkich wykrytych przekroczeń ML co stanowi 84% przypadków. Ponadto dla 7 (1%) próbek odnotowano stężenia badanych substancji przekraczające, zgodnie z rozporządzeniem 277/2012/UE, progi podejmowania działań (AL).

W niniejszej pracy oszacowano narażenie zwierząt gospodarskich na dioksyny na podstawie matematycznego modelu transferu dioksyn i furanów z pasz do zwierząt (*www.feedfoodtransfer.nl*). Wybrano trzy gatunki zwierząt (kura nioska, bydło mleczne, świnia rzeźna), dla których dobrano zgodnie z zaleceniami żywieniowymi oznaczone w tej pracy materiały paszowe przekraczające ML. Na podstawie przeprowadzonej symulacji transferu dioksyn z zanieczyszczonych pasz do tkanek zwierząt obliczone zostały stężenia PCDD/PCDF w jajach kurzych, mleku krowim oraz mięsie wieprzowym. Umożliwiło to przeprowadzenie oceny zagrożenia i ryzyka dla konsumentów żywności pochodzenia zwierzęcego. Ocenę ryzyka dokonano porównując poziom narażenia konsumenta w wyniku tygodniowego spożycia zgodnie z zaleceniami żywności (jaja, mleko, mięso) z dawką tolerowanego tygodniowego pobrania (TWI), która wynosi 2 pg WHO-TEQ kg m.c. na tydzień. Dla statystycznej osoby dorosłej spożycie skażonego mleka powodowałoby blisko 4-krotne przekroczenie TWI, w przypadku dzieci byłoby to aż 16-krotne przekroczenie TWI. Spożycie najbardziej skażonych jaj kurzych oraz wieprzowiny powodowałoby narażenie dla osoby dorosłej na poziomie odpowiednio 95% i 82% dawki TWI, natomiast dla dzieci narażenie na poziomie odpowiednio 149% i 144% dawki TWI. W modelowej symulacji transferu nie zostały uwzględnione dl-PCB, mimo to stwierdzono znaczące przekroczenia TWI.

Realizacja założonych celów badawczych w niniejszej dysertacji umożliwiła kompleksową ocenę występowania dioksyn i PCB w różnych kategoriach pasz. Badania, które przeprowadzono wpisują się w realizację celów strategicznych UE w zakresie dioksyn i związków pokrewnych, której głównym zadaniem jest redukcja narażenia populacji europejskiej na toksyczne działanie dioksyn.