

KATARZYNA GÓRALCZYK, KATARZYNA CZAJA, JAN K. LUDWICKI *

MONITORING BIOLOGICZNY I ŚRODOWISKOWY NARAŻENIA NA CHLOROWANE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL MONITORING OF EXPOSURE TO CHLORINATED AROMATIC HYDROCARBONS

Zakład Toksykologii Środowiskowej, Państwowy Zakład Higieny
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24
Kierownik: prof. dr hab. Jan K. Ludwicki

Prezentowano wyniki monitoringu środków spożywczych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, mleka kobiecego oraz produktów dla niemowląt i małych dzieci w zakresie chlorowanych węglowodorów aromatycznych prowadzonego przez Zakład Toksykologii Środowiskowej PZH we współpracy z laboratoriami stacji sanitarno-epidemiologicznych.

Chlorowane węglowodory aromatyczne charakteryzują się trwałością w środowisku i silnymi właściwościami lipofilnymi. Powoduje to, że kumulują się one w organizmach zwierząt wchodząc w sieć zależności pokarmowych. Zwierzęta stojące na wyższych poziomach piramidy troficznej gromadzą w tkankach większe ilości tych związków [4], co jest przyczyną różnic w skażeniu środków spożywczych w zależności od ich źródła pochodzenia [1, 5].

Głównym źródłem narażenia człowieka na te związki jest przede wszystkim żywność, szczególnie pochodzenia zwierzęcego, której udział w całkowitym ich pobraniu stanowi około 90% [6]. Grupą szczególnego ryzyka są niemowlęta i małe dzieci [2]. Wynika to z różnic jakościowych i ilościowych w zakresie diety dzieci i dorosłych. Znaczną rolę odgrywają również odmienne reakcje młodego organizmu na pobierane z żywnością związki chemiczne wskutek niecałkowicie ukształtowanych układów enzymatycznych, szczególnie w wątrobie.

Ze względu na toksyczne działanie polichlorowanych węglowodorów aromatycznych oraz powszechność ich występowania we wszystkich elementach środowiska, istnieje potrzeba ciągłego monitorowania poziomów tych związków w środkach spożywczych oraz produktach dla niemowląt i dzieci, w tym również w mleku kobiecym.

Mleko kobiece jest szczególnym, często jedynym rodzajem żywności spożywanej w okresie niemowlęcym. Śledzenie zatem poziomów tych związków w pokarmie kobiecym jest konieczne, ponieważ intensywnie rozwijający się organizm dziecka nie posiada całkowicie ukształtowanych mechanizmów detoksykacji, a oddziaływanie tych

* oraz pracownicy stacji sanitarno-epidemiologicznych

związków w okresie rozwoju głównych narządów może powodować odległe skutki w ich funkcjonowaniu [7, 8].

Zakład Toksykologii Środowiskowej Państwowego Zakładu Higieny od szeregu lat, we współpracy ze stacjami sanitarno-epidemiologicznymi, prowadzi monitoring żywności w zakresie zanieczyszczenia związkami chloroorganicznymi [10]. Badania te pozwalają określić narażenie ludności w Polsce na te związki oraz wskazać produkty spożywcze, w których związki te stwierdza się najczęściej i w największych stężeniach.

W ramach tej współpracy Zakład od 1992 roku prowadzi również monitoring biologiczny chlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku kobiecym [3]. Objęcie mleka kobiecego i środków spożywczych dla małych dzieci badaniami monitoringowymi stało się więc jednym z elementów oceny narażenia.

MATERIAŁ I METODY

W ramach monitoringu badano następujące związki chloroorganiczne: DDT i heksachloro-cykloheksan (HCH) oraz polichlorowane bifenyle (PCB) i heksachlorobenzen (HCB).

Badaniami objęto produkty spożywcze pochodzenia zwierzęcego (mleko i jego przetwory oraz jaja) i pochodzenia roślinnego (owoce, warzywa i olej jadalny). Próbkę środków spożywczych do badań pozostałości DDT, HCH, HCB i PCB pobierano na terenie 18 województw w kraju. Próbkę produktów dla niemowląt i małych dzieci (mleko w proszku, przetwory zbożowo-mleczne), a także próbki mleka kobiecego pobierano na terenie 7 województw (kaliskiego, katowickiego, kieleckiego, krakowskiego, krośnieńskiego, przemyskiego i warszawskiego).

Produkty dla dzieci pobierano do badań w ramach rutynowej kontroli wykonywanej przez stacje sanitarno-epidemiologiczne. Próbkę mleka kobiecego pochodziły z wojewódzkich szpitali ginekologiczno-położniczych, warszawskiego laktarium oraz od indywidualnych dawczyń. Analizy wykonywano w laboratoriach stacji sanitarno-epidemiologicznych oraz w Zakładzie Toksykologii Środowiskowej Państwowego Zakładu Higieny.

Identyfikację i oznaczanie ilościowe badanych związków wykonywano metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów (GLC-ECD), opublikowaną w Wydawnictwach Metodycznych PZH [11].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnie poziomy chlorowanych węglowodorów aromatycznych stwierdzane w różnych grupach środków spożywczych przedstawiono w tabeli I.

Najwyższe stężenia sumarycznego DDT, sumarycznego HCH, HCB oraz PCB stwierdzono w mleku i jego przetworach; wynosiły one odpowiednio 0,0350, 0,0400, 0,0160 i 0,0400 mg/kg produktu. Stosunkowo wysokie poziomy tych związków występowały także w jajach. Stwierdzane w warzywach wysokie stężenia sumarycznego DDT (0,0110 mg/kg) i sumarycznego HCH (0,0150 mg/kg) wynikały przypuszczalnie z zalegania tych związków w glebie. W owocach wszystkie badane związki stwierdzano stosunkowo rzadko i na ogół w stężeniach bliskich granicy oznaczalności metody.

Do oszacowania dziennego pobrania badanych związków z żywnością posłużono się danymi Głównego Urzędu Statystycznego dotyczącymi średniego dziennego spożycia poszczególnych grup środków spożywczych (tabela II) [13].

Analiza wyników uzyskanych w ramach monitoringu oraz przedstawionych w raporcie dla Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej [10] w połączeniu ze średnim spożyciem podstawowych grup produktów spożywczych (tabela II) umożliwiły określenie

Tabela I. Poziomy chlorowanych węglowodorów aromatycznych w poszczególnych grupach produktów spożywczych
Levels of organochlorine compounds in selected groups of foodstuffs

Produkt spożywczy	Średnie stężenia (mg/kg)			
	ΣDDT	ΣHCH	HCB	PCBs
Mleko i jego przetwory	0,0350 (0,04)	0,0400 (0,015)*	0,0160 (0,01)	0,0400 (brak)
Jaja	0,0160 (0,01)	0,0140 (0,013)*	n.b. (0,02)	0,0080 (brak)
Tłuszcze roślinne	0,0050 (0,05)	0,0050 (0,5)**	n.b. (brak)	n.b. (brak)
Owoce	0,0003 (0,05)	0,0003 (0,1)**	0,0001 (brak)	n.b. (brak)
Warzywa	0,0110 (0,05)	0,0150 (0,1)**	0,0002 (brak)	n.b. (brak)

n.b. – nie badano

W nawiasach podano obowiązujące najwyższe dopuszczalne pozostałości (NDP)

* – NDP dotyczy sumy izomerów α -, β - i γ -HCH

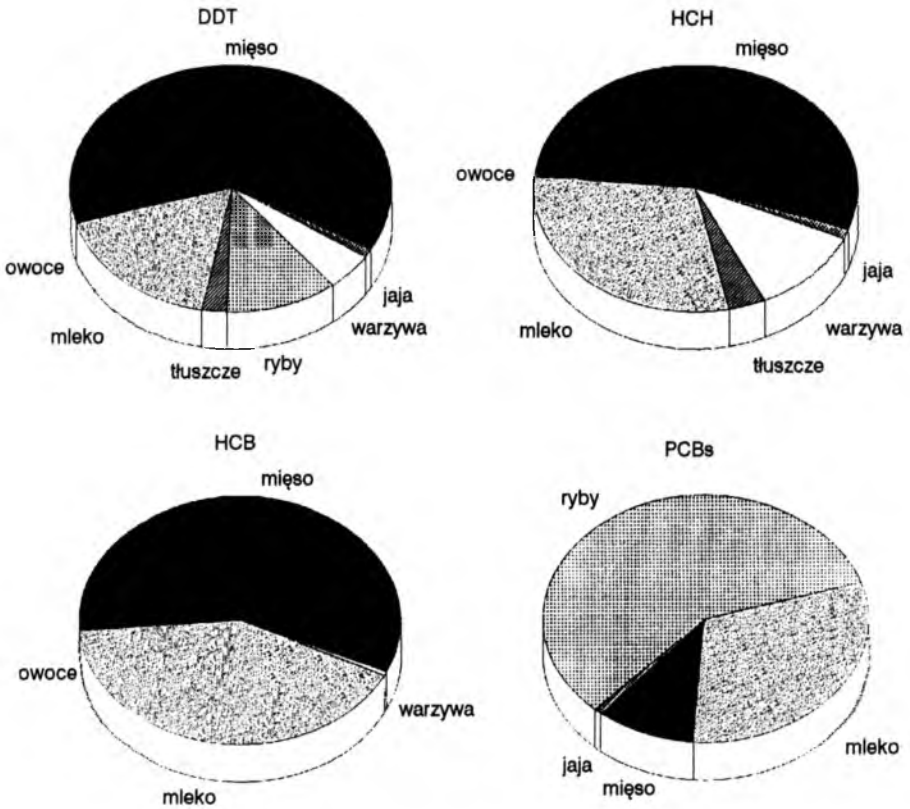
** – NDP dotyczy izomeru γ -HCH

Tabela II. Średnie dzienne spożycie produktów spożywczych (kg/osoba/dzień) [13]
Estimated average daily intake of foodstuffs (kg/person/day)

Produkt spożywczy	Wielkość spożycia (kg/osobę/dzień)
Mięso i przetwory	0,16
Ryby i przetwory	0,01
Mleko i przetwory	0,20
Jaja	0,023
Tłuszcze roślinne	0,20
Warzywa	0,20
Owoce	0,10

udziału tych produktów w pobraniu badanych chlorowanych węglowodorów aromatycznych (rycina 1).

Z danych przedstawionych na rycinie 1 wynika, że mięso i mleko oraz ich przetwory stanowią dla człowieka główne źródło pobrania sumarycznego DDT i HCH oraz HCB. Natomiast największy udział w pobraniu polichlorowanych bifenyli mają ryby, mimo niewielkiego ich spożycia w porównaniu do pozostałych grup środków spożywczych. Zwraca uwagę fakt, że praktycznie tylko dwie grupy środków spożywczych (mięso



Ryc. 1 Udział środków spożywczych w pobraniu DDT, HCH, HCB i PCBs
 Fig. 1 Dietary intake of organochlorine compounds via food

i mleko) mają udział w pobraniu HCB. Produkty pochodzenia roślinnego tylko w niewielkim stopniu wpływały na pobranie wszystkich badanych związków.

Średnie stężenia chlorowanych węglowodorów aromatycznych (HCB, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, DDT, DDE i PCB) w mleku kobiecym, wyrażone w mg/l mleka, w różnych rejonach kraju przedstawia tabela III.

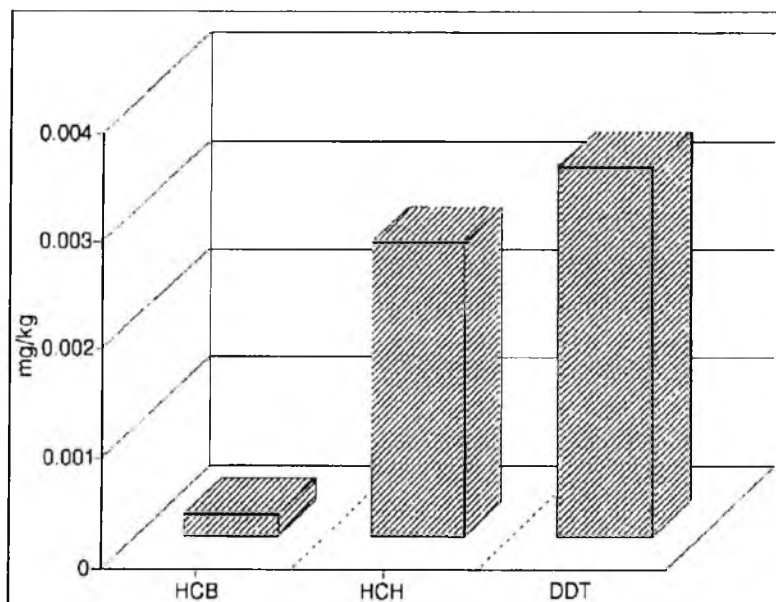
We wszystkich przebadanych próbkach mleka kobiecego PCB i DDE występowały w najwyższych stężeniach, natomiast najniższe poziomy stwierdzano w przypadku α -i γ -HCH oraz DDD. W próbkach pobieranych w województwie kieleckim obserwowano znacznie wyższe ilości HCB, izomerów HCH oraz DDE w porównaniu z innymi rejonami kraju. Również w województwie katowickim poziomy DDE były wyższe od stwierdzonych w pozostałych województwach objętych monitoringiem. Stężenia PCB w mleku kobiecym pochodzącym z województwa przemyskiego były znacznie wyższe od poziomów stwierdzanych w pozostałych badanych województwach.

Tabela III. Średnie stężenia chlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku kobiecym z różnych rejonów Polski (mg/l produktu)
 Mean concentrations of chlorinated aromatic hydrocarbons in human milk from different regions of Poland (mg/l of product)

REJON	Stężenia polichlorowanych węglowodorów aromatycznych (mg/l)							
	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	DDT	DDD	DDE	PCBs
Krotoszyn	0,0007	0,0004	0,0009	0,0002	0,0039	0,0009	0,0200	0,0087
Kraków	0,0014	0,0007	0,0019	0,0012	0,0059	0,0016	0,0164	n.b.
Przemyśl	0,0017	0,0004	0,0044	<0,0001	0,0007	0,0004	0,0258	0,1122
Sanok	0,0019	<0,0004	0,0024	<0,0001	0,0041	<0,0004	0,0196	0,0252
Kielce	0,0050	0,0026	0,0076	0,0012	0,0025	<0,0004	0,0455	0,0073
Katowice	0,0019	<0,0004	0,0012	<0,0001	0,0063	<0,0004	0,0455	n.b.
Warszawa	0,0016	<0,0004	0,0023	<0,0001	0,0045	0,0005	0,0184	0,0241
Średnio	0,0020	0,0005	0,0033	0,0004	0,0034	0,0004	0,0282	0,0544

n.b. – nie badano

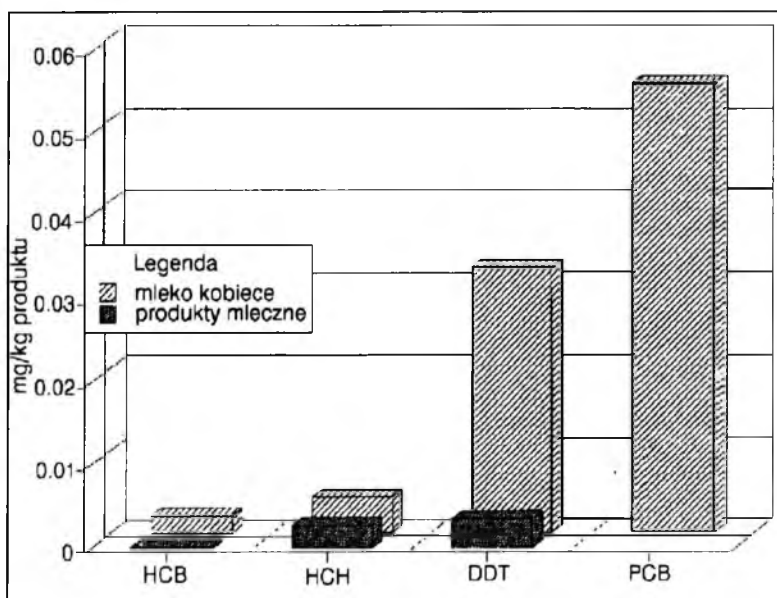
Średnie stężenia związków chloroorganicznych (sumaryczny DDT, sumaryczny HCH i HCB) w produktach dla niemowląt i małych dzieci przedstawia rycina 2.



Ryc. 2 Średnie stężenia związków chloroorganicznych w produktach dla dzieci
 Fig 2 Mean concentration of organochlorine compounds in infant formulas

Średnie stężenia badanych związków w produktach dla dzieci były znacznie niższe niż stwierdzone w mleku kobiecym. Poziomy sumarycznego DDT i sumarycznego HCH były zawsze najwyższe, a stężenia HCB wielokrotnie niższe. W produktach dla niemowląt i małych dzieci nie oznaczano PCB.

Porównanie średnich stężeń sumarycznego DDT, sumarycznego HCH, HCB i PCB w mleku kobiecym i w produktach dla niemowląt i małych dzieci przedstawiono na rycinie 3.



Ryc 3. Stężenia związków chloroorganicznych w mleku kobiecym i produktach dla dzieci
Fig 3. Concentration of organochlorine compounds in human milk and infant formulas

Przedstawione dane pozwalają stwierdzić, że pozostałości polichlorowanych węglowodorów aromatycznych w badanych środkach spożywczych, w tym produktach dla niemowląt i małych dzieci, są zbliżone do poziomów stwierdzanych w innych krajach [6].

Średnie stężenia polichlorowanych węglowodorów aromatycznych w mleku ludzkim w Polsce nie odbiegają od stężeń tych związków stwierdzanych w innych krajach europejskich [17, 18, 19]. Są natomiast znacznie niższe od poziomów wykrywanych w krajach gdzie niektóre z tych związków są nadal stosowane [9, 15]. W krajach, które zaprzęstały stosowania pestycydów chloroorganicznych obserwuje się stopniowe obniżanie się ich stężeń w materiale biologicznym, wyraźnie widoczne od czasu wprowadzenia zakazu [12, 19]. Np. w Szwecji w 1982 roku w mleku kobiecym wykrywano p,p'-DDE 1,2 mg/kg wyekstrahowanego tłuszczu i 1,6 mg PCB/kg tłuszczu, natomiast w 1987 roku odpowiednio 0,3 i 0,9 mg/kg tłuszczu [19].

Obserwacje te potwierdzają dane Światowej Organizacji Zdrowia, uzyskane w ramach prowadzonego światowego monitoringu żywności i mleka kobiecego (programu GEMS- Food) [16]. Dane te, obejmujące również wyniki pochodzące z Polski, wskazują, że poziomy DDT w mleku kobiecym w naszym kraju są nieco niższe niż w Finlandii, Szwecji czy Danii oraz znacznie niższe niż w Indiach i Australii. Jedynie w Wielkiej Brytanii stężenia te są niższe niż w Polsce. Podobne zależności obserwuje się także dla PCB i pozostałych związków chloroorganicznych [16].

Przedstawione wyniki wskazują, że pozostałości badanych związków w środkach spożywczych i mleku kobiecym kształtują się na poziomie podobnym do stwierdzanego w krajach europejskich [16] i USA [20]. Nie stwierdzano również przekroczenia obowiązujących w Polsce najwyższych dopuszczalnych pozostałości pestycydów chloroorganicznych (DDT, HCH, HCB) w badanych produktach [14]. Z powodu braku odpowiednich unormowań prawnych nie ma możliwości odniesienia stwierdzonych stężeń PCB w badanych produktach do obowiązujących w tym zakresie wymagań krajowych. Uzyskane wyniki mogą zostać wykorzystane przy ustalaniu najwyższych dopuszczalnych zawartości PCB w żywności.

WNIOSKI

1. Mleko kobiece jest istotnym źródłem pobrania chlorowanych węglowodorów aromatycznych przez niemowlęta, jednak stężenia tych związków stwierdzone w mleku kobiecym w Polsce nie odbiegają w zasadniczy sposób od poziomów w innych krajach europejskich.

2. Spośród ocenianych grup produktów spożywczych największy udział w pobraniu chlorowanych węglowodorów aromatycznych mają mięso w przypadku sumarycznego DDT, izomerów HCH i HCB oraz ryby w przypadku PCB.

3. Istnieje pilna potrzeba uwzględnienia polichlorowanych bifenyli w przepisach obejmujących kryteria jakości zdrowotnej żywności i ustalenia najwyższych dopuszczalnych zawartości.

K. Góralczyk, K. Czaja, J.K. Ludwicki

BIOLOGICAL MONITORING OF ENVIRONMENTAL EXPOSURE TO ORGANOCHLORINE COMPOUNDS

Summary

Polychlorinated hydrocarbons due to their lipophilic properties can cumulate in animal organisms by entering of various food chains. Food, especially of animal origin, is regarded as a major source of these compounds for man. For several years the Department of Environmental Toxicology of the National Institute of Hygiene jointly with sanitary epidemiological stations perform the monitoring of organochlorine compounds in food, including infant formula and breast milk. The results of this monitoring are presented in this paper. In order to assess the environmental exposure of man to organochlorine insecticides (DDT and HCH) and other contaminants i.e. PCBs and HCB were chosen. Samples were taken in 18 voivodships in Poland. The results show that the exposure to above compounds from food of plant origin is negligible, and that the food of animal origin is the predominant source of intake of these compounds. The results of biological monitoring show that infants fed with breast milk are of greatest risk.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brunn H., Berlich H.D., Müller F.J.*: Residues of pesticides and polychlorinated biphenyls in game animals. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1985, 34, 527. – 2. *Chapin R. i wsp.*: NIEHS to study developmental effects of pesticides. *Environ. Health Perspect.*, 1994, 102, 611. -3. *Czaja K., Ludwicki J.*: Związki chloroorganiczne w mleku ludzkim., *Pol. Tyg. Lek.*, 1993, 48, 417. -4. *Dewailly E., Ayotte P., Bruneau S., Laliberte C., Muir D.C.G., Norstrom R.J.*: Inuit exposure to organochlorines through the aquatic food chain in Arctic Quebec. *Environ. Health Perspect.*, 1993, 101, 618. -5. *Environmental Health Criteria 83, DDT and its derivatives environmental aspect.* WHO 1989, Genewa. -6. *Global Environmental Monitoring System. Assessment of chemical contaminants in food. Report on the results of the UNEP (FAO/WHO) programme on health-related environmental monitoring.* WHO 1988, London. -7. *Jacobson J.L., Jacobson S.W., Humphrey H.E.B.*: Effects of exposure to PCBs and related compounds on growth and activity in children. *Neurotoxicol. Teratol.*, 1990, 12, 319. -8. *Jacobson J.L., Jacobson S.W., Humphrey H.E.B.*: Effects of *in utero* exposure to polychlorinated biphenyls and related contaminants on congenitive functioning in young children. *J. Pediatr.*, 1990, 116, 38. -9. *Kanja L., Skare U.J., Nafstad I., Maitai C.K., Lokken P.*: Organochlorine pesticides in human milk from different areas of Kenya 1983–1985. *J. Toxicol. Environ. Health*, 1986, 19, 449. -10. *Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.*: Ocena narażenia ludności na pozostałości pestycydów w żywności na podstawie prac WSSE wykonywanych w ramach nadzoru. Raport dla Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej. Państwowy Zakład Higieny, Warszawa, listopad 1994.
- 11. *Ludwicki J., Czaja K., Góralczyk K.*: Uproszczona metoda oznaczania pestycydów chloroorganicznych i polichlorowanych bifenili (PCB) w mleku. Wydawnictwa Metodyczne PZH, 1990, 8. -12. *Niewiadowska A., Juskiewicz T., Semeniuk St.*: Skażenie polichlorowanymi bifenylami (PCB) zwierząt i ludzi w Polsce. Materiały z Konferencji naukowej „Toksykologia środowiska”, Białowieża, 1991, 36–37. -13. *Rocznik Statystyczny, GUS, 1993.* -14. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 8 października 1993 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości w środkach spożywczych środków chemicznych stosowanych przy uprawie, ochronie, przechowywaniu i transporcie roślin.* Dz.U. 1993 Nr 104, poz. 476. -15. *Tanabe S., Gondarie F., Subramanian A.N., Remesh A., Mohan D., Kumaran P., Venugopalan U.K., Tatsukawa R.*: Specific pattern of persistent organochlorine residues in human breast milk from south India. *J. Agric. Food Chem.*, 1990, 38, 899. -16. *UNEP/GEMS Environ. The contamination of food.* Library 5, 1992. -17. *Wegman R.C.C., Liem A.K.D.*: PCBs in human milk and human adipose tissue from the Netherlands. National Institute of Public Health and Environ. Protection 1987, Bilthoven, Netherlands. -18. *Wickstrom K., Pyysalo H., Siimes M.*: Levels of chlordane, hexachlorobenzene, PCB and DDT compounds in Finnish human milk in 1982. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1983, 31, 251. -19. *Vaz R., Slorach S.A., Hofvander Y.*: Organochlorine contaminants in Swedish human milk: studies conducted at the National Food Administration 1981–1990. *Food Addit. Contam.*, 1993, 10, 407. -20. *Yess N.J., Gunderson E.L., Roy R.R.*: U.S. Food and Drug Administration monitoring of pesticide residues in infant food and adult foods eaten by infants/children. *J. AOAC*, 1993, 76, 492.