

AGATA WITCZAK

NON- I MONO-ORTO KONGENERY PCB W WYBRANYCH PRZETWORACH Z BEZKRĘGOWCÓW MORSKICH

Streszczenie

Celem pracy było oznaczenie *non-orto* (PCB nr 77, PCB nr 126, PCB nr 169) i *mono-orto* (PCB nr 114, PCB nr 156, PCB nr 157) kongenerów PCB w wybranych przetworach z bezkręgowców morskich oraz określenie ryzyka narażenia toksykologicznego konsumentów badanych produktów poprzez wyznaczenie toksyczności ekwiwalentnej TEQs. Kongenery PCBs oznaczono w 10 rodzajach konserw z bezkręgowców morskich, zakupionych w 2004 r. w sieci detalicznej w Szczecinie, stosując kapilarną chromatografię gazową w aparacie GC MSD (6890/5973).

We wszystkich przetworach wykryto analizowane kongenery PCB. Jedynie PCB 114 nie stwierdzono w „Ośmiornicach w oleju roślinnym” i „Krewetkach zimnowodnych w zalewie”. Spośród *non-orto* kongenerów PCB stwierdzono najwyższą koncentrację PCB 77 w mokrej masie przetworu „Krabę w sosie własnym” ($0,264 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.m.). W przypadku *mono-orto* PCB wykazano największą zawartość ($0,793 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.m.) PCB 114 w „Ostrygach podwędzanych w oleju”. TEQs kształtowały się w granicach od $0,0004 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.m. w „Małżach marynowanych” do $0,0065 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.m. w „Ośmiornicach w oleju roślinnym”.

Bezkręgowce morskie w postaci przetworzonej zawierają niewiele toksycznych kongenerów PCB i ze względu na toksykologiczne nie stanowią zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego konsumenta.

Słowa kluczowe: *non-orto* i *mono-orto* kongenery PCB, bezkręgowce morskie, raki, krewetki, małże, kalmary

Wprowadzenie

Ze względu na lipofilne właściwości polichlorowanych bifenyli, ich kumulację w tkankach zwierząt i człowieka oraz wywoływanie różnych efektów toksycznych, kontrolowanie zawartości tych związków w żywności jest obecnie koniecznością. W połowie lat 90. XX w. WHO podjęła decyzję o konieczności oznaczania planarnych PCBs w produktach spożywczych [8]. Ryby, oleje rybne, surowce oraz produkty pochodzenia morskiego zawierają więcej PCB aniżeli inne rodzaje żywności i uważane

są za główne źródło pobrania tych związków przez człowieka [2, 3, 10, 11]. Spośród bezkręgowców poławianych do celów żywnościowych, największe znaczenie ekonomiczne mają: kalmary, ośmiornice, małże, ślimaki, homary, raki, kraby oraz krewetki.

Bezkręgowce morskie, podobnie jak ryby, charakteryzują się wysokim współczynnikiem kumulacji polichlorowanych bifenyli. Z uwagi na to, że są one konsumowane głównie w postaci przetworzonej, istotny jest stopień skażenia tych przetworów związkami z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz możliwość oszacowania ryzyka zdrowotnego dla człowieka, związanego ze spożyciem tych produktów.

Ze względu na trudność określenia toksyczności złożonej matrycy środowiskowej, z początkiem lat 90. XX w. przyjęto koncepcję współczynnika toksyczności - TEF (z ang. Toxicity Equivalency Factor). Biorąc pod uwagę wartości współczynników TEF, do najsilniej toksycznych należą: PCB nr 126(3,3',4,4',5-PeCB), 169(3,3',4,4',5,5'-HeCB), 77(3,3',4,4'-TeCB), 114(2,3,4,4',5-PeCB), 156(2,3,3',4,4',5-HeCB), 157(2,3,3',4,4',5'-HeCB). Kongenery te cechują się aktywnością biochemiczną i toksykologiczną analogiczną do TCDD [1, 18, 21].

Całkowitą toksyczność badanej matrycy określa równoważnik toksyczności – TEQ:

$$TEQ = \sum ([cPCB_i] \times TEF_i)_n$$

TEQ – równoważnik toksyczności (ang. Toxic Equivalency) odniesiony do 2,3,7,8-TCDD,

[cPCB_i] – stężenie *i-tego* kongeneru PCB,

TEF_i – współczynnik toksyczności *i-tego* kongeneru PCB odniesiony do 2,3,7,8-TCDD,

Celem niniejszej pracy było oznaczenie najbardziej toksycznych *non-orto* (PCB nr 77, PCB nr 126, PCB nr 169) i *mono-orto* (PCB nr 114, PCB nr 156, PCB nr 157) kongenerów PCB w przetworach z bezkręgowców morskich oraz określenie ryzyka narażenia toksykologicznego konsumentów tych produktów poprzez wyznaczenie TEQs.

Material i metody badań

PCB oznaczano w konserwach i marynatach z bezkręgowców morskich (po 5 sztuk z 10 rodzajów produktów), zakupionych w okresie od października do grudnia 2004 r., w sklepach rybnych w Szczecinie (tab. 1). Z pięciu opakowań każdego produktu przygotowywano homogenat, z którego do analizy pobierano po trzy 25-30 g naważki, po czym liofilizowano je w aparacie typu LYOLAB 3000 w ciągu 36 godz. W celu identyfikacji związków część próbek wybranych losowo fortyfikowano znaną ilością każdego z sześciu kongenerów PCB. Do analizy użyto roztworu wzorcowego 6 kongenerów rozpuszczonych w izooktanie firmy Promochem GmbH (D-46485 WESEL, NE 0899). Ekstrakcję związków PCB z lipidami prowadzono w aparacie

T a b e l a 1

Charakterystyka badanego asortymentu przetworów z bezkręgowców morskich.
The characteristics of analysed assortment of products from marine invertebrates.

Lp.	Nazwa produktu Name of product	Producent Producer	Masa Weight [g]	Skład Composition
1	Kalmary w sosie amerykańskim Squid in American sauce	Vigilante, Hiszpania Vigilante, Spain	115	kalmary, pomidor, olej, cebulka, przyprawy; squids, tomatoes, oil, onion, spices
2	Ośmiornice w oleju roślinnym Octopus in vegetable oil	Garavilla, Hiszpania Garavilla, Spain	115	ośmiornice, olej roślinny, sól; octopuses, vegetable oil, salt
3	Kałamarnice nadziewane w oleju Stuffed squid in oil	Vigilante, Hiszpania Vigilante Spain	111	kalmary, olej, sól; squids, oil, salt
4	Małże podwędzane w oleju Smoked mussels in oil	Graal, Tajlandia Graal Thailand	85	małże podwędzane, olej, sól; smoked mussels, oil, salt
5	Małże marynowane Pickled mussels	Vigilante, Hiszpania Vigilante Spain	115	małże, olej, vinegar, przyprawy, sól; mussels, vinegar oil, spices, salt
6	Ostrygi podwędzane w oleju Smoked oysters in oil	Graal, Tajlandia Graal Thailand	85	ostrygi podwędzane, sól; smoked oysters, salt
7	Ogonki rakowe w zalewie Crayfish tails in brine	Polarica, Charzyno PL Polarica, Charzyno -PL	340	ogonki raków, woda, sól, regulator kwasowości: kwas cytrynowy, substancje konserwujące E211, E202; crayfish tails, water, salt, acidity regulator: citric acid, preservatives: E211, E202
8	Krewetki zimnowodne w zalewie Greenland shrimps in brine	AB Halofisk, Szwecja AB Halofisk Sweden	100	krewetki, cukier, woda, sól, kwas cytrynowy E330; shrimps, suger, water, salt, citric acid E330
9	Krewetki „Picnick” Picnick Shrimps	Laguna, Tajlandia Laguna Thailand	200	krewetki, woda, sól, regulator kwasowości: kwas cytrynowy; shrimps, water, salt, acidity regulator: citric acid
10	Kraby w sosie własnym Crabs natural	Laguna, Tajlandia Laguna Thailand	170	mięso z krabów, woda, sól, regulator kwasowości: kwas cytrynowy; crab meat, water, salt, acidity regulator: citric acid

Soxhleta (8 godz.) przy użyciu 150 ml mieszaniny *n*-heksanu z acetonem (3:1). Próbkę oczyszczano 7 ml 7% SO₃ w stężonym H₂SO₄. Po wymieszaniu i rozdzieleniu się warstw, górną warstwę *n*-heksanową, przemywano trzykrotnie wodą dejonizowaną,

osuszając na złożu bezwodnego siarczanu sodu. Próbkę ponownie zagęszczano w strumieniu ciekłego azotu do objętości 0,1 ml. Próbkę poddawano analizie metodą kapilarną chromatografii gazowej, w aparacie GC MSD (6890/5973) z kolumną CP SIL8 CB LOW BLEED (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Parametry pracy chromatografu: gaz nośny - hel, przepływ przez kolumnę - 1,2 ml/min, ciśnienie - 0,18 MPa (26 psi), program temperatury pieca kolumny - 140°C (0,5 min), wzrost o 10°C/min do 200°C (5 min), wzrost o 5°C/min do 280°C (10 min), wzrost o 30°C/min do 300°C. Wszystkie uzyskane ekstrakty poddano dwukrotnej analizie chromatograficznej. Przygotowanie próbek oraz postępowanie analityczne wykonano zgodnie z normami PN-EN 1528:1 ÷ 4: 2000. Dokładność analiz sprawdzano metodą dodatku wzorca wewnętrznego Pesticides Surrogate Spike Mix (Supelco), zawierającego dekalchlorobifenyl.

Wartości odzysku dekalchlorobifenylu w badanych próbkach mieściły się średnio w zakresie 60–88%.

Wyniki i dyskusja

Średnie zawartości *non-orto* (PCB 126, PCB 169, PCB 77) i *mono-orto* (PCB 114, PCB 156, PCB 157) kongenerów, odchylenia standardowe oraz obliczone wartości TEQs przedstawiono w tab. 2 i 3. Granica oznaczalności analizowanych związków wynosiła średnio 0,00015 µg·kg⁻¹ m.m.

Zawartość tłuszczu w badanych przetworach zależała od rodzaju zalewy zastosowanej do produktu i wahała się od 0,8% w produktach w sosie własnym do 16,8% w produktach w zalewie olejowej. Pomiedzy zawartościami analizowanych związków i lipidów stwierdzono bardzo słabe korelacje dodatnie ($p < 0,05$). Zawartość tłuszczu w tkankach wszystkich zwierząt użytych jako surowiec jest podobna i wynosi średnio 1–2% [20], a podwyższona zawartość tłuszczu w produktach z głowonogów i małży wynikała jedynie z zastosowania oleju roślinnego jako zalewy.

Zarówno w przypadku głowonogów i małży (tab. 2), jak i krabów, krewetek oraz ogonków rakowych (tab. 3), najmniejszą zawartość, spośród *non-orto* kongenerów, wykazał PCB 126 (0,001–0,061 ng·g⁻¹m.m.). Największe zawartości większości kongenerów oznaczono w „Kalmarach w sosie własnym” oraz w „Ośmiornicach w oleju roślinnym”. Może to wynikać z faktu, że kalmary i ośmiornice znajdują się na wyższym poziomie troficznym w środowisku morskim w stosunku do innych analizowanych bezkręgowców, co powoduje większą kumulację związków PCB w ich organizmach.

Tabela 2

Zawartość *non-* i *mono-ortho* kongenerów PCB w głowonogach i małżach oraz TEQs.
Contents of *non-* and *mono-ortho* PCB congeners in cephalopods and clams and TEQs.

Produkt Product	PCB 77	PCB 114	PCB 126	[$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$] / [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$]		PCB 156	PCB 157	PCB 169	TEQs
				[$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$] / [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$]	[$\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$] / [$\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$]				
Kalmary w sosie amerykańskim	0,008 ± 0,002*	0,081 ± 0,028	0,039 ± 0,002	0,048 ± 0,007	0,283 ± 0,068	0,046 ± 0,002	0,046 ± 0,002	0,0046 ± 0,0001	
Ośmiornice w oleju roślinnym	0,123 ± 0,000	NS / ND	0,061 ± 0,000	0,014 ± 0,000	0,058 ± 0,000	0,027 ± 0,000	0,027 ± 0,000	0,0065 ± 0,0000	
Kalamarnice nadziewane w oleju	0,156 ± 0,038	0,706 ± 0,096	0,001 ± 0,000	0,402 ± 0,075	0,340 ± 0,036	0,005 ± 0,002	0,005 ± 0,002	0,0009 ± 0,0001	
Małże podwędzane w oleju	0,008 ± 0,001	0,294 ± 0,031	0,006 ± 0,001	0,061 ± 0,028	0,054 ± 0,000	0,001 ± 0,000	0,001 ± 0,000	0,0008 ± 0,0001	
Małże marynowane	0,047 ± 0,004	0,006 ± 0,003	0,002 ± 0,000	0,231 ± 0,019	0,063 ± 0,031	0,001 ± 0,000	0,001 ± 0,000	0,0004 ± 0,0000	
Ostrygi podwędzane w oleju	0,150 ± 0,014	0,793 ± 0,218	0,001 ± 0,000	0,201 ± 0,075	0,123 ± 0,035	0,019 ± 0,002	0,019 ± 0,002	0,0008 ± 0,0002	
Zawartość lipidów Lipid contents [%]	[$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$] / [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$] / [$\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$] / [$\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$]								
Kalmary w sosie amerykańskim	0,057 ± 0,018	0,583 ± 0,214	0,283 ± 0,017	0,347 ± 0,040	2,034 ± 0,445	0,334 ± 0,007	0,334 ± 0,007	0,033 ± 0,0015	
Ośmiornice w oleju roślinnym	1,885 ± 0,000	NS / ND	0,942 ± 0,000	0,207 ± 0,000	0,888 ± 0,000	0,418 ± 0,000	0,418 ± 0,000	0,099 ± 0,0000	
Kalamarnice nadziewane w oleju	0,925 ± 0,213	4,206 ± 0,507	0,005 ± 0,002	2,390 ± 0,412	2,025 ± 0,183	0,032 ± 0,012	0,032 ± 0,012	0,005 ± 0,0005	
Małże podwędzane w oleju	0,055 ± 0,004	2,128 ± 0,564	0,040 ± 0,010	0,423 ± 0,131	0,386 ± 0,066	0,010 ± 0,002	0,010 ± 0,002	0,006 ± 0,0013	
Małże marynowane	0,388 ± 0,016	0,048 ± 0,027	0,019 ± 0,003	1,927 ± 0,254	0,520 ± 0,229	0,007 ± 0,001	0,007 ± 0,001	0,003 ± 0,0003	
Ostrygi podwędzane w oleju	1,001 ± 0,137	5,304 ± 1,677	0,004 ± 0,000	1,349 ± 0,556	0,819 ± 0,265	0,126 ± 0,016	0,126 ± 0,016	0,005 ± 0,0015	

Objaśnienia: / Explanatory notes:

* 0,008 ± 0,002 – średnia zawartość kongeneru ± odchylenie standardowe; NS – nie stwierdzono

* 0,008 ± 0,002 – congener mean content ± standard deviation; ND – not detected

Angielskie odpowiedniki nazw produktów zamieszczono w tab. 1. / English equivalent names as in table 1

Tabela 3

PCB w przetworach z krabów i krewetek oraz ich ekwiwalenty toksyczności (TEQ).
PCBs in food processed in crabs and shrimps and their toxic equivalents (TEQs).

Produkt Product	PCB 77	PCB 114	PCB 126	PCB 156	PCB 157	PCB 169	TEQs	
	[$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$] / [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$]						[$\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$] [$\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$]	
Ogonki rakowe w zalewie	0,256 ± 0,021	0,010 ± 0,001	0,002 ± 0,000	0,025 ± 0,002	0,146 ± 0,001	0,047 ± 0,007	0,0008 ± 0,0001	
Krewetki zimnowodne w zalewie	0,164 ± 0,034	NS ND	0,001 ± 0,000	0,089 ± 0,011	0,022 ± 0,002	0,050 ± 0,018	0,0007 ± 0,0002	
Krewetki „Picnick”	0,044 ± 0,002	0,022 ± 0,015	0,003 ± 0,000	0,032 ± 0,002	0,044 ± 0,009	0,122 ± 0,001	0,0016 ± 0,0001	
Kraby w sosie własnym	0,264 ± 0,021	0,013 ± 0,007	0,001 ± 0,000	0,128 ± 0,091	0,059 ± 0,008	0,045 ± 0,000	0,0006 ± 0,0001	
Produkt Product	Zawartość lipidów Lipid contents [%]	[$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$] / [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipids}$]						[$\mu\text{g TEQ kg}^{-1}$ lipidów] [$\mu\text{g TEQ kg}^{-1}$ lipids]
Ogonki rakowe w zalewie	1,38	0,717 ± 0,006	0,139 ± 0,035	1,806 ± 0,371	10,621 ± 1,33	3,429 ± 0,937	0,057 ± 0,0147	
Krewetki zimnowodne w zalewie	1,58	NS ND	0,079 ± 0,041	5,820 ± 1,968	1,431 ± 0,428	3,365 ± 1,886	0,046 ± 0,0246	
Krewetki „Picnick”	1,16	1,941 ± 1,372	0,269 ± 0,05	2,752 ± 0,302	3,826 ± 0,608	10,561 ± 0,504	0,137 ± 0,0106	
Kraby w sosie własnym	0,79	1,603 ± 0,752	0,119 ± 0,007	15,185 ± 10,737	7,466 ± 0,178	5,789 ± 0,567	0,081 ± 0,0006	

Objaśnienie: / Explanatory notes:

Angielskie odpowiedniki nazw produktów zamieszczone w tab. 1. / English equivalent names as in table 1

Istotnie wyższe ($p < 0,05$) zawartości PCB 77 ($0,15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.m.}$), PCB 114 ($0,793 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.m.}$) oraz PCB 157 ($0,123 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.m.}$) oznaczono w „Ostrygach podwędzanych w oleju”. Ostrygi pochodzą głównie ze stacjonarnych hodowli na płytkich wodach, usytuowanych często w rejonach uprzemysłowionych, u ujść rzek. Takie usytuowanie hodowli może powodować zanieczyszczenie wód oraz zwierząt w nich żyjących. Poza tym, zawartość związków PCB w surowcach morskich zależy, oprócz lokalnego stopnia skażenia środowiska, od wielu innych czynników, m. in. gatunku, długości życia, warunków rozmnażania, składu tkankowego, sposobu odżywiania czy zdolności metabolicznej organizmów.

Miao i wsp. [15] wykazali, że różnice w średnich stężeniach PCBs w rybach ($1340 - 46000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) i krabach ($387 - 4500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) z rejonów płn. Pacyfiku wynikają z większej zawartości tłuszczu w tkankach ryb aniżeli krabów. W badanych organizmach dominowały bifenyle o większej zawartości chloru. Khim i wsp. [12] oznaczyli zawartość PCB w omułku jadalnym (*Mytilus edulis*) z przybrzeżnych wód Korei. Stężenia PCB wahały się od $5,8$ do $99 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ świeżej masy. Jednocześnie nie stwierdzono dodatnich korelacji z zawartością tłuszczu czy rozmiarem organizmów. Podobnie Lee i wsp. [13] stwierdzili najwyższe stężenia PCB w omułku jadalnym (*Mytilus edulis*) z pld.- wsch. Bałtyku w porcie Kiel Innenfoerde ($487 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), najmniejsze zaś w rejonie plaży ($38 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), co świadczy o wpływie lokalnego zanieczyszczenia wód na zawartość tych związków. Biorąc pod uwagę różnice sezonowe w stężeniach PCB w omułkach bałtyckich i portugalskich ostrygach, obserwowano wzrost koncentracji jesienią i znaczny spadek latem [4, 5, 14]. Jednocześnie zmiany te pozytywnie korelowały z zawartością tłuszczu w badanych organizmach, co prawdopodobnie związane było z cyklem reprodukcyjnym, w tym przypadku z aktywnością składania ikry w okresie lata.

W ekosystemach wodnych szczególnie należy zwrócić uwagę na kumulację koplanarnych kongenerów PCB, z uwagi na ich dioksynopodobne właściwości. Wartości współczynnika podziału oktanol - woda sugerują, że mogą one akumulować się w organizmach wodnych w większej mierze niż homologi podstawione w pozycjach *orto* [22].

Oznaczone w niniejszej pracy stężenia toksycznych *non-orto* i *mono-orto* kongenerów polichlorowanych bifenyli kształtowały się na poziomie porównywalnym do uzyskanego przez Ciereszko i wsp. [7], którzy badali zawartość planarnych PCB w konserwach z tuńczyka. Natomiast w porównaniu z zawartością kongeneru PCB 153 ($13,78 \text{ ng}\cdot\text{g} \text{ s.m.}$) w „Kalmarach w sosie amerykańskim” [23] ilości toksycznych *non-* i *mono-orto* kongenerów oznaczone w niniejszej pracy są istotnie ($p < 0,05$) mniejsze.

Można również sądzić, że na zawartość analizowanych związków w badanych produktach miała wpływ obróbka technologiczna, jakiej został poddany surowiec przed umieszczeniem go w słoikach i puszkach. Badania potwierdzają, że przetwarzania

nie żywności w procesach kulinarnych i technologicznych zmniejsza z reguły zawartość PCB. Następuje wówczas ubytek części tłuszczu wraz z lipofilnymi związkami oraz ich współdestylacja z parą wodną [6, 9, 26]. Według Zabika i wsp. [25], wskutek zarówno gotowania w wodzie, jak i w parze, zawartość PCB w części jadalnej głowotułowia błękitnego kraba zmniejszyła się średnio o ponad 33%, a w przypadku odnoży średnio o 26%. Podobne ubytki PCB, na poziomie 30-35%, stwierdzono w filetach karpia smażonych na patelni i w głębokim tłuszczu [26]. Badania wykazały, że na zmiany zawartości PCB w tkance ryb może mieć również proces wędzenia, podczas którego ubytki w tkance różnych gatunków ryb sięgały 14-60% [19, 24, 27].

Metodą oceny narażenia konsumentów na związki z grupy PCB jest określenie równoważników toksyczności (TEQs). Najwyższe wartości TEQ stwierdzono w przypadku „Ośmiornic w oleju roślinnym” – $0,0065 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ś.m. (6,5 pg-TEQ/g ś.m.) oraz „Kalmarów w sosie amerykańskim” – $0,0046 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ś.m. (4,6 pg-TEQ/g ś.m.). Przekroczyły one nieznacznie dopuszczalną zawartość toksycznych PCB w surowcach pochodzenia morskiego, która wynosi 4 pg-TEQ/g ś.m. [17]. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, że jest to norma bardzo rygorystyczna oraz wielkość średniego rocznego spożycia surowców pochodzenia morskiego (łącznie ryby i bezkręgowce morskie) w 2000 r. w Polsce (6 kg/osobę) [16] oraz zakładając spożywanie jedynie produktu o najwyższej wartości TEQ (6,5 pg-TEQ/g ś.m.), codzienne pobranie PCBs wyniosłoby $1,43 \text{ pg-TEQ/kg}$ masy ciała/dzień. Wartość ta nie przekracza dopuszczalnego codziennego pobrania ($\text{TDI}_{\text{WHO/FAO}}$ – Tolerable Daily Intake), które wynosi 1–4 pg-TEQ/kg masy ciała/dzień [8]. Jednakże biorąc pod uwagę, że w spożyciu przetworów pochodzenia morskiego w Polsce przeważającą część stanowią ryby, natomiast udział bezkręgowców morskich jest niewielki, stopień narażenia konsumentów wynikający z ich spożycia jest marginalny.

Wnioski

1. W badanych przetworach, za wyjątkiem „Ośmiornic w oleju roślinnym” i „Krewetek zimnowodnych w zalewie”, w których nie wykryto PCB 114, stwierdzono obecność toksycznych kongenerów PCB.
2. W większości przetworów z bezkręgowców morskich najmniejsze stężenie wykazywał PCB 126.
3. „Ośmiornice w oleju roślinnym” i „Kalmary w sosie amerykańskim” charakteryzowały się najwyższymi wartościami TEQ.
4. Obliczone TEQ kształtowały się na dopuszczalnym i bezpiecznym pod względem toksykologicznym dla konsumentów poziomie.

Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.

Literatura

- [1] Ahlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Derks H.J.G.M., Feeley M., Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D.: Toxic Equivalency Factors for Dioxin-like PCBs. Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation. *Chemosphere*, 1994, **28**, 1049-1067.
- [2] Bayarri S., Baldassarri L.T., Iacorella N., Ferreira F., di Domenico A.: PCDDs, PCDFs, PCBs I DDE in edible marine species from the Adriatic Sea. *Chemosphere*, 2001, **43**, 601-610.
- [3] Bykowski P.J.: Jakość zdrowotna morskich surowców żywnościowych – najważniejsze problemy. *Mag. Przem. Ryb.* 1997, **2**, 14-19.
- [4] Castro O., Ferreira A.M., Vale C.: Organochlorine compounds in the Portuguese oyster: Importance of seasonal variations. *Mar. Pollut. Bull.*, 1990, **21(11)**, 545-547.
- [5] Castro O., Ferreira A.M., Vale C.: Seasonal fluctuations of organochlorines residues in the Portuguese oyster, *Crassostrea angulata*, from the Sado Estuary. *Bol. Inst. Nac. Invest. Pescas Port*, 1990, **15**, 23-29.
- [6] Ciereszko W., Witzak A.: Zmiany w zawartościach wybranych kongenerów PCB w mięsie karpia w wyniku obróbki cieplnej. *Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria*, 2003, **2 (1)**, 155-164.
- [7] Ciereszko W., Tomza A., Witzak: Zawartość wybranych kongenerów polichlorowanych bifenyle (PCB) w konserwach z tuńczyka. *Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria*, 2004, **3 (2)**, 57-64.
- [8] Codex Alimentarius Commission. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Codex Committee on Food Additives and Contaminants. XXXIII Sesja, Haga Holandia, 12-16.03.2001.
- [9] Falandysz J.: Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1999.
- [10] Falandysz J., Wyrzykowska B., Puzyn T., Strandberg L., Rappe C.: Polychlorinated biphenyls (PCBs) and their congener- specific accumulation in edible fish from the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. *Food Additives and Contaminants*, 2002, **19 (8)**, 779-795.
- [11] Johansen H.R., Alexander J., Rossland O.J., Planting S., Lovik M., Gaarder P.I., Gdynia W., Bjerve K.S., Becher G.: PCDDs, PCDFs, and PCBs in human blood in relation to consumption of crabs from a contaminated fjord area in Norway. *Environ. Health Perspect.*, 1996, **104 (7)**, 756-764.
- [12] Khim J.S., Villneuve D.L., Kannan K., Hu W.Y., Giesy J.P., Kang S.-G., Song K.-J., Koh C.-H.: Instrumental and bioanalytical measures of persistent organochlorines in blue mussel (*Mytilus Edulis*) from Korean coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2000, **39**, 360-368.
- [13] Lee K.M., Wassermann O.: The pattern of organochlorines in mussels *Mytilus edulis* L. from the south west Baltic Sea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1996, **31 (1)**, 68-76.
- [14] Lee K.M., Kruse H., Wassermann O.: Seasonal fluctuation of organochlorines in *Mytilus edulis* L. from the south-west Baltic Sea. *Chemosphere*, 1996, **32 (10)**, 1883-1895.
- [15] Miao X.S., Swenson C., Yanagihara, Li Q.X.: Polychlorinated biphenyls and metals in marine species from French Frigate Shoals, North Pacific Ocean. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2000, **38**, 464-471.
- [16] Rocznik Statystyczny Gospodarki Morskiej. GUS, Warszawa 2004.
- [17] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. U. (WE) L 364 z 19.12.2006r.*
- [18] Safe S.H.: Polychlorinated biphenyls: Environmental impact, biochemical and toxic responses and implication for risk assessment. *Crit. Rev. Toxicol.*, 1994, **24 (2)**, 87-149.
- [19] Salama A.A., Mohamed M.A.M., Duval B., Potter T.L., Levin R.E.: Polychlorinated biphenyls concentration in raw and cooked North Atlantic Bluefish (*Pomatomus saltatrix*) fillets. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 1359-1362.

- [20] Sikorski Z.E.: Ryby i bezkręgowce morskie. Charakterystyka morskich surowców żywnościowych, WNT, Warszawa 2004, s. 29-56.
- [21] Van den Berg M., Birnbaum L.: Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ. Health Perspect., 1998, **106** (12), 775-792.
- [22] Willman E.J., Manchester-Neesvig J.B., Agrell C., Armstrong D.E.: Influence of ortho-substitution homolog group on polychlorobiphenyl bioaccumulation factors and fugacity ratios in plankton and zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). Environ. Toxicol. Chem., 1999, **18** (7), 1380-1389.
- [23] Witczak A., Leszczyńska A.: Polychlorinated biphenyl (PCB) congener residues in „frutti di mare” (seafood) products. Acta Sci.Pol., Technol. Aliment., 2006, **5** (2), 117-126.
- [24] Witczak A., Ciereszko W.: The effect of smoking process on changes in the content of selected non-ortho and mono-ortho PCB congeners in mackerel slices. J. Agric.Food Chem., 2006, **54** (15), 5664-5671
- [25] Zabik M.E., Harte J.B., Zabik M.J., Dickmann G.: Effect of preparation and cooking on contaminant distribution in crustaceans: PCBs in blue crab. J. Agric. Food Chem., 1992, **40**, 1197-1203.
- [26] Zabik M.E., Zabik M.J., Booren Al. M., Nettles M., Song J.-H., Welch R., Humphrey H.: Pesticides and total polychlorinated biphenyls in chinook salmon and carp harvested from the Great Lakes: Effects of skin-on and skin-off processing and selected cooking methods. J. Agric. Food Chem., 1995, **43**, 993-100.
- [27] Zabik M.E., Booren A., Zabik M.J., Welch R., Humphrey H.: Pesticide residues, PCBs and PAHs in baked, charbroiled, salt boiled and smoked Great Lakes lake trout. Food Chem., 1996, **55** (3), 231-239.

NON- AND MONO-ORTHO PCB CONGENERS IN SELECTED TINNED MARINE INVERTEBRATES

Summary

The aim of the research was to determine concentrations of *non-ortho* (PCB nr 77, PCB nr 126, PCB nr 169) and *mono-ortho* (PCB nr 114, PCB nr 156, PCB nr 157) PCB congeners in selected food products from marine invertebrates. The data were used to assess toxicological risk of the products for consumers by determination of toxic equivalents TEQs. PCB congeners were found in 10 types of the tinned marine invertebrates which were purchased in 2004 from retail network in Szczecin. The capillary gas chromatography in a GC MSD apparatus (6890/5973) was used. Residues of analysed PCB congeners were detected in all examined products. Only PCB 114 was not found in „Octopuses in Plant Oil” and „Coldwater Shrimps in Marinade”. Of *non-ortho* PCB congeners, the highest concentration of PCB 77 was found in „Crabs in Natural Juices” ($0,264 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w.m.). Of *mono-ortho* PCBs, the highest concentration of PCB 114 was found in „Smoked Oysters in Oil” ($0,793 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w.m.). TEQs ranged from $0,0004 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w.m. in „Marinated Clams” to $0,0065 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w.m. in „Octopuses in Plant Oil”. Marine invertebrates are subjected to culinary treatment preceding consumption, so they are characterized by low concentrations of toxic PCB congeners. Considering toxicological aspects the food products from marine invertebrates are safe for consumers.

Key words: *non-ortho* and *mono-ortho* PCB congeners, marine invertebrates, crayfish, shrimps, clams, squids