

# OZNACZANIE WSKAŹNIKOWYCH I DIOKSYNOPODOBNYCH POLICHLOROWANYCH BIFENYLI W ZIARNIE WYBRANYCH ZBÓŻ I PRODUKTACH ZBOŻOWYCH

## DETERMINATION OF MARKER AND DIOXIN-LIKE POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN GRAINS OF SELECTED CEREALS AND CEREAL PRODUCTS

Marek Roszko<sup>1,2</sup>, Krystyna Szymczyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Analizy Żywności, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Warszawa

<sup>2</sup>Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Oceny Jakości Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

**Słowa kluczowe:** zanieczyszczenia żywności, PCB, chromatografia gazowa, tandemowa spektrometria mas, produkty zbożowe  
**Key words:** food contaminants, PCBs, gas chromatography, tandem mass spectrometry, cereal products

### STRESZCZENIE

Celem pracy była ocena zawartości polichlorowanych bifenyli (PCB) w ziarnie pszenicy i jęczmienia oraz w otrębach pszenicznych dostępnych na rynku krajowym. W badaniach wykorzystano wysokorozdzielczy układ do chromatografii gazowej sprzęgnięty z niskorozdzielczym spektrometrem mas z pułapką jonową. Badano 7 wskaźnikowych kongenerów PCB oraz 12 kongenerów o własnościach analogicznych do dioksyn (tzw. dioksynopodobnych). Stwierdzono niskie stężenia PCB w badanych produktach zbożowych; tj. suma 7 wskaźnikowych PCB w żadnej z analizowanych próbek nie przekraczała wartości 1 ng g<sup>-1</sup>. Stężenie dioksynopodobnych kongenerów PCB wyrażone jako równoważnik toksyczności WHO-TEQ w żadnej z analizowanych próbek nie przekraczało wartości 0,4 pg TEQ g<sup>-1</sup>.

### ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the content of polychlorinated biphenyls (PCBs) in wheat and barley grain and wheat bran samples collected from the domestic market. High resolution gas chromatographic system coupled to a low resolution ion trap mass spectrometer was used for the purpose of this study. Seven so-called marker and twelve dioxin analogue (dioxin-like) PCB congeners were determined. The results indicated low concentrations of PCBs in the analyzed cereal products: concentration of 7 marker PCBs did not exceed value of 1 ng g<sup>-1</sup> in any sample. Concentration of PCB dioxin-like congeners expressed as a Toxic Equivalent WHO-TEQ did not exceed 0.4 pg TEQ g<sup>-1</sup> in any sample.

### WSTĘP

Polichlorowane bifenyly (PCB) to grupa syntetycznych węglowodorów aromatycznych produkowanych na całym świecie przez przeszło 50 lat. Preparaty techniczne zawierające PCB znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu (oleje transformatorowe i kondensatorowe, płynne wymienniki ciepła, dodatki plastyfikatorowe do farb, wysokowydajne smary itd). Polichlorowane bifenyly mogą również powstawać jako produkty uboczne w przemyśle papierniczym i hutniczym, jak również w wyniku spalania odpadów komunalnych i/lub przemysłowych [2]. Szacuje się, że w latach 1920-1970 wyprodukowano ponad 2 miliony ton preparatów technicznych PCB, z czego znaczna

część mogła zostać rozproszona w środowisku [8]. W latach 70 ubiegłego wieku PCB uznano za substancje niebezpieczne dla środowiska oraz zdrowia człowieka i w zdecydowanej większości krajów uprzemysłowionych zakazano ich produkcji oraz stosowania.

Termin „polichlorowane bifenyly” obejmuje grupę 209 substancji stanowiących izomery i homologi różniące się liczbą i położeniem podstawników chlorowca w cząsteczce bifenyly a określanymi jako kongenery. Wyróżnia się dwie zasadnicze grupy PCB. Pierwsza obejmuje 12 kongenerów, których struktura przestrzenna zbliżona jest do struktury tetrachloro-dibenzo-para-dioksyn i które posiadają zbliżony do nich profil toksykologiczny. Kongenery te określane są jako analogi przestrzenne dioksyny lub dioksynopodobne

**Adres do korespondencji:** Marek Roszko, Zakład Analizy Żywności, Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, 02-532 Warszawa, ul. Rakowiecka 36, tel. 22 606 36 77, fax: 22 849 04 26, e-mail: roszko@ibprs.pl

PCB (DL-PCB). Druga grupa obejmuje kongenery nie posiadające właściwości dioksyn określane jako niedioksynopodobne PCB.

Dioksynopodobne PCBs wykazują znacznie różnicowane działanie kancerogenne, immuno- oraz neurotoksyczne [8,12]. Dlatego Światowa Organizacja Zdrowia przyjęła w 1994 r. współczynniki równoważności toksycznej WHO-TEF (*Toxic Equivalency Factor*), określające toksyczność poszczególnych kongenerów w stosunku do najbardziej toksycznej 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-para-dioksyny TCDD [1,17]. Indeksy TEF wykorzystywane są do określenia toksycznego wpływu sumy wybranych kongenerów na organizm człowieka przy uwzględnieniu różnic w ich indywidualnej toksyczności. Wartości współczynników TEF służą do kalkulacji równoważnika toksyczności TCDD (TEQ) - (*Toxic Equivalent*) jako prostej sumy iloczynów stężeń poszczególnych kongenerów i ich współczynników TEF. Najwyższe wartości TEF przypisano ko-planarnym kongenerom nie chlorowanym w pozycjach orto- (tzw. *non-orto PCB*). Choć stężenia kongenerów ko-planarnych w środowisku są znacznie niższe niż pozostałych, to ich udział w sumarycznym stężeniu dioksynopodobnych PCB wyrażonych jako TEQ jest najczęściej bardzo wysoki ze względu na wysokie wartości współczynników TEF [5].

Polichlorowane bifenyle nie zaliczane do dioksynopodobnych PCB są również uznawane za szkodliwe dla ludzi choć ich profil toksykologiczny znacznie odbiega od profilu analogów dioksyny.

Metody wykorzystywane w analityce PCB skupiają się na dokładnym oznaczaniu 12 kongenerów dioksynopodobnych PCB (IUPAC #77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189). Oznaczanie wszystkich kongenerów nie zaliczanych do dioksynopodobnych PCB jest niezwykle trudne i niepraktyczne ze względu na ich dużą liczbę. Wybrano więc 7 związków, których sumaryczna zawartość (EC7) może być wykorzystana jako wskaźnik ogólnego poziomu PCB w środowisku. Kongenery PCB (IUPAC #28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180) są spotykane w środowisku w najwyższych stężeniach, obejmują związki o różnym stopniu chlorowania i są najczęściej wykorzystywane jako wskaźnikowe kongenery PCB [3, 4, 11, 16].

Ocenia się, że głównym źródłem narażenia człowieka na PCB jest żywność (do 98% pobrania) w tym przede wszystkim pochodzenia zwierzęcego: ryby, mięso, produkty mleczarskie [7, 9, 12]. W wymienionych grupach produktów zawartość wskaźnikowych PCB notowana jest w stężeniach od tysięcznych części do nawet kilkudziesięciu miligramów na kilogram tłuszczu. Najwyższe przeciętne stężenia stwierdzano w próbkach tkanki ryb a w szczególności ryb tłustych oraz tłuszczu zwierząt łownych, gdzie mediany zawartości

wskaźnikowych PCB oscylują w granicach dziesiątych części miligrama na kilogram tłuszczu [13].

Dane piśmiennictwa dotyczące występowania PCB w produktach pochodzenia roślinnego są nieliczne. Np. *Skrbic* i in. [16] badali zawartość PCB w pszenicy i otrębach pszennych pochodzących z terenu Serbii. Przeciętne stężenia sumy wskaźnikowych PCB wynosiły dla ziarna pszenicy od 0,35 do 1,34 ng g<sup>-1</sup> świeżej masy. Natomiast suma wskaźnikowych PCB w badanej próbce otrąb wyniosła 0,85 ng g<sup>-1</sup>.

Celem niniejszej pracy była ocena występowania wskaźnikowych oraz dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli w ziarnach wybranych zbóż i produktach zbożowych dostępnych na rynku krajowym.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki ziarna pszenicy, jęczmienia oraz otrąb pszennych pobranych w 2007 i 2008.

### Odczynniki i wzorce

Wszystkie rozpuszczalniki wykorzystywane w ramach procedur analitycznych posiadały stopień czystości do analiz śladowych lub do HPLC. Aceton, heksan, cycloheksan, dichlorometan, metanol oraz octan etylu dostarczone zostały przez firmę Lab Scan (Dublin, Irlandia). Siarczan sodu, wodorotlenek potasu o stopniu czystości cz.d.a. oraz kwas siarkowy (96%) dostarczyła firma POCh (Gliwice, Polska). Żel krzemionkowy 60 (0,063-200 mm) dostarczyła firma Merck (Darmstadt, Niemcy). Żel krzemionkowy impregnowany kwasem siarkowym przygotowano przez zmieszanie stężonego kwasu siarkowego z żelem krzemionkowym. Żel krzemionkowy impregnowany KOH przygotowano przez zmieszanie metanolowego roztworu KOH z żelem krzemionkowym, a następnie suszenie uzyskanej mieszaniny przez 30 min w temperaturze 130°C. Siarczan sodu ogrzewano przez 4 h w temperaturze 450°C i przechowywano w eksykatorze nad krzemionkowym złożem absorbentu wilgoci. Membrany półprzepuszczalne do dializy PCB wykonano z rękawa z polietylenu niskiej gęstości (LDPE) o grubości ścianki 80 µm i wymiarze 250 x 25 mm uzyskanego z firmy Artfolie (Bielsko-Biała, Polska). LDPE poddawano ekstrakcji przez 7 dni n-heksanem w celu usunięcia rozpuszczalnych oligomerów polietylenu.

Stosowano wzorce PCB IUPAC #28, 46, 52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 138, 143, 153, 156, 157, 167, 169, 180, 189, 209 o czystości >97% (Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Niemcy) oraz IUPAC #126 i #114 PCBs znakowane izotopowo <sup>13</sup>C (Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA, USA). Florisil 60-100

mesh (Supelco, Bellefonte, PA, USA) przed użyciem aktywowano w temperaturze 450°C przez 4 h.

#### Przygotowanie próbek

Do rozdrobnionej próbki (20 g) dodawano znakowane izotopowo kongenery PCB  $^{13}\text{C}$  IUPAC #114 oraz #126 PCB (50 pg) jako standardy wewnętrzne w celu monitorowania odzysku analitów. Próbki dwukrotnie ekstrahowano 100 ml mieszaniny rozpuszczalników organicznych aceton:heksan (1:1 V/V). Połączone ekstrakty odparowywano przy użyciu wyparki próżniowej w temperaturze 30°C. Suchy ekstrakt przenoszono 25 ml n-heksanu do wnętrza membrany z materiału polimerowego a następnie poddawano dializie za pomocą 100 ml n-heksanu przez 48 h z wymianą rozpuszczalnika po 24 h. Dializę prowadzono w temperaturze 32°C według procedury zaproponowanej przez Huckins'a i in. [10]. Permeat uzyskany w wyniku dializy odparowywano do sucha przy zastosowaniu obrotowej wyparki próżniowej w temperaturze 30°C, następnie rozpuszczano w 1 ml mieszaniny cykloheksan:octan etylu (1:1 V/V) i наносono na kolumnę do chromatografii żelowo-wykluczeniowej (GPC) za pomocą dozownika typu Rheodyne wyposażonego w pętlę wstrzykową o objętości 1 ml. Ekstrakt oczyszczano z pozostałości tłuszczu oraz związków wielkocząsteczkowych na dwóch szeregowo połączonych kolumnach Phenogel 300 x 7,8 mm o średnicy cząstek 5  $\mu\text{m}$  (Phenomenex, Torrance, CA, USA). Jako fazę ruchomą zastosowano cykloheksan:octan etylu (1:1 V/V) z przepływem 1 ml  $\text{min}^{-1}$ . Frakcję odebraną między 25 a 40 min odparowywano do sucha. Suchy ekstrakt rozpuszczano w 2 ml cykloheksanu i наносono na układ do chromatografii kolumnowej złożony z dwóch kolumn szklanych (10 x 200 mm i 10 x 100 mm) połączonych szeregowo w sposób zapewniający przepływ rozpuszczalnika jednocześnie przez obie kolumny. Pierwsza kolumna wypełniona była kolejno od dołu 100 mg żelu krzemionkowego, 1 g żelu krzemionkowego impregnowanego KOH (2% w/w), 100 mg żelu krzemionkowego, 1g żelu krzemionkowego impregnowanego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (44% w/w), 500 mg bezwodnego siarczanu sodu. Druga kolumna wypełniona była 1,5 g świeżo aktywowanego (gorącego) Florisilu. Po naniesieniu ekstraktu układ kolumn wmywano 35 ml mieszaniny dichlorometan:cykloheksan (1:99) otrzymując frakcję zawierającą orto-PCB. Następnie drugą kolumnę wmywano ponownie 25 ml dichlorometanu otrzymując frakcję zawierającą non-orto PCB. Obie frakcje zagęszczano przy użyciu obrotowej wyparki próżniowej do objętości 100–200  $\mu\text{l}$ , dodawano wzorce strzykawkowe PCB IUPAC #46, 143 i 209 (250 pg), przenoszono 1 ml n-heksanu do fiolek stosowanych w automatycznych podajnikach próbek i zagęszczano do objętości ok. 100  $\mu\text{l}$  w strumieniu gazu obojętnego.

#### Analiza GC/MS/MS

Obie frakcje analizowano techniką GC/MS/MS. Analizy prowadzono z zastosowaniem chromatografu gazowego Thermo-Finningan Trace GC Ultra (Austin, TX USA) sprzęgniętego poprzez ogrzewaną linię transferową z nisko-rozdzielczym spektrometrem mas Polaris Q (Austin, TX USA) z kwadrupolową pułapką jonową. Chromatograf był wyposażony w dozownik typu PTV (*Programmable Temperature Vaporizer*) oraz automatyczny podajnik próbek TriPlus Autosampler (Austin, TX USA). Rozdział prowadzono na kolumnie kapilarnej ze spiekanej krzemionki 60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  Zb-5 MS (Phenomenex, Torrance, CA, USA) zawierającej 5% grup fenylo-arylenowych, która zapewnia lepszy rozdział PCB w stosunku do klasycznych faz o zawartości 5% grup fenylo-arylenowych. Kolumna chromatograficzna była wyposażona w przedkolumnę/lukę retencji o wymiarach 5 m x 0,25 mm (Restek, Bellefonte, PA, USA). Oba elementy połączono łącznikiem szklanym typu *Press Tight* oraz *Vu2 Union Connector* z uszczelnieniami grafitowymi (Restek, Bellefonte, PA, USA). Jako gaz nośny zastosowano hel ze stałym przepływem 1 ml  $\text{min}^{-1}$ . Rozdział chromatograficzny prowadzono w programie temperaturowym 100°C (3 min), narost 10°C  $\text{min}^{-1}$  do 180°C, narost 1,7°C  $\text{min}^{-1}$  do 200°C (2 min) narost 1,8°C  $\text{min}^{-1}$  do 240°C, narost 50°C  $\text{min}^{-1}$  do 280°C (10 min). Wszystkie nastrzyki wykonywano do zimnej wkładki dozownika PTV. 4  $\mu\text{l}$  zagęszczonego ekstraktu wprowadzono do dozownika pracującego w trybie bezdzielnikowym. Zawór dzielnika strumienia pozostawał zamknięty przez 2 min po nastrzyku. Temperatura dozownika PTV była programowana od 40°C (1 min) do 280°C (25°C  $\text{s}^{-1}$ ) (6 min). Temperatura linii transferowej oraz źródła jonów wynosiły odpowiednio 300°C i 250°C.

Spektrometr mas pracował w trybie MS/MS. Jako gaz kolizyjny zastosowano hel z przepływem 1,7 ml  $\text{min}^{-1}$ . Analizy prowadzono przy zastosowaniu jonizacji elektronowej o energii elektronów 31 eV i prądzie emisyjnym 250  $\mu\text{A}$ . Napięcia wzbudzenia, czasy izolacji i wzbudzenia optymalizowano w oparciu o wielokrotne analizy mieszanin wzorcowych. Zakres  $m/z$  odpowiadający jonowi  $[\text{M}+2]^+$  z klastra molekularnego widma PCB stosowano jako prekursor MS/MS dla wszystkich analizowanych kongenerów. W widmie MS/MS rejestrowano zakresy  $m/z$  odpowiadające jonom  $[\text{M}-^{35}\text{Cl}]^+$  oraz  $[\text{M}-^{37}\text{Cl}]^+$  dla di-, tri-, tetra- i orto- podstawionych kongenerów, zaś  $[\text{M}-2^{35}\text{Cl}]^+$  oraz  $[\text{M}-^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}]^+$  dla kongenerów mono-orto i non-orto. Jako oprogramowanie do zbierania i analizy danych stosowano program Xcalibur w wersji 1.2.

## WYNIKI I DISKUSJA

Zawartość poszczególnych PCB obliczano w oparciu o zewnętrzną krzywą kalibracyjną, stężenie wzorców strzykawkowych przy uwzględnieniu odzysku odpowiedniego wzorca wewnętrznego znakowanego izotopowo. We wszystkich analizowanych próbkach odzysk wzorców wewnętrznych spełniał kryteria stawiane przez rozporządzenie WE/1883/2006 [14] tzn. zawierał się w przedziale 60-120%. Przeciętny średni odzysk wzorców wewnętrznych wynosił 85,3% z odchyleniem standardowym 11,8% (n=15).

Wartości równoważników toksyczności TCDD (WHO-TEQ) obliczono jako sumę iloczynów stężeń poszczególnych kongenerów i odpowiadających im współczynników równoważności toksycznej WHO-TEF [17]. Wyniki przedstawiono jako dolną granicę co oznacza, że dla kongenerów których nie wykryto w próbce przyjęto wartość równoważnika toksyczności

zarówno wskaźnikowych jak i dioksynopodobnych PCB stwierdzono w próbkach otręb pszennych.

Sumaryczne stężenia wskaźnikowych PCB oznaczone w poszczególnych próbkach badanych produktów przedstawiono na ryc. 1. Wyższa zawartość PCB w otrębach pszennych w stosunku do ziarna pszenicy może świadczyć o powierzchniowym charakterze kontaminacji ziaren pochodzącej z emisji PCB z powietrza atmosferycznego.

Na ryc. 2 przedstawiono średnie udziały poszczególnych kongenerów w sumie wskaźnikowych PCB. Stwierdzono największy udział kongeneru #28 (trichlorobifenyl), przeciętnie powyżej 30% sumy wszystkich wskaźnikowych PCB. Udział pozostałych kongenerów był względnie niski (na poziomie 10% sumy), chociaż zróżnicowany dla poszczególnych związków.

Podobnie ogólnie niski poziom wskaźnikowych PCB stwierdzili *Skrbic* i wsp. w próbkach ziarna pszenicy i otręb pszennych pochodzących z terenu Serbii

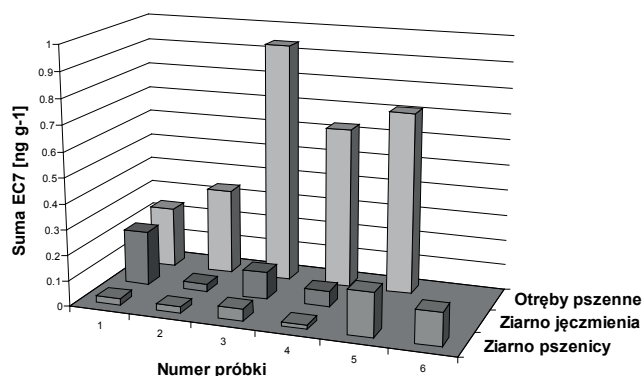
Tabela 1. Sumaryczne stężenie wskaźnikowych PCB i dioksynopodobnych PCBs (TEQ) w produktach zbożowych  
Total concentration of marker PCBs and dioxin like PCBs (TEQ) in cereal products

Produkt (liczba próbek)	Sumaryczne stężenie siedmiu wskaźnikowych PCB [ng g <sup>-1</sup> ]				Sumaryczne stężenie DL-PCB wyrażone równoważnikiem toksyczności TEQ [pg g <sup>-1</sup> ]			
	Średnia±SD	Mediana	MIN	MAX	Średnia±SD	Mediana	MIN	MAX
Ziarno pszenicy (6)	0,069±0,065	0,036	0,017	0,172	0,069±0,145	0,001	0	0,357
Otręby pszenne (5)	0,571±0,282	0,254	0,239	0,938	0,094±0,024	0,104	0,066	0,120
Ziarno jęczmienia (4)	0,103±0,081	0,084	0,030	0,214	0,021±0,025	0,013	0,002	0,058

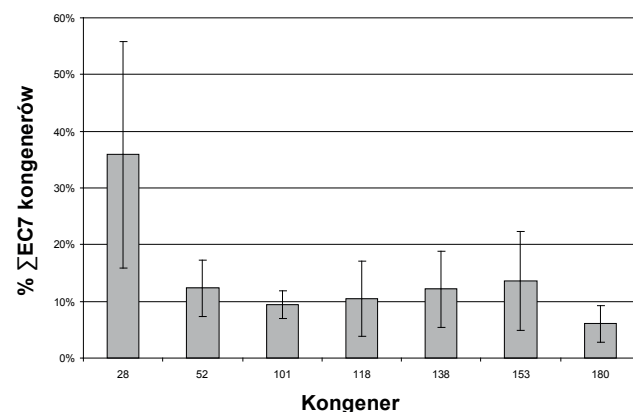
równą zero. Uzyskane wyniki podano w tabeli 1 w przeliczeniu na świeżą masę produktu.

Z przedstawionych w tabeli 1 danych wynika, że zawartość polichlorowanych bifenyli w badanych produktach zbożowych była niska. Sumaryczne stężenie siedmiu wskaźnikowych PCB w żadnej z przebadanych próbek nie przekroczyło 1 ng g<sup>-1</sup>. Najwyższe wartości

[16]. Należy jednak podkreślić, iż przeciętne stężenia PCB oznaczane przez tych autorów były wyższe aniżeli uzyskane w ramach niniejszej pracy. W profilu frakcji wskaźnikowych PCB główny udział przypadła na niżej chlorowane kongenery, z dużym udziałem kongenerów #28, 52 i 101. Podobnie jak w niniejszej pracy obserwowano duże zróżnicowanie udziału poszczególnych kongenerów w sumie wskaźnikowych PCB.



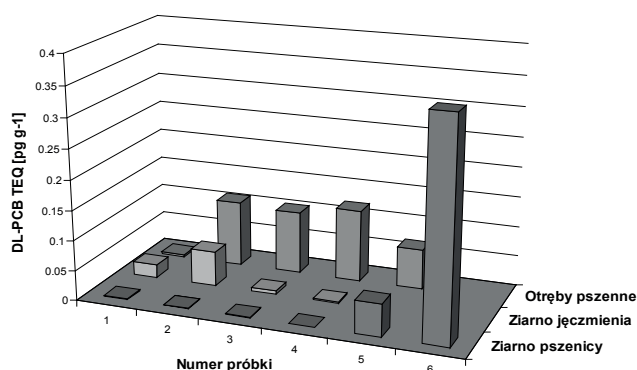
Ryc. 1. Sumaryczne stężenia wskaźnikowych PCB w poszczególnych analizowanych próbkach  
Total concentration of marker PCBs in individual analysed samples



Ryc. 2. Średnie udziały poszczególnych kongenerów w sumie 7 wskaźnikowych PCB  
Average fractions of individual congeners in the sum of 7 marker PCBs

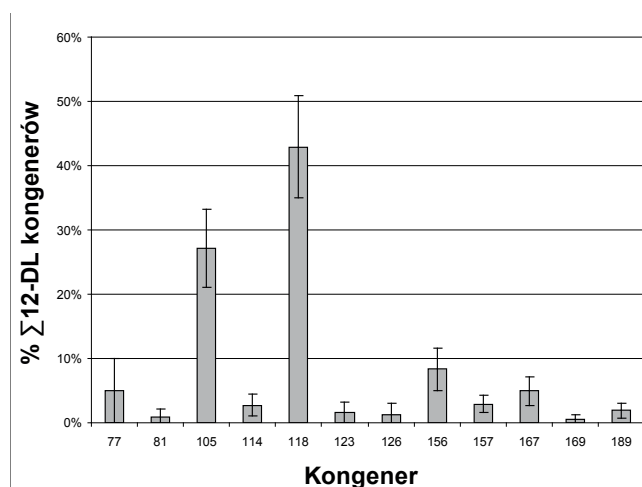
Nie stwierdzono natomiast istotnie wyższego poziomu kontaminacji otrąb w stosunku do ziarna zbóż, jednak ze względu na ograniczoną liczbę analizowanych próbek oraz brak danych literaturowych w tym zakresie trudno jednoznacznie wnioskować o braku takiej zależności.

Sumaryczne stężenia dioksynopodobnych PCB, wyrażone równoważnikiem toksyczności TEQ, oznaczone w poszczególnych analizowanych próbkach przedstawiono na ryc. 3.



Ryc. 3. Sumaryczne stężenia DL-PCB (TEQ) w poszczególnych analizowanych próbkach  
Total concentration of DL-PCBs (TEQ) in individual analysed samples

W jednej z badanych próbek ziarna pszenicy stwierdzono obecność PCB na poziomie  $0,3577 \text{ pg TEQ g}^{-1}$  - względnie wysokim biorąc pod uwagę obowiązujące regulacje prawne. Komisja Europejska w dyrektywie nr 13/2006/WE [6] oraz w Rozporządzeniu Komisji WE nr 199/2006 [15] określa maksymalny poziom sumy dioksyn i dioksynopodobnych kongenerów PCB w produktach roślinnych stosowanych w żywieniu zwierząt na poziomie  $1,25 \text{ pg TEQ g}^{-1}$  oraz  $0,75 \text{ pg TEQ g}^{-1}$  dla



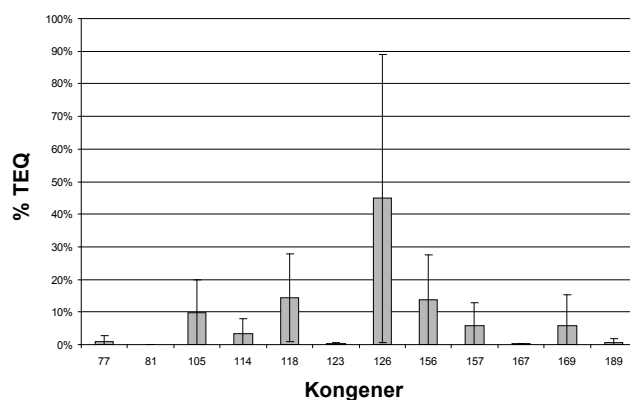
Ryc. 4. Średnie udziały poszczególnych kongenerów w sumie 12 DL-PCB  
Average fractions of individual congeners in the sum of 12 DL-PCBs

samych dioksyn. Brak natomiast regulacji określających maksymalne poziomy tych substancji w produktach roślinnych przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Na ogół jednak dioksynopodobne PCB występowały w analizowanych próbkach na relatywnie niskich poziomach.

Przeciętny profil frakcji dioksynopodobnych PCB przedstawiono na ryc. 4. Był on zdominowany przez kongenery #118 i 105, których średni udział dochodził (w sumie) do 70% bezwzględnej zawartości sumy 12 dioksynopodobnych PCB.

Przeciętny profil frakcji 12 dioksynopodobnych PCB wyrażony równoważnikiem toksyczności przedstawiono na ryc. 5. Zaobserwowano największy udział kongeneru #126, ale przy bardzo dużej zmienności jego udziału. Dość duży udział zaobserwowano również dla kongenerów #105, 118, 156 i 157 i 169.

Najwyższe średnie stężenia dioksynopodobnych PCB wyrażone równoważnikiem toksyczności znaleziono w próbkach otrąb (podobnie jak w przypadku sumy kongenerów EC7), ale indywidualnie najwyższą wartość stwierdzono dla próbki ziarna pszenicy. Wynika to najprawdopodobniej z wysokiej wartości współczynnika TEF dla kongeneru # 126 emitowanego do środowiska przez przemysł, co wpływa na brak bezpośredniego związku ilościowego z pozostałymi kongenerami i decyduje o przeważającym jego udziale w wartości TEQ.



Ryc. 5. Średnie udziały 12 DL-PCB wyrażone równoważnikiem toksyczności  
Average fractions of 12 DL-PCBs expressed in TEQ

Analiza korelacji pomiędzy stężeniem w analizowanych próbkach sumy 7 kongenerów wskaźnikowych a stężeniem 12 kongenerów dioksynopodobnych wyrażonym równoważnikiem toksyczności TEQ nie pozwoliła na stwierdzenie statystycznie istotnej zależności pomiędzy tymi wartościami ( $R^2=0,2814$ ).

## WNIOSKI

1. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono ogólnie niski poziom zanieczyszczenia badanych próbek zbóż oraz produktów zbożowych polichlorowanymi bifenylami. W jednej z badanych próbek ziarna pszenicy stwierdzono jednak obecność PCB na poziomie 0,3577 pg TEQ g<sup>-1</sup> - względnie wysokim biorąc pod uwagę obowiązujące regulacje prawne UE.
2. Ze względu na wysokie znaczenie gospodarcze produktów zbożowych oraz ograniczony zasób informacji dotyczących ich zanieczyszczenia PCB planowana jest kontynuacja badań w tym zakresie. Także Komisja Europejska mimo braku regulacji dotyczących występowania wskaźnikowych PCB w produktach zbożowych sugeruje w Zaleceniu Komisji nr 2006/88/WE [18] okresowe kontrolowanie zanieczyszczenia żywności i pasz tego rodzaju substancjami w celu określenia poziomu tła chemicznego zanieczyszczenia środowiska i produktów żywnościowych.

## PISMIENNICTWO

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., Safe S.H., Schlatter C., Waer F., Younes M., Yrjanheikkie E.*: Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation. December 1993, Chemosphere 1994, 28, 1049-1067.
2. *Ahmed F.E.*: Analysis of polychlorinated biphenyls in food products. Trends Anal Chem., 2003, 22, 170-185.
3. ATSDR: Toxicological profile for polychlorinated biphenyls. Agency of toxic substances and disease registry. Atlanta, US Public Health Service, 2000.
4. *Baars A.J., Bakker M.I., Baumann R.A., Boo P.E., Freijer J.I., Hoogenboom L.A.P., Hoogerbrugge R., van Klaveren J.D., Liem A.K.D., Traag W.A.*: Dioxin, dioxin-like PCB and non-dioxin-like PCBs in foodstuffs: Occurrence and dietary intake in the Netherlands. Toxicol. Lett., 2004, 151, 51-61.
5. *Concejero M., Ramos L., Jimenez B., Gomar B., Abad E., Riviera J., Gonzales M.J.*: Suitability of several carbon sorbents for the fractionation of various sub-groups of toxic polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. J Chromatogr. A 2001, 917, 227-237.
6. Dyrektywa Komisji (WE) Nr 13/2006 z dnia 3 lutego 2006 r. zmieniająca załączniki I i II do Dyrektywy 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie niepożądanych substancji w paszach zwierzęcych w odniesieniu do dioksyn i dioksynopodobnych PCB.
7. European Commission: Assessment of dietary intake of dioxins and related PCBs by population of EU member states. Reports on task for scientific co-operation. Task 3.2.5. EC, Brussels, June 2000.
8. *Falandysz J.*: Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocean ryzyka, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1999.
9. *Himberg K.*: Development and evaluation of methods for monitoring polychlorinated biphenyls in food and the environment. Yliopistopaino, Helsinki, 1998.
10. *Huckins J., Tubergen M., Manuweera G.*: Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. Chemosphere 1990, 20, 533-552.
11. *Lazaro R., Herrera A., Conchello M.P., Arino A.A., Bayarri S., Yague C., Peiro J.M.*: Levels of selected polychlorinated biphenyls in total diet samples from Aragon, Spain, J. Food Prot. 1999 62. 1054-1058.
12. *Liem A.K.D., Theelen R.M.C.*: Dioxins: Chemical Analysis, Exposure and Risk Assessment. CIP-Gegecens Koninklijke Bibliotheek, Den Haag, 1997.
13. *Niewiadowska A.*: Ocena narażenia na pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle pobierane z żywnością pochodzenia zwierzęcego. Monografia, rozprawa habilitacyjna, Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, Puławy 2007.
14. Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1883/2006 z 19 grudnia 2006 r. ustanawiające metody pobierania próbek i metody analizy do celów urzędowej kontroli dioksyn i dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB) w środkach spożywczych.
15. Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 199/2006 z dnia 3 lutego 2006 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych w odniesieniu do dioksyn i dioksynopodobnych.
16. *Skrbic B., Durisic-Mladenovic N.*: Non-dioxin-like PCBs in crops and related products: Levels and intakes in Serbia, Food Addit Contam. 2007, 24, 652-662.
17. *Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunström B., Cook P.* et al.: Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife, Environ Health Perspect. 1998, 106, 775-792.
18. Zalecenie Komisji 2006/88/WE z dnia 6 lutego 2006 r. w sprawie ograniczenia obecności dioksyn, furanów i dioksynopodobnych PCB w paszach i środkach spożywczych. (notyfikowane jako dokument nr C(2002) 235).

Otrzymano: 15.12.2009

Zaakceptowano do druku: 02.09.2010