

SZCZEPAN MIKOŁAJCZYK, MAŁGORZATA WARENIK-BANY,
MAREK PAJUREK

DIOKSYNY, FURANY I PCB W IMPORTOWANYCH RYBACH MORSKICH – NARAŻENIE KONSUMENTÓW

Streszczenie

Wprowadzenie. Normy żywieniowe zalecają spożywanie ryb co najmniej dwa razy w tygodniu ze względu na zawarte w nich cenne składniki odżywcze. Najważniejszymi z nich są długołańcuchowe, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, makro- i mikroelementy, witaminy rozpuszczalne w tłuszczach (głównie D3), aminokwasy i łatwo przyswajalne białko. Niestety ryby przebywające w zanieczyszczonym środowisku mogą gromadzić toksyczne związki, do których należą polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i polichlorowane bifenyle (PCB). Celem badań było określenie aktualnego stanu zanieczyszczenia toksycznymi związkami PCDD, PCDF, PCB, importowanych do Polski ryb morskich oraz ocena ryzyka dla konsumentów z uwzględnieniem tolerowanej tygodniowej dawki (TWI) 2 pg WHO-TEQ/kg masy ciała (m.c.). Badaniom poddano 6 gatunków ryb dalekomorskich: turbot, makrela, łosoś atlantycki, tuńczyk, mintaj i morszczuk. W badaniach wykorzystano technikę spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego (IDMS) z wysokorozdzielczą chromatografią gazową sprzężoną z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC-HRMS).

Wyniki i wnioski. Najwyższe stężenia dla sumy PCDD/F i dioksynopodobnych PCB (dl-PCB) oznaczano w mięśniach turbota 1,25 pg WHO-TEQ/g świeżej masy (ś.m.), a najniższe odpowiednio w mięśniach mintaja, morszczuka i tuńczyka 0,02, 0,03, 0,04 pg WHO-TEQ/g ś.m. Mimo że badane ryby zawierały niskie w stosunku do dopuszczalnych limitów stężenia PCDD/F/PCB, spożycie rekomendowanych dwóch porcji najbardziej zanieczyszczonych gatunków powoduje nawet sześciokrotne w przypadku dzieci i dwukrotne dla dorosłych przekroczenia dawki TWI. Importowane turboty, łososie i makrele stanowią znaczące źródło dioksyn i PCB dla konsumentów ryb.

Słowa kluczowe: dioksyny, furany, PCB, ryby, ocena ryzyka

Wprowadzenie

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i polichlorowane bifenyle (PCB) są związkami zaliczanymi do szerokiej grupy

*Dr inż. S. Mikołajczyk, ORCID: 0000-0003-0185-174X; dr M. Warenik-Bany, ORCID: 0000-0002-3839-6464; dr inż. M. Pajurek, ORCID: 0000-0002-8222-7983, Zakład Radiologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, Krajowe Laboratorium Referencyjne w Zakresie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych, ul. Partyzantów 57, 24-100, Puławy.
Kontakt: e-mail: szczepan.mikolajczyk@piwet.pulawy.pl*

zanieczyszczeń uwalnianych w ostatnich dziesięcioleciach do środowiska w wyniku działalności człowieka – tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Ich wspólnymi cechami są: trwałość w środowisku, szerokie rozpowszechnienie zarówno w ekosystemach wodnych jak i lądowych, zdolność do biokumulacji w tkance tłuszczowej organizmów żywych oraz wywoływanie efektów toksycznych u zwierząt i ludzi [29].

PCDD i PCDF są uwalniane są do środowiska głównie jako produkty uboczne procesów spalania oraz różnych procesów produkcyjnych (wybielanie papieru, produkcja pestycydów, herbicydów, fungicydów, w hutach żelaza, cementowniach) [4, 15, 20]. Naturalnym źródłem tych związków są pożary lasów i wybuchy wulkanów [10].

PCB produkowane były od 1929 roku do późnych lat osiemdziesiątych XX wieku i stosowane w wymiennikach ciepła, jako płyny hydrauliczne, smary, plastyfikatory w tworzywach sztucznych, wypełniacze farb i środki zmniejszające palność [26]. Produkcja w Polsce była znikoma w stosunku do innych krajów. Do Polski importowano jednak preparaty produkowane w Związku Radzieckim (Sovol), Czechosłowacji (Delor), Niemczech (Clophen), Włoszech (Penoclor), Francji (Pyralen), USA (Aloclor). Prawie połowa całej produkcji miała miejsce w Stanach Zjednoczonych.

Transport powietrzny uważany jest za główną drogę rozprzestrzeniania dioksyn i PCB. Opad atmosferyczny powoduje ich depozycję na powierzchni gleby lub bezpośrednio do zbiorników wodnych [16, 2]. W akwenach, ze względu na hydrofobową naturę, PCDD, PCDF, PCB, wiążą się z cząstkami stałymi zawieszonymi w wodzie, a następnie podlegają sedymentacji do osadów dennych stając się źródłem tych toksycznych substancji dla organizmów wodnych, w tym ryb oraz ich konsumentów [2, 23, 27].

Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem (IARC) w roku 1997 zaliczyła 2,3,7,8-TCDD do pierwszej grupy związków o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla człowieka. W roku 2012 do tej grupy zakwalifikowano również 2,3,4,7,8-PeCDF oraz PCB 126 [18]. W roku 2016 IARC sklasyfikowała wszystkie kongenery dl-PCB, jako rakotwórcze [17]. Długotrwałe narażenie nawet na niewielkie stężenia tych zanieczyszczeń może zwiększać ryzyko wystąpienia negatywnych skutków zdrowotnych, takich jak zaburzenia układu hormonalnego, odpornościowego i rozrodczego, czy skutki neurobehawioralne, a efekty zdrowotne mogą być widoczne po wielu latach, a nawet w kolejnych pokoleniach [1, 9, 11, 12, 25].

W 2018 r. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), bazując na najnowszych danych, podjął decyzję o zmniejszeniu dotychczasowej tolerowanej tygodniowej dawki (TWI) do 2 pg WHO-TEQ/kg m.c. [11]. Biorąc pod uwagę nowo ustaloną dawkę TWI, celem naszych badań było określenie aktualnego stanu zanieczyszczenia eksportowanych do Polski ryb morskich toksycznymi związkami PCDD,

PCDF, PCB oraz ocena ryzyka dla konsumentów z uwzględnieniem nowo ustalonej dawki TWI.

Material i metody badań

Badaniom poddano mięśnie sześciu gatunków ryb dalekomorskich (Tab. 1). Pobieranie próbek ryb do badań odbywało się zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia Komisji 2017/644 ustanawiających metody pobierania próbek i metody analizy do celów urzędowej kontroli dioksyn i dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB) w środkach spożywczych. Mięśnie ryb pobierano ze środkowej części ryb, czyli w okolicy środka ciężkości ulokowanego przy płetwie grzbietowej.

Próbki były pobierane przez uprawnionych pracowników Inspekcji Weterynaryjnej. Po pobraniu próbki pakowano do toreb pilipropylenowych a następnie do zaplombowanych kopert i przechowywano w temperaturze $< 0^{\circ}\text{C}$.

Tabela 1. Badane gatunki ryb.
Table 1. Investigated fish species

Gatunek / Species	Miejsce pobrania / Sampling site	Liczba badanych próbek Number of tested samples
Turbot /Turbot	Morze Północne / North Sea	10
Makrela / Mackerel	Morze Północne, Ocean Atlantycki North Sea, Atlantic Ocean	17
Łosoś atlantycki / Atlantic salmon	Morze Północne / North Sea	17
Tuńczyk / Tuna	Ocean Indyjski / Indian Ocean	10
Mintaj / Pollock	Morze Północne / North Sea	12
Morszczuk / Hake	Ocean Atlantycki / Atlantic Ocean	19
Suma / Sum		85

Łowiska ryb dalekomorskich

Morze Północne, położone u wybrzeży ośmiu najbardziej rozwiniętych krajów Europy (Niemcy, Holandia, Belgia, Francja, Wielka Brytania, Dania, Szwecja i Norwegia), połączone jest z Morzem Bałtyckim cieśninami Kattegat, Sund, Wielki Bełt i Mały Bełt. Od północy łączy się z Morzem Norweskim i Oceanem Atlantyckim. Do Morza Północnego wpływają rzeki, które zostały w przeszłości zanieczyszczone dioksynami i PCB w wyniku działalności przemysłowej i pozaprzemysłowej. Najbardziej zanieczyszczone rzeki wpływające do Morza Północnego to Łaba wraz z jej dopływami i Ren [28, 32]. Prądy morskie umożliwiają wymianę wody z Morzem Norweskim i Oceanem Atlantyckim, co powoduje transfer zanieczyszczeń wraz z prądami morskimi.

Ocean Atlantycki jest drugim co do wielkości oceanem na Ziemi. Należy do najbardziej dziewiczych środowisk na świecie. Potencjalne źródła dioksyn i PCB to ich transport drogą powietrzną, wraz z wpływającymi do oceanu rzekami oraz wymianą wód pomiędzy innymi akwenami (Morze Północne, Morze Norweskie).

Ocean Indyjski to trzeci co do wielkości ocean na Ziemi. Potencjalne źródła dioksyn i PCB to, podobnie jak w przypadku Oceanu Atlantyckiego, transport drogą powietrzną, wraz z wpływającymi do oceanu rzekami oraz wymianą wód pomiędzy innymi akwenami wodnymi.

Analizowane związki

W niniejszej pracy oznaczono następujące związki:

- siedem kongenerów dioksyn:
 - 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyna (2,3,7,8-TCDD),
 - 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzo-p-dioksyna (1,2,3,7,8-PeCDD),
 - 1,2,3,4,7,8- heksachlorodibenzo-p-dioksyna (1,2,3,4,7,8-HxCDD),
 - 1,2,3,6,7,8- heksachlorodibenzo-p-dioksyna (1,2,3,6,7,8-HxCDD),
 - 1,2,3,7,8,9- heksachlorodibenzo-p-dioksyna (1,2,3,7,8,9-HxCDD),
 - 1,2,3,4,6,7,8- heptachlorodibenzo-p-dioksyna (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD),
 - octachlorodibenzo-p-dioksyna OCDD)
- dziesięć kongenerów furanów:
 - 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (2,3,7,8-TCDF),
 - 1,2,3,7,8-pentachlorodibenzofuran (1,2,3,7,8-PeCDF),
 - 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran (2,3,4,7,8-PeCDF),
 - 1,2,3,4,7,8-heksachlorodibenzofuran (1,2,3,4,7,8-HxCDF),
 - 1,2,3,6,7,8-heksachlorodibenzofuran (1,2,3,6,7,8-HxCDF),
 - 2,3,4,6,7,8-heksachlorodibenzofuran (2,3,4,6,7,8-HxCDF),
 - 1,2,3,7,8,9-heksachlorodibenzofuran (1,2,3,7,8,9-HxCDF),
 - 1,2,3,4,6,7,8-heptachlorodibenzofuran (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF),
 - 1,2,3,4,7,8,9-heptachlorodibenzofuran (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF),
 - oktachlorodibenzofuran OCDF),
- dwanaście kongenerów dl-PCB: PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169, PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 156, PCB 157, PCB 167, PCB 189;
- sześć kongenerów ndl-PCB: (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180).

Odczynniki i wzorce

Zastosowane odczynniki: n-heksan, toluen, cykloheksan, dichlorometan, izooktan, metanol, florisil zostały zakupione z LGC Standards (Niemcy), Carbopack C, celit 545 z Supelco (USA), żel krzemionkowy z Fluka (Niemcy), ziemia okrzemkowa

z Restek (USA), kwas siarkowy stężony 98%, siarczan sodowy, bezwodny z Merck (Niemcy), hel (czystość 99,9999%), azot (czystość 99,999) z Messer (Austria). Wzorce: 2,3,7,8-chloropodstawionych PCDD/F i PCB znakowanych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$ i natywne zakupiono w Cambridge Isotope Laboratory (USA).

Metoda analizy

W badaniach mięśni ryb zastosowano akredytowaną metodę spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego polegającą na dodawaniu na etapie ekstrakcji wzorców wewnętrznych (2,3,7,8-chloropodstawionych PCDD/F i PCB) znakowanych izotopem węgla $^{13}\text{C}_{12}$. Podobne właściwości chemiczne i fizyczne wzorców znakowanych $^{13}\text{C}_{12}$ i natywnych PCDD/F i PCB powodują, że zachowują się jednakowo w etapach ekstrakcji i oczyszczania próbek. Metoda została oparta na metodach referencyjnych US EPA 1613 i US EPA 1668 [33, 34].

Ujednorodnione próbki mięśni liofilizowano, a następnie odwodnioną próbkę (10 g) mieszano z ziemią okrzemkową w stosunku 4:1 (w/w) i przenoszono do celi ekstrakcyjnej. W celu kwantyfikacji i określenia strat na poszczególnych etapach do próbek przed ekstrakcją dodawano wzorce zawierające 17 kongenerów $^{13}\text{C}_{12}$ PCDD/F, 12 kongenerów dl-PCB i 6 kongenerów niedioksynopodobnych PCB (ndl-PCB). Następnie próbki poddawano ekstrakcji z wykorzystaniem wysokociśnieniowego ekstraktora z zastosowaniem mieszaniny ekstrakcyjnej dichlorometan/heksan (50/50, v/v).

W kolejnym etapie próbki poddano oczyszczaniu w celu usunięcia składników matrycy, które mogą zakłócać analizę ilościową. Pierwszym etapem oczyszczania było utlenienie tłuszczów na kolumnie ze zmodyfikowanym żelazem krzemionkowym. W drugim etapie na kolumnie z Florisilem następował rozdział na dwie frakcje PCB i PCDD/F. Trzecim etapem było oczyszczanie frakcji na węglu aktywnym. Przed detekcją dodawano wzorce odzysku ($^{13}\text{C}_{12}$ PCB-111, $^{13}\text{C}_{12}$ 1,2,3,4-TCDD). Po odparowaniu w strumieniu azotu do 10 μL frakcję PCDD/F i 50 μL frakcję PCB poddawano analizie z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas HRGC-HRMS. Zastosowano chromatograf gazowy Ultra Trace GC, wyposażony w autosampler TriPlus i sprzężony ze spektrometrem mas DFS (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Limity oznaczalności wynosiły od 0,002 do 2,71 pg/g dla PCDD/F i DL-PCB i od 0,0004 do 0,022 ng/g dla NDL-PCB. Odzyski standardów wewnętrznych w badanych próbkach wahały się od 60 % do 120 %.

Zapewnienie i kontrola jakości badań

Dla zapewnienia jakości badań z każdą serią próbek analizowano próbkę ślepa oraz materiał referencyjny olej rybny T-0645 (FAPAS, York, Wielka Brytania). Czystość wszystkich odczynników i sorbentów były weryfikowane przed użyciem.

Wyrażanie wyników badań

W celu określenia narażenia ludzi na PCDD, PCDF i dl-PCB wprowadzono koncepcję równoważników toksyczności (TEQ), które umożliwiają łączną ocenę toksyczności próbki, uwzględniając całą grupę związków. Współczynniki toksyczności (TEF) dla poszczególnych kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB odzwierciedlają siłę działania toksycznego w stosunku do najbardziej toksycznej 2,3,7,8-TCDD [35]. Całkowitą toksyczność tej grupy związków oblicza się, jako sumę stężeń 29 kongenerów pomnożonych przez ich TEF.

Wyniki przedstawiono w równoważniku toksyczności TEQ, które oblicza się za pomocą następującego równania:

$$TEQ = \sum_{i=1}^7 (PCDD_i \times TEF_i) + \sum_{j=1}^{10} (PCDF_j \times TEF_j) + \sum_{k=1}^{12} (PCB_k \times TEF_k)$$

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań zawartości PCDD/PCDF i PCB przedstawiono w tabeli 2, a ich wkład procentowy w ogólną toksyczność próbki na rycinie 1. W żadnej z badanych próbek ryb nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych limitów. Najwyższe średnie stężenia wśród badanych ryb oznaczono w mięśniach turbotu, jednak w stosunku do dopuszczalnego limitu stanowiły one zaledwie 19 % dla PCDD/F/dl-PCB oraz 7,0 % dla ndl-PCB. Pozostałe gatunki były mniej zanieczyszczone PCDD/F/dl-PCB, ale różnice nie były istotne statystycznie dla $p < 0,05$ (Test Kruskala-Wallisa $p = 0,386$).

Oznaczone zawartości dioksyn i dl-PCB w łososiach i makrelach atlantyckich były na poziomie $8 \div 12$ %, a dla ndl-PCB 0,6 % dopuszczalnych limitów. W najmniej zanieczyszczonych gatunkach (tuńczyk, mintaj, morszczuk) średnia zawartość dioksyn i dl-PCB była na poziomie $0,3 \div 0,6$ % dopuszczalnego limitu oraz $0,08 \div 0,28$ % dla ndl-PCB. W żadnej z badanych próbek ryb dalekomorskich nie wykryto wysoko chlorowanych furanów: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF i OCDF. Spośród kongenerów PCDD/F w mięśniach makreli, turbotów i łososi atlantyckich dominowały dwa furany 2,3,7,8-TCDF ($0,01 \div 0,76$ pg/g ś.m.) oraz 2,3,4,7,8-PeCDF ($0,003 \div 1,03$ pg/g ś.m.). W pozostałych gatunkach dominował kongener OCDD, ale jego stężenia były niskie, od 0,03 do 0,13 pg/g ś.m. Był on jedynym kongenerem spośród PCDD/F wykrytym w tuńczykach. U wszystkich badanych gatunków wykrywano wszystkie kongenery dl-PCB, a najwyższe stężenia oznaczono dla PCB 118 ($2,01 \div 1090,18$ pg/g ś.m.) oraz PCB 105 ($0,39 \div 416,24$ pg/g ś.m.). Wśród kongenerów ndl-PCB dominowały PCB 153 ($0,02 \div 3,65$ ng/g ś.m.) i PCB 138 ($0,01 \div 2,13$ ng/g ś.m.).

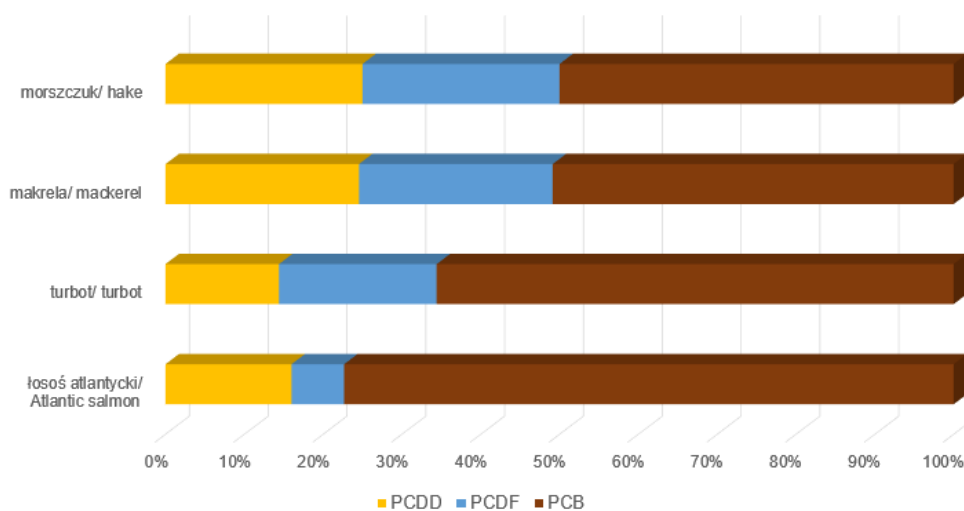
Tabela 2. Zawartość PCDD/F, dl-PCB i ndl-PCB ($\bar{x} \pm s.d$ oraz zakres) w mięśniach rybTable 2. PCDD/F, dl-PCB and ndl-PCB ($\bar{x} \pm s.d$ and range) content in fish muscles

Gatunek Species	% Tłuszczu Fat	pg WHO-TEQ/g ś. / pg WHO-TEQ/g f.w.					ng/g ś.m. ng/g f.w.
		PCDD	PCDF	PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F/ dl-PCB	ndl-PCB
Turbot Turbot	4,18 ± 2,25	0,18 ± 0,05 0,14 ÷ 0,21	0,25 ± 0,22 0,10 ÷ 0,41	0,43 ± 0,26 0,24 ÷ 0,62	0,82 ± 0,21 0,67 ÷ 0,97	1,25 ± 0,48 0,91 ÷ 1,59	5,57 ± 4,52 2,37 ÷ 8,77
Łosoś atlantycki Atlantic salmon	7,71 ± 5,17	0,12 ± 0,05 0,01 ÷ 0,14	0,05 ± 0,02 0,01 ÷ 0,06	0,18 ± 0,07 0,02 ÷ 0,21	0,58 ± 0,24 0,04 ÷ 0,67	0,75 ± 0,31 0,05 ÷ 0,87	0,48 ± 0,37 0,19 ÷ 1,22
Makrela Mackerel	7,15 ± 4,52	0,07 ± 0,05 0,3 ÷ 0,12	0,14 ± 0,08 0,06 ÷ 0,26	0,22 ± 0,08 0,09 ÷ 0,38	0,29 ± 0,21 0,08 ÷ 0,59	0,51 ± 0,29 0,18 ÷ 0,97	0,48 ± 0,26 0,17 ÷ 0,78
Tuńczyk Tuna	0,21 ± 0,20	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,01	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,01	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,01	0,03 ± 0,02 0,02 ÷ 0,04	0,04 ± 0,02 0,03 ÷ 0,06	0,08 ± 0,03 0,06 ÷ 0,10
Mintaj Pollock	0,33 ± 0,15	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,01	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,01	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,02	0,01 ± 0,00 0,00 ÷ 0,01	0,02 ± 0,00 0,02 ÷ 0,03	0,06 ± 0,01 0,05 ÷ 0,08
Morszczuk Hake	0,80 ± 0,32	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,01	0,01 ± 0,00 0,01 ÷ 0,01	0,02 ± 0,00 0,01 ÷ 0,02	0,02 ± 0,02 0,00 ÷ 0,06	0,03 ± 0,02 0,02 ÷ 0,08	0,21 ± 0,19 0,05 ÷ 0,66
Dopuszczalne limity 2023/915/UE / Acceptable limits 2023/915/EU/		-	-	3,5	-	6,5	75

Wyższe od oznaczonych w ramach niniejszej pracy poziomy dioksyn i PCB stwierdzono u łososi atlantyckich złowionych u wybrzeży Norwegii. Średnie stężenie wynosiło 0,99 pg WHO-TEQ/g ś.m. Kilkunastokrotnie wyższe poziomy zaś oznaczono w przypadku ndl-PCB (6,6 ng/g ś.m) [22]. Porównując poziomy toksyn w łososiach atlantyckich, wykazano średnio dwukrotnie wyższe wartości w stosunku do łososi hodowlanych [22]. Badania z lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku wykazywały, że łososie z Oceanu Atlantyckiego były od 2 do 6 razy mniej zanieczyszczone od bałtyckich [8].

Średni wkład kongenerów PCDD, PCDF i dl-PCB w sumaryczną toksyczność próbki (wyrażonej w WHO-TEQ) w mięśniach ryb dalekomorskich przedstawiono dla czterech gatunków ryb (morszczuk, turbot, makrela i łosoś atlantycki) (Ryc. 1). Ponieważ u tuńczyków i mintajów wykryto tylko najmniej toksyczny kongener z grupy dioksyn (OCDD), nie przedstawiono wkładu w toksyczność dla tych dwóch gatunków ryb. Dominujący wkład w toksyczność wykazywały kongenery dl-PCB (od 50 %

w mięśniach morszczuków do 77 % w łososiach atlantyckich), podobnie jak w rybach bałtyckich [24]. Wkład furanów w ogólną toksyczność był większy niż dioksyn, za wyjątkiem łososia, w którego mięśniach dominowały dioksyny – 16 %, a furany stanowiły 7 % ogólnej toksyczności próbki. U pozostałych gatunków furany stanowiły od 20 % (turbot) do 25 % (morszczuk i makrela) ogólnej toksyczności. Wkład PCDD wynosił 14 ÷ 16 % u turbotów i łososi atlantyckich oraz 25 % u makreli i morszczuków.



Rys 1. Udział procentowy PCDD, PCDF i dl-PCB w ogólnej toksyczności
Fig. 1 Percentage share of PCDD, PCDF and dl-PCB in overall toxicity

Pobieranie dioksyn z konsumpcją ryb i charakterystyka ryzyka

W wyniku kryzysu belgijskiego, w którego trakcie nastąpiło zanieczyszczenie żywności niemal w całej Europie [36], Unia Europejska przyjęła strategię, w której postanowiła doprowadzić do zmniejszenia poziomów dioksyn i PCB w środowisku i żywności oraz ograniczyć narażenie konsumentów na te toksyny (COM (2001)593). Ustalony został poziom reprezentujący bezpieczną tygodniową dawkę dioksyn dla człowieka TWI (14 pg WHO-TEQ/kg m.c.) oraz dawkę tymczasowego tolerowanego miesięcznego pobrania (PTMI) (70 pg WHO-TEQ/kg m.c.). W roku 2018 EFSA, na podstawie wieloletnich badań, podjęła decyzję o zmniejszeniu dotychczasowej tolerowanej tygodniowej dawki (TWI) do 2 pg WHO-TEQ /kg m.c. [11].

Badania wykazują, że żywność jest głównym źródłem (> 90 %) dioksyn i PCB dla człowieka, a codzienne pobranie PCDD, PCDF, dl-PCB wynikające z konsumpcji ryb jest uzależnione od nawyków żywieniowych i poziomów zanieczyszczenia. Według

EFSA spożycie ryb powoduje pobranie na poziomie około $5,8 \div 26,3$ % dla niemowląt oraz do 56 % dla dorosłych i dzieci [11]. W nordyckich krajach bałtyckich może ono wynosić nawet ponad 80 % [6, 30]. Badania z innych krajów europejskich również pokazują, że ryby mają istotny wpływ na pobranie dioksyn [3, 7, 14].

Ocenę narażenia konsumentów wykonano, porównując do dawki TWI (2 pg WHO-TEQ/kg m.c) ilość pobranych PCDD/PCDF/dl-PCB wraz ze spożyciem ryb. Obliczenia wykonano dla osoby dorosłej o masie ciała 70 kg i dziecka o masie ciała 23,1 kg [13]. Założono jednorazową porcję ryby (100 g) przyjmowaną z częstotliwością dwa razy w tygodniu, zgodnie z zaleceniami żywieniowymi [19, 37]. Założono całkowitą absorpcję przyjętych wraz rybami PCDD/F i PCB. Obliczenia wykonano dla średniego stężenia w mięśniach badanych gatunków ryb oraz dla stężenia na poziomie 97,5 percentyla (P97,5) (Tab. 3).

Tabela 3. Narażenie konsumentów ryb wyrażone jako % TWI

Table 3. Exposure of fish consumers expressed as % TWI

Gatunek Ryby / Fish species	Poziom / Level	Stężenie PCDD/F/ dl-PCB pg WHO-TEQ /g ś.m. PCDD/F/ dl-PCB concentration pg WHO-TEQ /g f.w.	Dorosły / Adult % TWI	Dziecko / Child % TWI
Turbot Turbot	średnia / mean P97,5	1,25 1,45	179 207	549 628
Łosoś atlantycki Atlantic salmon	średnia / mean P97,5	0,75 0,82	107 117	325 355
Makreła Mackerel	średnia / mean P97,5	0,51 0,57	73 81	221 247
Tuńczyk Tuna	średnia /mean P97,5	0,04 0,05	6 7	17 22
Mintaj Pollock	średnia/ mean P97,5	0,02 0,02	3 3	9 9
Morszczuk Hake	średnia / mean P97,5	0,03 0,06	4 9	13 26

Mimo że badane ryby zawierały niskie w stosunku do dopuszczalnych limitów stężenia PCDD/F/PCB, spożycie rekomendowanych dwóch porcji niektórych badanych gatunków powoduje przekroczenie TWI (Tab.3). Najwyższe przekroczenia odnotowano dla turkota, ponad sześciokrotne w przypadku dzieci i dwukrotne dla dorosłych. Konsumpcja tuńczyka, mintaja i morszczuka nie powodowała znaczącego pobrania PCDD/F/PCB: < 22 % TWI dla dziecka i < 7% TWI dla dorosłego.

Biorąc pod uwagę, że dioksyiny pobierane są przez człowieka również wraz z innymi produktami, które mogą zawierać dioksyiny i PCB, powyższe dane wskazują, że konsumpcja niektórych badanych ryb jest istotnym źródłem narażenia konsumentów na te toksyczne związki. Niektóre badania dowodzą, że pomimo znacznie wyższego narażenia rybaków w stosunku do generalnej populacji, wskaźnik śmiertelności w tej grupie jest niższy, co wskazuje na przewagę korzyści zdrowotnych płynących z jedzenia bałtyckich ryb nad potencjalnym zagrożeniem toksykologicznym [31]. W wielu krajach zostały ustalone zalecenia dotyczące konsumpcji ryb. W Polsce zalecenia z roku 2017 wskazują na możliwość spożycia większości ryb w ilościach przekraczających 1 kg tygodniowo. Wyjątkiem jest między innymi łosoś bałtycki (100 g) [19]. Według zalecenia wrażliwe grupy konsumentów (kobiety planujące ciążę, kobiety ciężarne, karmiące oraz małe dzieci) nie powinny spożywać tuńczyków, węgorzy amerykańskich, wędzonych łososi bałtyckich, śledzi i szprotów. Nasze badania wskazują na również turkota czy łosio atlantyckiego jako znaczące źródło dioksyn i PCB.

Aby ograniczyć narażenie konsumentów ryb, zalecane jest odpowiednie przygotowanie ryb, odcinanie tłustych części lub gotowanie, a następnie usuwanie skóry, co może prowadzić do zmniejszenia zawartości TZO [5].

Wnioski

1. Niektóre z badanych gatunków (turkota, łosio i makrele) stanowią znaczące źródło dioksyn i PCB dla konsumentów ryb, a ich konsumpcja powoduje przekroczenie tolerowanej tygodniowej dawki.
2. Najwyższe stężenia dla sumy PCDD/F i dioksynopodobnych PCB (dl-PCB) oznaczano w mięśniach turkota, a najniższe odpowiednio w mięśniach mintaja, morszczuka i tuńczyka.
3. Mimo że badane ryby zawierały niskie w stosunku do dopuszczalnych limitów stężenia PCDD/F/PCB, spożycie rekomendowanych dwóch porcji najbardziej zanieczyszczonych gatunków powoduje nawet sześciokrotne w przypadku dzieci i dwukrotne dla dorosłych przekroczenia dawki TWI.

Literatura

- [1] Arisawa K., Takeda H., Mikasa H.: Background exposure to PCDDs/PCDFs/PCBs and its potential health effects: a review of epidemiologic studies. *J. Med. Investig.*, 2005, 52, 10-21.
- [2] Armitage J.M., McLachlan M.S., Wiberg K., Jonsson P.: A model assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran sources and fate in the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.*, 2009, 407, 3784-3792.
- [3] Arnich N., Tard A., Leblanc J.C., Bizec B., Le Narbonne J.F., Maximilien R.: Dietary intake of non-dioxin-like PCBs (NDL-PCBs) in France, impact of maximum levels in some foodstuffs. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 2009, 54, 287-293.

- [4] Ba T., Zheng M., Zhang B., Li, W., Xiao K., Zhang L.: Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China. *Chemosphere*, 2009 75, 1173-1178.
- [5] Bayen S., Barlow P., Lee H.K., Obbard J.P.: Effect of cooking on the loss of persistent organic pollutants from salmon. *J. Toxicol. Environ. Health.*, 2005, A68, 253-265.
- [6] Bilau M., Matthys C., Baeyens W., Bruckers L., Backer G. De Hond E., Den Keune H., Koppen G., Nelen V., Schoeters G., Van Larebeke N., Willems J.L., De Henauw S.: Dietary exposure to dioxin-like compounds in three age groups: Results from the Flemish environment and health study. *Chemosphere*, 2008, 70, 584-592.
- [7] Bocio A., Domingo J.L., Falcó G., Llobet J.M.: Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in fish and seafood from the Catalan (Spain) market: estimated human intake. *Environ. Int.*, 2007, 33, 170-175. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2006.09.005>
- [8] Burreau S., Zebühr Y., Broman D., Ishaq R.: Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic Ocean. *Sci. Total Environ.*, 2006, 366, 659-672.
- [9] Domingo J.L.: Health risks of human exposure to chemical contaminants through egg consumption: A review. *Food Res. Int.*, 2014, 56, 159-165.
- [10] Dyke P., Coleman P., James R.: Dioxins in ambient air, bonfire night 1994. *Chemosphere*, 1997, 34, 1191-1201.
- [11] EFSA: Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *EFSA J.*, 2018, 16.
- [12] EFSA: Scientific Opinion on the public health hazards to be covered by inspection of meat (bovine animals). *EFSA J.*, 2013, 11, 3266.
- [13] EFSA: Guidance on selected default values to be used by the EFSA Scientific Committee, Scientific Panels and Units in the absence of actual measured data. *EFSA J.*, 2012, 10.
- [14] Fattore E., Fanelli R., Turrini A., Di Domenico A.: Current dietary exposure to polychlorodibenzo-p-dioxins, polychlorodibenzofurans, and dioxin-like polychlorobiphenyls in Italy. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2006, 50, 915-921.
- [15] Gilpin R.K., Wagel D.J., Solch J.G.: Production, Distribution, and Fate of Polychlorinated Dibenzop-Dioxins, Dibenzofurans, and Related Organohalogenes in the Environment. *Dioxins Heal.*, 2005, 55-87.
- [16] Gouin T., Harner T., Daly G.L., Wania F., Mackay D., Jones K.C.: Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control. *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 151-166.
- [17] IARC: Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. risks to humans*, 2016, 107, 9-500.
- [18] IARC: Chemical agents and related occupations. *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.*, 2012, 100, 9-562.
- [19] Jarosz M., Rychlik E., Stoś K., Charzewska J.: *Normy żywienia dla populacji Polski*. 2017.
- [20] Kulkarni P.S., Crespo J.G., Afonso C.A.M.: Dioxins sources and current remediation technologies – A review. *Environ. Int.*, 2008, 34, 139-153.
- [21] Lohmann R., Jones K.C.: Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. *Sci. Total Environ.*, 1998, 219, 53-81.
- [22] Lundebye A.K., Lock E.J., Rasinger J.D., Nøstbakken O.J., Hannisdal R., Karlsbakk E., Wennevik V., Madhun A.S., Madsen L., Graff I.E., Ørnsrud R.: Lower levels of Persistent Organic Pollutants, metals and the marine omega 3-fatty acid DHA in farmed compared to wild Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Environ. Res.*, 2017, 155, 49-59.
- [23] Mikołajczyk S., Warenik-Bany M., Pajurek M.: Dioxins and PCBs in freshwater fish and sediments from Polish lakes, *Food Addit. Contam. B*, 2022, 15, 3, 159-167.

- [24] Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., Pajurek M.: PCDD/Fs and PCBs in Baltic fish – Recent data, risk for consumers. *Mar. Pollut. Bull.* 2021, 171, #112763.
- [25] Mocarelli P., Gerthoux P.M., Patterson D.G., Milani S., Limonta G., Bertona M., Signorini S., Tramacere P., Colombo L., Crespi C., Brambilla P., Sarto C., Carreri V., Sampson E.J., Turner W.E., Needham L.L.: Dioxin Exposure, from Infancy through Puberty, Produces Endocrine Disruption and Affects Human Semen Quality. *Environ. Health Perspect.*, 2008, 116, 70-77.
- [26] Schecter A., Birnbaum L., Ryan J.J., Constable J.D.: Dioxins: An overview. *Environ. Res.*, 2006, 101, 419-428.
- [27] Sobek A., Gustafsson Ö.: Deep water masses and sediments are main compartments for polychlorinated biphenyls in the Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 6719-6725.
- [28] Stachel B., Christoph E.H., Götz R., Herrmann T., Krüger F., Kühn T., Lay J., Löffler J., Pöpke O., Reincke H., Schröter-Kermani C., Schwartz R., Steeg E., Stehr D., Uhlig S., Umlauf G.: Dioxins and dioxin-like PCBs in different fish from the river Elbe and its tributaries, Germany. *J. Hazard. Mater.*, 2007, 148, 199-209.
- [29] Stockholm Convention: The POPs, 2001, [WWW Document]. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx> (accessed 2.22.22).
- [30] Törnkvist A., Glynn A., Aune M., Darnerud P.O., Ankarberg E.H.: PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005 – Levels and dietary intake estimations. *Chemosphere*, 2011, 83, 193-199.
- [31] Turunen A.W., Verkasalo P.K., Kiviranta H., Pukkala E., Jula A., Männistö S., Räsänen R., Marniemi J., Vartiainen T.: Mortality in a cohort with high fish consumption. *Int. J. Epidemiol.*, 2008, 37, 1008-1017.
- [32] Umlauf G., Burkhard G., Umlauf G., Stachel B., Mariani G.: Dioxins and PCBs in solid matter from the River Elbe, its tributaries and the North Sea (longitudinal profile, 2008), 2011, Scientific and Technical Research series - ISSN 1018-5593 (print), p. 118
- [33] US EPA, 2010. Method 1668C Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS
- [34] US EPA, 1994. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS.
- [35] Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E.: The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.*, 2006, 93, 223-241.
- [36] Van Larebeke N., Hens L., Schepens P., Covaci A., Baeyens J., Everaert K., Bernheim J., Vlietinck R., Poorter G.: The Belgian PCB and Dioxin Incident of January-June 1999: Exposure Data and Potential Impact on Health. *Environ. Health Persp.* 2021, 109, 265-273.
- [37] WHO: Report of the joint FAO/WHO expert consultation on the risks and benefits of fish consumption, 2011, 25-29 January 2010, Rome, Italy [www Document]. URL <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44666> (accessed 7.20.23).

DIOXINS, FURANS AND PCBs IN IMPORTED MARINE FISH – CONSUMER EXPOSURE

S u m m a r y

Background. Dietary guidelines recommend that fish should be consumed at least twice a week due to valuable nutrients they contain, like long-chain, polyunsaturated fatty acids, macro- and microelements,

fat-soluble vitamins (mainly D3), amino acids and easily digestible protein. Apart from the benefits, fish consumption becomes a source of toxic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs). The aim of our research was to investigate the levels of PCDD, PCDF and PCB in marine fish imported to Poland and assess the risk for consumers, taking into account the tolerable weekly intake (TWI) of 2 pg WHO-TEQ/kg body weight (b.w.). Six fish species were investigated: turbot, mackerel, Atlantic salmon, tuna, pollock and hake. The method employed for the research was isotope dilution technique with high-resolution gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS).

Results and conclusions. The highest concentrations for the sum of PCDD/F/dl-PCB were determined in turbot muscles 1.25 pg WHO-TEQ/g of fresh weight (f.w.) and the lowest in pollock, hake and tuna muscles 0.02, 0.03, 0.04 pg WHO-TEQ/g f.w. respectively. Although the tested fish contained low PCDD/F/PCB concentrations compared to the permissible limits, the consumption of the recommended two portions of the most contaminated species resulted in TWI being exceeded even six times for children and two times for adults. Imported turbot, salmon and mackerel are significant sources of dioxins and PCBs for fish consumers.

Key words: dioxins, furans, PCBs, fish, risk assessment 