

Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA<sup>1</sup>, Szczepan MIKOŁAJCZYK<sup>1</sup>  
Sebastian MASZEWSKI<sup>1</sup>, Małgorzata WARENİK-BANY<sup>1</sup> i Monika BARAN<sup>1</sup>

## ZAWARTOŚĆ DIOKSYN W RYBACH Z WYBRANYCH POLSKICH RZEK I JEZIOR\*

### THE CONTENT OF DIOXINS IN FISH FROM THE SELECTED POLISH WATER RESERVOIRS

**Abstrakt:** Dioksyny są grupą chloroorganicznych związków toksycznych dla ludzi. Do grupy tej zaliczamy siedem kongenerów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD), dziesięć polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) oraz dwanaście dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB). Głównym źródłem narażenia dla człowieka jest żywność pochodzenia zwierzęcego (ponad 80%). Ponieważ ryby stanowią część naszej diety, ze względu na bezpieczeństwo i zdrowie konsumentów wiedza o stopniu ich zanieczyszczenia jest bardzo ważna. W Europie prowadzono wiele badań nad zanieczyszczeniem dioksynami i PCB ryb pochodzących z różnych rzek i akwenów. Brak informacji o poziomie stężeń tych związków w rybach pochodzących z polskich wód śródlądowych stał się jedną z przyczyn podjęcia projektu badawczego, którego celem jest określenie poziomów dwudziestu dziewięciu kongenerów dioksyn i PCB w tkance mięśniowej ryb wolno żyjących. Badaniu poddano 48 próbek: leszcza (*Abramis brama*), sandacza (*Sander lucioperca*), szczupaka (*Esox lucius*), bolenia (*Aspius aspius*), płoci (*Rutilus rutilus*), okonia (*Perca fluviatilis*), złowionych w pięciu rzekach i jeziorach w Polsce: rzekach Wkrze (Zuromin), Brdzie (Człuchów), Wiśle (Nowy Dwór Mazowiecki i Kraków), Zbiorniku Rybnickim (Rybnik) oraz Jeziorze Łąńskim (Olsztyn). Analizy chemiczne wykonano metodą rozcieńczeń izotopowych przy użyciu zestawu chromatografu gazowego z wysokorozdzielczym spektrometrem mas (HRGC-HRMS). W badanych próbkach tkanek ryb nie stwierdzono obecności dioksyn w stężeniach przekraczających dopuszczalne limity, które dla ryb zgodnie z rozporządzeniem Komisji Europejskiej (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. wynoszą odpowiednio 4 pg WHO-TEQ dla PCDD/PCDF i 8 pg WHO-TEQ dla PCDD/PCDF i dl-PCB na gram świeżej masy (ś.m.). W wodach uznanych za ekologicznie czyste, tj. Brda, Wkra, Jezioro Łąńskie, stężenia oznaczonych związków występowały na bardzo niskim poziomie, na granicy oznaczalności metody, która wynosi 0,13 pg WHO-TEQ/g ś.m. dla dioksyn i furanów, a dla sumy 29 kongenerów 0,33 pg WHO-TEQ/g ś.m. W wodach potencjalnie zanieczyszczonych (rzeka Wisła i Zbiornik Rybnicki) stężenia badanych związków były podwyższone w różnym stopniu w stosunku do wód czystych i w zależności od miejsca pobrania ryb przeważały PCDD, PCDF (Zbiornik Rybnicki) lub dl-PCB (rzeka Wisła). W rybach z Wisły złowionych w okolicach Krakowa, które zawierały najwyższe stężenia badanych związków, stwierdzono dl-PCB w stężeniach od 1,06 ± 0,18 do 2,86 ± 0,48 pg WHO-TEQ/g ś.m. Suma wszystkich kongenerów znajdowała się w zakresie od 1,33 ± 0,22 do 3,49 ± 0,58 pg WHO-TEQ/g ś.m. Podwyższone stężenia dioksyn w tkankach ryb złowionych w Wiśle na wysokości Krakowa, Nowego Dworu Mazowieckiego oraz ze Zbiornika Rybnickiego wskazują na skażenie środowiska wodnego dioksynami i PCB, w którym bytują ryby, oraz na istnienie źródeł tych związków chemicznych w pobliżu miejsc ich pobrania. Badania wykonano w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010.

**Słowa kluczowe:** dioksyny, furany, PCB, ryby słodkowodne, stężenie

Związki chemiczne określane obecnie mianem dioksyny (polichlorowane dibenzo-p-dioksyny, polichlorowane dibenzofurany i dioksynopodobne PCB) należą do trwałych zanieczyszczeń organicznych, powstających jako produkty uboczne różnorodnych procesów spalania [1]. Drogą powietrzną przenoszone są na duże odległości i ulegają

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Radiobiologii, al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy, tel. 81 889 33 52, fax 81 886 25 95, email: nrvidioxin@piwet.pulawy.pl, jagoda@piwet.pulawy.pl, szczepan.mikolajczyk@piwet.pulawy.pl, sebastian.maszewski@piwet.pulawy.pl, malgorzata.warenik@piwet.pulawy.pl, monika.baran@piwet.pulawy.pl

\*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

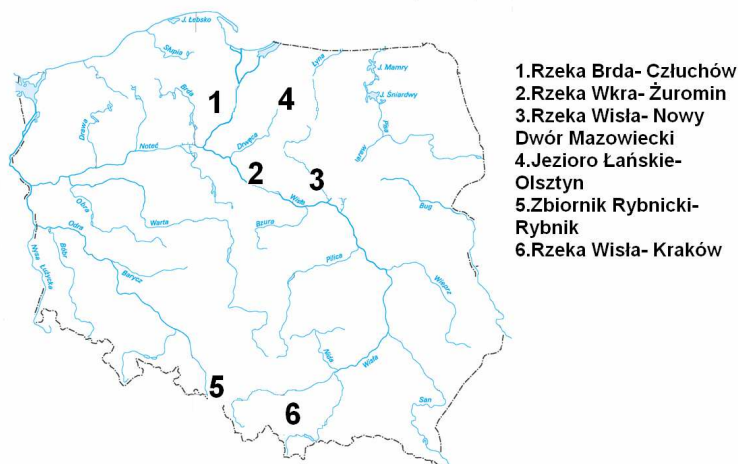
depozycji na lądzie i w wodzie. W zbiornikach wodnych, będących środowiskiem bytowania wielu gatunków zwierząt, gromadzone są w osadach dennych. Z powodu swoich właściwości lipofilnych kumulują się w tkankach zwierzęcych i w organizmie ludzi. Do organizmu człowieka dostają się głównie drogą pokarmową wraz z żywnością pochodzenia zwierzęcego i, osiągając pewne stężenie, wywierają efekt toksyczny [2].

Są to związki o silnym potencjale toksycznym (hepatotoksyczne, immunotoksyczne, kancerogenne), które poprzez aktywację transkrypcji dużej gamy genów enzymów metabolicznych zaburzają homeostazę organizmu i wpływają na zmianę działania układu wydzielania wewnętrznego, czego skutki często są widoczne dopiero w kolejnych pokoleniach. Do najpoważniejszych należy obniżenie potencjału rozrodczego ludzi [3].

W Polsce, w Zakładzie Radiobiologii Państwowego Instytutu Weterynaryjnego - Państwowego Instytutu Badawczego prowadzone są od 2006 roku regularne urzędowe badania poziomów dioksyn w różnych produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego (mleku, jajach, mięsie wieprzowym, wołowym, drobiowym, rybach bałtyckich) [4]. Ponieważ ryby słodkowodne stanowią część naszej diety, ze względu na bezpieczeństwo i zdrowie konsumentów wiedza o stopniu ich zanieczyszczenia jest także bardzo istotna. Brak tych danych dotyczących ryb z polskich wód śródlądowych stał się jedną z przyczyn podjęcia projektu badawczego, którego wstępnym celem jest określenie poziomów dwudziestu dziewięciu kongenerów dioksyn i związków dioksynopodobnych w tkance mięśniowej wolno żyjących ryb słodkowodnych z wybranych rzek i jezior o różnym stopniu zanieczyszczenia. Badania prowadzone są w ramach projektu badawczo-rozwojowego NCBR nr 12-0127-10/2010.

## Materiał

Materiał do badań wstępnych stanowiły ryby pobrane z sześciu rzek i jezior w 2011 roku.



Rys. 1. Punkty pobrania ryb słodkowodnych

Fig. 1. Sampling points of freshwater fishes

Wody o potencjalnie wysokim poziomie skażenia reprezentowała Wisła w okolicy Krakowa (województwo małopolskie), Wisła na wysokości Nowego Dworu Mazowieckiego (województwo mazowieckie) oraz Zbiornik Rybnicki (województwo śląskie). Jako obszary wodne nieskażone wytypowano Jezioro Łańskie koło Olsztyna (województwo warmińsko-mazurskie) oraz rzekę Brdę w okolicy Człuchowa (województwo pomorskie) i rzekę Wkrę na wysokości Żuromina (województwo mazowieckie) (rys. 1).

Badania porównawcze wykonano dla ryb drapieżnych, stojących na szczycie wodnego łańcucha pokarmowego, i ryb wszystkożernych. Z gatunków ryb drapieżnych badaniu poddane zostały mięśnie 9 sandaczy (*Sander lucioperca*), 6 szczupaków (*Esox lucius*), 2 okoni (*Perca fluviatilis*) i 2 boleni (*Aspius aspius*). Z gatunków wszystkożernych - mięśnie 14 leszczy (*Abramis brama*), 12 płoci (*Rutilus rutilus*) i 3 kleni (*Squalius cephalus*).

## Metoda

Analizy chemiczne wykonano metodą rozcieńczeń izotopowych, stosując do rozdzielenia i detekcji 29 kongenerów badanych związków jedyny uznawany w badaniach urzędowych zestaw aparaturowy, tj. chromatograf gazowy sprzężony z wysokorozdzielczym spektrometrem mas (HRGC-HRMS). Oznaczano stężenia 29 kongenerów dioksyn: siedem polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD), dziesięć polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF), dwanaście dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB). Zastosowana metoda badawcza spełniała wymagania przepisów Komisji Europejskiej [5].

Tabela 1

Zawartość dioksyn w mięśniach ryb z wód czystych

Table 1

Dioxin content in the muscle of fish from clean waters

Miejsce pobrania	Gatunek	Sposób odżywiania		[pg WHO-TEQ/g ś.m.] (± odch. std)		
				PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F/dlPCB
Brda	leszcz (n = 4)	wszystkożerne	średnia	0,16 ± 0,03	0,20 ± 0,00	0,35 ± 0,03
			zakres	0,14-0,20	0,20-0,20	0,34-0,40
	sandacz (n = 3)	drapieżne	średnia	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,35 ± 0,02
			zakres	0,14-0,15	0,20-0,22	0,33-0,37
Wkra	płoc (n = 6)	wszystkożerne	średnia	0,15 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,34 ± 0,02
			zakres	0,14-0,17	0,20-0,22	0,33-0,39
	okoń (n = 2)	drapieżne	średnia	0,13 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,33 ± 0,00
			zakres	0,13-0,13	0,20-0,20	0,33-0,33
Jezioro Łańskie	szczupak (n = 3)	drapieżne	średnia	0,14 ± 0,01	0,20 ± 0,00	0,34 ± 0,01
			zakres	0,13-0,16	0,20-0,20	0,33-0,35

Zasada zastosowanej metody analitycznej była następująca: mięśnie po homogenizacji i liofilizacji, wzbogacone wzorcami znakowanymi izotopem węgla <sup>13</sup>C, poddawano przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikiem (ASE). Jako mieszaninę rozpuszczalników ekstrakcyjnych stosowano dichlorometan/heksan w stosunku objętościowym 50/50 pod ciśnieniem 10 MPa i w temperaturze 100°C. W kolejnym etapie ekstrakt poddawano procesowi oczyszczania i separacji frakcji PCDD/F, mono-ortho i non-ortho PCB na kolumnach chromatograficznych. Zebrane trzy frakcje zostały zagęszczone i wzbogacone

bezpośrednio przed detekcją wzorcami odzysku (1,2,3,4 TCDD i PCB 111). Analizę jakościową i ilościową prowadzono w chromatografii gazowej połączonej z wysokorozdzielczym spektrometrem mas (Thermo Scientific, Niemcy). Rozdział badanych 29 kongenerów następował na kapilarnej kolumnie chromatograficznej o długości 60 m x 0.25 mm ze słabo polarną fazą stacjonarną o grubości 0,1  $\mu\text{m}$  (Agilent J & W Scientific, USA). Detektor, wysokorozdzielczy spektrometr mas (MAT 95 XP) pracował w systemie jonizacji elektronami (EI).

W celu zapewnienia jakości badań, równoległe z każdą serią 10 próbek, prowadzona była analiza ślepej próbki odczynnikowej oraz materiału odniesienia (olej rybny - FAPAS T0645). Zewnętrzne zapewnienie jakości badań uzyskiwano poprzez pozytywne wyniki uczestnictwa w badaniach biegłości (badania PT), organizowanych przez Europejskie Laboratorium Referencyjne ds. dioksyn (EURL) z siedzibą we Freiburgu.

Tabela 2

Zawartość dioksyn w mięśniach ryb z rzek i jezior uznanych jako potencjalnie zanieczyszczone

Table 2

Dioxin content in the muscle of fish from waters potentially contaminated

Miejsce pobrania	Gatunek	Sposób odżywiania		[pg WHO-TEQ/ g ś.m.] ( $\pm$ odch. std)		
				PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F/dlPCB
Wisła (Kraków)	leszcz (n = 4)	wszystkożerne	średnia	0,52 $\pm$ 0,17	1,98 $\pm$ 0,74	2,50 $\pm$ 0,89
			zakres	0,27-0,63	1,06-2,86	1,33-3,49
	płoć (n = 2)		średnia	0,45 $\pm$ 0,28	1,26 $\pm$ 0,22	1,70 $\pm$ 0,50
			zakres	0,25-0,64	1,10-1,41	1,35-2,06
	kleń (n = 3)		średnia	0,56 $\pm$ 0,10	2,26 $\pm$ 0,36	2,82 $\pm$ 0,46
			zakres	0,45-0,65	1,84-2,46	2,29-3,11
Wisła (Nowy Dwór Mazowiecki)	leszcz (n = 3)	wszystkożerne	średnia	0,44 $\pm$ 0,16	0,85 $\pm$ 0,35	1,29 $\pm$ 0,50
			zakres	0,30-0,61	0,61-1,25	0,90-1,86
	płoć (n = 4)	średnia	0,18 $\pm$ 0,03	0,37 $\pm$ 0,18	0,54 $\pm$ 0,21	
		zakres	0,14-0,22	0,20-0,57	0,35-0,79	
	sandacz (n = 2)	drapieżne	średnia	0,13 $\pm$ 0,00	0,21 $\pm$ 0,00	0,35 $\pm$ 0,00
			zakres	0,13-0,14	0,21-0,22	0,35-0,35
	szczupak (n = 3)		średnia	0,15 $\pm$ 0,01	0,27 $\pm$ 0,07	0,43 $\pm$ 0,08
			zakres	0,15-0,16	0,20-0,34	0,35-0,51
	boleń (n = 2)		średnia	0,27 $\pm$ 0,07	1,23 $\pm$ 0,46	1,50 $\pm$ 0,39
			zakres	0,22-0,32	0,91-1,56	1,22-1,78
Zbiornik Rybnicki	leszcz (n = 3)	wszystkożerne	średnia	0,97 $\pm$ 0,32	0,73 $\pm$ 0,24	1,70 $\pm$ 0,55
			zakres	0,61-1,25	0,45-0,87	1,07-2,12
	sandacz (n = 4)	drapieżne	średnia	0,16 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,02	0,38 $\pm$ 0,04
			zakres	0,14-0,19	0,20-0,25	0,33-0,41

## Wyniki i ich omówienie

Wyniki oznaczeń dioksyn, furanów i dl-PCB w tkance mięśniowej ryb pochodzących z wód czystych i potencjalnie zanieczyszczonych z uwzględnieniem sposobu odżywiania się ryb przedstawiono w tabelach 1 i 2. Nie stwierdzono zawartości PCDD, PCDF i dl-PCB w stężeniach przekraczających maksymalne dopuszczalne limity dla tych związków, które do końca 2011 roku wynosiły 4 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g świeżej masy,

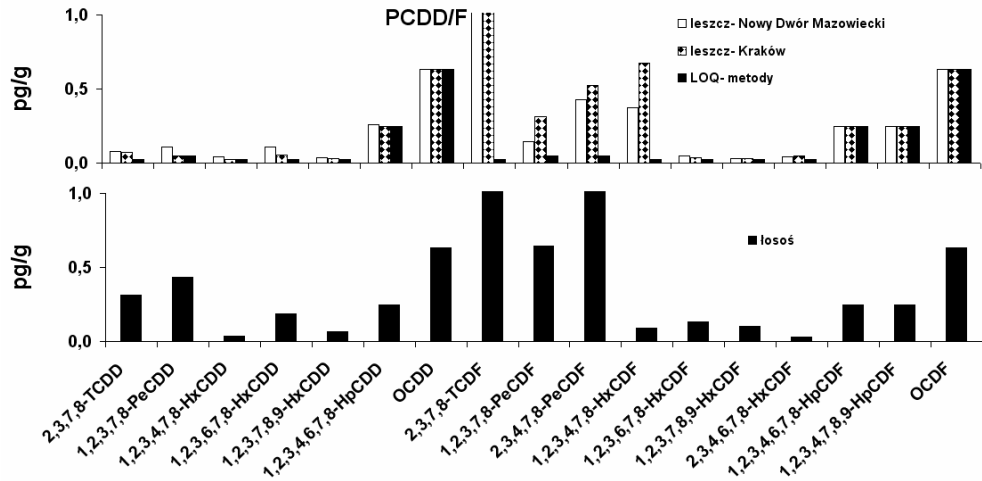
oraz 8 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. [6]. Należy nadmienić, że nowe zaostrzone limity dla dioksyn obowiązują od 2012 roku.

Najniższe stężenia stwierdzono w rzekach Wkrze, Brdzie i Jeziorze Łańskim. Średnio wyniosły  $0,34 \pm 0,02$ ;  $0,35 \pm 0,02$ ;  $0,34 \pm 0,02$  pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. (tab. 1). Najwyższe stężenia stwierdzono w rybach pochodzących z Wisły, pobranych na wysokości miasta Krakowa. W mięśniach leszcza poziom dioksyn i furanów wyniósł  $0,63 \pm 0,09$  pg WHO-PCDD/F/g świeżej masy, natomiast suma 29 kongenerów -  $3,49 \pm 0,58$  pg WHO-TEQ/g świeżej masy (tab. 2). Dioksynopodobne PCB stanowiły około 80% zanieczyszczeń. Pozostałe próbki leszczy, płoci i kleni zawierały stężenia od 1,33 do 3,11 pg WHO-PCDD/F - PCB-TEQ/g ś.m. i były znacznie wyższe od stężeń w rybach z rejonów Brdy, Wkry i Jeziora Łańskiego (tab. 1). Podwyższone stężenia badanych związków mogą być wynikiem wysokich poziomów pyłu zawieszonego (często przekraczających poziomy alarmowe). Jest on mieszaniną stałych i ciekłych drobnych cząstek zawieszonych w powietrzu, pochodzenia naturalnego lub antropogenne (organiczne i nieorganiczne produkty niekompletnego spalania, w tym dioksyn) [7-9]. Niewiele niższą zawartość badanych związków w mięśniach ryb zaobserwowano na środkowym odcinku Wisły na wysokości Nowego Dworu Mazowieckiego, wokół którego zlokalizowanych jest wiele obiektów przemysłu chemicznego i wytwórnie opakowań. W mięśniach trzech leszczy średnie stężenie wyniosło  $1,29 \pm 0,50$  pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. W dwóch próbkach drapieżnych boleni wykryto dioksyny na poziomie  $1,78 \pm 0,30$  i  $1,22 \pm 0,20$  pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g świeżej masy. W mięśniach tych ryb dominowały dl-PCB; w mięśniach leszcza stanowiły 65%, zaś bolenia 80%.

Podwyższone stężenia dioksyn, furanów i dl-PCB stwierdzono również w rybach ze Zbiornika Rybnickiego, który powstał przez spiętrzenie wód rzeki Rudy. Jego zadaniem jest chłodzenie turbin elektrowni węglowej, zużywającej rocznie ponad 4 mln ton węgla. W mięśniach trzech leszczy z tych wód średnie stężenie wyniosło  $1,70 \pm 0,55$  pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g ś.m. (tab. 2). Dominowały dioksyny i furany (około 57%) w przeciwieństwie do ryb z Wisły z okolic Krakowa, gdzie przeważały kongenery dl-PCB co wskazuje na inne źródło zanieczyszczenia. Podwyższone stężenia dioksyn i furanów mogą wynikać z bezpośredniego sąsiedztwa elektrowni, aczkolwiek prezentowany poziom zanieczyszczenia jest stosunkowo niski, prawdopodobnie dzięki skutecznemu odpylaniu gazów odlotowych [10].

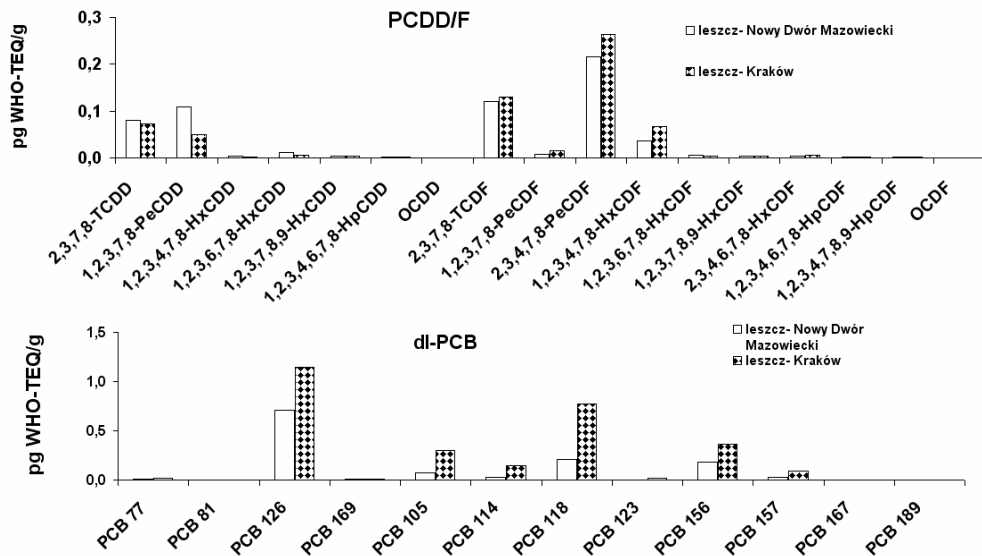
We wszystkich badanych gatunkach ryb profil kongenerów dioksyn i furanów był zbliżony do profilu ryb bałtyckich; dominowały furany, a wśród nich 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF. W rybach słodkowodnych dodatkowo występował kongener 1,2,3,4,7,8-HxCDF (rys. 2). Dominującymi kongenerami dl-PCB były PCB 118 i 105. O toksyczności próbki decydują kongenery o wyższych współczynnikach toksyczności WHO-TEF. Wartości współczynników WHO-TEF zostały przyjęte zgodnie z konkluzjami z posiedzenia WHO w Sztokholmie, w Szwecji, w dniach 15-18 czerwca 1997 r. [11]. Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 1881/2006 [6], zostały ustalone dopuszczalne limity wyrażone w równoważnikach toksyczności Światowej Organizacji Zdrowia (WHO-TEQ) dla sumy PCDD i PCDF oraz oddzielnie dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB. Równoważniki toksyczności TEQ stanowią sumy stężeń poszczególnych kongenerów pomnożonych przez TEF. Na poziom toksyczności ryb słodkowodnych wpływa pięć kongenerów dioksyn i furanów: 2,3,4,7,8 PeCDF, 2,3,7,8 TCDF,

1,2,3,7,8 PeCDD, 2,3,7,8 TCDD, 1,2,3,4,7,8 HxCDF (rys. 3). Wśród PCB największy wkład w toksyczność wnoszą PCB 126 i 118 (rys. 3).



Rys. 2. Porównanie profili PCDD/F w mięśniach ryb z Wisły i z Morza Bałtyckiego

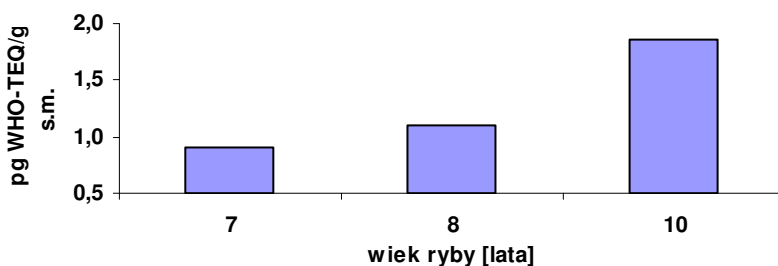
Fig. 2. PCDD/F profiles comparison in muscle of fish from the Vistula River and the Baltic Sea



Rys. 3. Poziomy kongenerów PCDD/F i dl-PCB wyrażone w pg WHO-TEQ/g ś.m. w mięśniach leszcza

Fig. 3. Levels of PCDD / F and dl-PCBs in bream muscle expressed in pg WHO-TEQ / g fresh weight

Biorąc pod uwagę sposób odżywiania ryb (ryby wszystkożerne i drapieżne), spodziewano się znaleźć większe stężenia w gatunkach ryb drapieżnych, które znajdują się na szczycie wodnego łańcucha pokarmowego. Tymczasem wyższą zawartość dioksyn, furanów i PCB stwierdzono u gatunków ryb wszystkożernych. Najczęściej badanym gatunkiem ryb wszystkożernych był leszcz, którego sposób pobierania pokarmu (zasysanie zanieczyszczonych dioksynami osadów dennych wraz z pokarmem) może być powodem gromadzenia w tkankach wyższych stężeń dioksyn. Gatunki wszystkożerne zawierały mieszaninę PCDD/PCDF o stężeniu  $0,38 \pm 0,29$  pg WHO-PCDD/F-TEQ/g ś.m. oraz  $1,23 \pm 0,85$  pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g świeżej masy. Średnie stężenie oznaczone w 19 próbkach ryb drapieżnych wyniosło  $0,16 \pm 0,05$  pg WHO-PCDD/F-TEQ/g ś.m. oraz  $0,49 \pm 0,36$  pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g świeżej masy.



Rys. 4. Zawartość dioksyn w mięśniach w zależności od wieku ryby (leszcz)

Fig. 4. Dioxin content in the muscle, depending on the age of the fish (bream)

Na podstawie prowadzonych badań w różnych krajach wiadomo, że wraz z wiekiem wzrasta zawartość ustrojowa dioksyn w organizmach zwierzęcych. Biorąc pod uwagę wiek badanych ryb, mięśnie starszych leszczy złowionych w Wiśle na wysokości Nowego Dworu Mazowieckiego wykazywały wzrost zawartości tkanki tłuszczowej wraz z wiekiem oraz wzrost ich stężenia w tkance mięśniowej. Ponad 2,5-krotny przyrost masy ciała leszczy w wieku 7 i 10 lat powodował dwukrotny wzrost zawartości tłuszczu oraz dwukrotny wzrost stężenia 29 badanych kongenerów (rys. 4). Porównując uzyskane wyniki badań własnych z pochodzącymi z obszaru Niemiec, gdzie badano mięśnie leszcza w wieku 8-12 lat, w wieku analogicznym jak badane ryby z okolic Nowego Dworu Mazowieckiego, badacze niemieccy stwierdzili 3 do 7 razy wyższe stężenia sumy dioksyn, furanów i PCB w Łabie i od 4 do 12 razy wyższe stężenia w Renie [12]. Dane dotyczące poziomów dioksyn w rybach z obszaru Wielkiej Brytanii przedstawiają szeroki zakres stężeń i w zależności od miejsca pobrania próbek wynosi on od 0,10 do 32,30 pg WHO-TEQ/g ś.m. Najbardziej skażone próbki pochodziły ze szkockiej rzeki [13]. Dużo wyższe stężenia dioksyn oznaczono w rybach z rzek szwajcarskich; maksymalne stężenie wynosiło 97 pg WHO-TEQ/g świeżej masy [14].

Uzyskane wyniki wskazują na niski stopień skażenia ryb z badanych polskich rzek i jezior.

## Wnioski

1. Poziomy dioksyn, furanów i dl-PCB w tkankach ryb słodkowodnych odławianych z wybranych rzek i jezior są niskie i stanowią do 43% dopuszczalnych przepisami unijnymi stężeń.
2. Ryby wszystkożerne kumulowały więcej badanych związków niż drapieżne.
3. Najwięcej dioksyn i PCB zgromadziły leszcze bytujące w strefie dennej wód.

## Podziękowania

Powyższe wstępne badania były możliwe w wyniku uzyskania wsparcia w ramach projektu badawczo-rozwojowego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju NCBR nr 12-0127-10/2010.

Autorzy pragną podziękować Pani Halinie Dudek i Pani Iwonie Grochowskiej za pomoc w wykonaniu analiz chemicznych.

## Literatura

- [1] Quass U, Fernann M, Broker G. The European Dioxin Emission Inventory, Stage II. 2000. [http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/stage2/volume\\_1.pdf](http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_1.pdf).
- [2] US EPA 1994 Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds. Exposure Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development. EPA/600/6-88/005Ca-c. Review Draft. June 1994.
- [3] Kogevinas M. Hum Reprod Update. 2001;7:331-339.
- [4] Piskorska-Pliszczyńska J, Warenik-Bany M, Maszewski S, Mikołajczyk S, Górąj Ł. Raport z badań kontrolnych dioksyn, furanów, dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli(dl-PCB) i niedioksynopodobnych PCB (ndl-PCB) u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego przeprowadzonych w roku 2011. <http://www.wetgiw.gov.pl>.
- [5] Rozporządzenia Komisji (WE) nr 1883/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 32-43.
- [6] Rozporządzenia Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 5-24.
- [7] Umlauf G, Christoph EH, Eisenrich SJ, Paradiz B, Vives I. Sci Pollut Res. 2010;17:462-469. DOI: 10.1007/s11356-009-0215-4.
- [8] Krajowy bilans emisji SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, NMLZO, NH<sub>3</sub>, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2009-2010 w układzie klasyfikacji SNAP i NFR. Warszawa 2012 r. [http://www.kobize.pl/materialy/Inwentaryzacje\\_krajowe/2012/Raport\\_LRTAP\\_2010.pdf](http://www.kobize.pl/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/2012/Raport_LRTAP_2010.pdf).
- [9] Główny Inspektorat Ochrony środowiska.: Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM 10 i PM 2.5 z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu w tym metali ciężkich i WWA. Raport końcowy. Warszawa 2008. [http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/analiza\\_stanu\\_zanieczyszczenia\\_PM10\\_2\\_5.pdf](http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/analiza_stanu_zanieczyszczenia_PM10_2_5.pdf).
- [10] <http://www.edfrybnik.pl>.
- [11] Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld AT, Brunström B, Cook P, Feeley M, et al. Environ Health Perspect. 1998;106(12):775-792.
- [12] Schroter-Kermani C, Herrmann T, Papke O, Stachel B. Organohalogen Compd. 2004;66:1779-1782.
- [13] Mortimer DN, Baskaran C, Rose MD, Fernandes A. Organohalogen Compd. 2011;73:348-351.
- [14] Zennegg M, Shmidt P, Trempt J. Organohalogen Compd. 2010;72:362-365.

## THE CONTENT OF DIOXINS IN FISH FROM THE SELECTED POLISH WATER RESERVOIRS

National Veterinary Research Institute - State Research Institute, Department of Radiobiology, Pulawy

**Abstract:** Dioxins are a group of organochlorine compounds which are toxic to humans. This group includes seven congeners polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), ten polychlorinated dibenzofurans (PCDF), and



twelve dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCB). The main source of exposure for humans is the food of animal origin (over 80%). Because fish are part of our diet, due to the safety and health of consumers, knowledge about their degree of pollution is very important. In Europe had many studies on pollution of dioxin and PCBs in fish from different rivers and water reservoirs. The lack of information on the level of concentrations of these compounds in fish originating from the Polish inland waters became one of the reasons for a research project, whose purpose is to define the levels of twenty nine congeners dioxins and PCBs in muscle of free-living fish. Forty nine samples of bream (*Abramis brama*), zander (*Sander lucioperca*), pike (*Esox lucius*), asp (*Aspius Aspius*), roach (*Rutilus rutilus*), perch (*Perca fluviatilis*) caught in Polish five rivers and reservoirs: the river Wkra (Zuromin), Brda (Czluchow), Vistula (Nowy Dwor Mazowiecki, and Cracow), Rybnik Reservoir (Rybnik) and Lansk Lake (Olsztyn) were tested. Chemical analyzes were made using isotope dilution technique with high-resolution gas chromatograph and mass spectrometry detection (HRGC-HRMS). The results have showed there were no samples exceeding the maximum limits, which for the fish in accordance with Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 are set to 4 pg WHO-TEQ for PCDD/F and 8 pg WHO-TEQ for PCDD/F and dl-PCB per gram of fresh weight (f.w.). In waters classified as a clean: Brda, Wkra, Lanskie Lake, concentrations of compounds were very low, and were at the limit of quantification of the method, which is 0.13 pg WHO-TEQ/g f.w. for dioxins and furans and for the sum of 29 congeners 0.33 pg WHO-TEQ/g f.w. Potentially contaminated waters (the Vistula River and Rybnik Reservoir) concentrations of tested compounds were increased in varying degrees to the clean waters and depending on the place of collection of fish. PCDDs, PCDFs (Rybnik Reservoir) or dl-PCBs (Vistula River) were dominating compounds. The fish from the Vistula River the vicinity of Cracow, which contained the highest concentrations of tested compounds, dl-PCBs were found at concentrations of  $1.06 \pm 0.18$  to  $2.86 \pm 0.48$  pg WHO-TEQ/g f.w. The sum of all dioxin and dl-PCB congeners were in the range from  $1.33 \pm 0.22$  to  $3.49 \pm 0.58$  pg WHO-TEQ/g f.w. The elevated concentrations of dioxins in fish tissues from Vistula in Cracow and Nowy Dwor Mazowiecki vicinity as well as Rybnik Reservoir indicate contamination of the aquatic environment by dioxins and PCBs, and the existence of sources of these chemicals in the vicinity of fish collection.

**Keywords:** dioxin, furans, PCBs, freshwater fish, the concentration

