

Jadwiga PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA<sup>1</sup>, Sebastian MASZEWSKI<sup>1</sup>  
Małgorzata WARENIK-BANY<sup>1</sup>, Szczepan MIKOŁAJCZYK<sup>1</sup> i Tadeusz WIJASZKA<sup>1</sup>

## AKUMULACJA PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB W RYBACH BAŁTYCKICH I SŁODKOWODNYCH

### ACCUMULATION OF PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB IN BALTIC AND FRESHWATER FISH

**Abstrakt:** Dioksyny należą do grupy związków toksycznych, niebezpiecznych dla zdrowia ludzi. Głównym źródłem narażenia na polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF), dioksynopodobne polichlorowane bifenyle (dl-PCB), popularnie zwane dioksynami, oraz niedioksynopodobne polichlorowane bifenyle (ndl-PCB) jest żywność pochodzenia zwierzęcego, w tym ryby. Celem pracy było porównanie bioakumulacji 35 kongenerów wyżej wymienionych grup związków w rybach bałtyckich i rybach słodkowodnych. W latach 2006-2009 przeprowadzono badania zanieczyszczenia ryb bałtyckich i ryb słodkowodnych kongenerami PCDD, PCDF, dl-PCB oraz ndl-PCB. Wykonano analizy 113 próbek ryb bałtyckich (śledź, łosoś i szprot) oraz analizy 40 próbek ryb słodkowodnych hodowlanych (karp i pstrąg). W badaniach zastosowano metodę wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC-HRMS). Wysoka rozdzielczość spektrometru mas, powyżej 10 000, pozwala na identyfikację i oznaczenie ilościowe dioksyn i związków pokrewnych na poziomie setnych części pg/g. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dioksyny, furany i PCB występują w większych stężeniach w rybach bałtyckich niż w rybach słodkowodnych. Poziom dioksyn jest 1,4 razy, furanów 10 razy, dl-PCB ponad 13 razy oraz ndl-PCB 12 razy wyższy w rybach bałtyckich. Dominującymi kongenerami dioksyn w rybach bałtyckich są OCDD, 1,2,3,7,8PeCDD, 1,2,3,4,6,7,8HpCDD, natomiast OCDD i 1,2,3,4,6,7,8HpCDD w rybach słodkowodnych. Dominującymi kongenerami furanów w obu grupach ryb są 2,3,7,8 TCDF, 2,3,4,7,8PeCDF oraz w rybach bałtyckich także OCDF. Spośród dioksynopodobnych PCB w obu grupach przeważają kongenery 105 i 118, zaś spośród niedioksynopodobnych PCB kongenery 138 i 153. Średnie stężenia ndl-PCB w rybach bałtyckich wynoszą około 25 ng/g, natomiast w rybach słodkowodnych około 2,1 ng/g. Po uwzględnieniu współczynników toksyczności (WHO-TEF<sub>1998</sub>) zawartość PCDD/F wyrażona w WHO-TEQ w rybach bałtyckich zbliża się często do limitu ostrzegawczego, który dla ryb wynosi 3 pg/g świeżej masy. Znacznie większa akumulacja dioksyn w rybach bałtyckich wynika z ich przebywania w zanieczyszczonym środowisku wodnym.

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

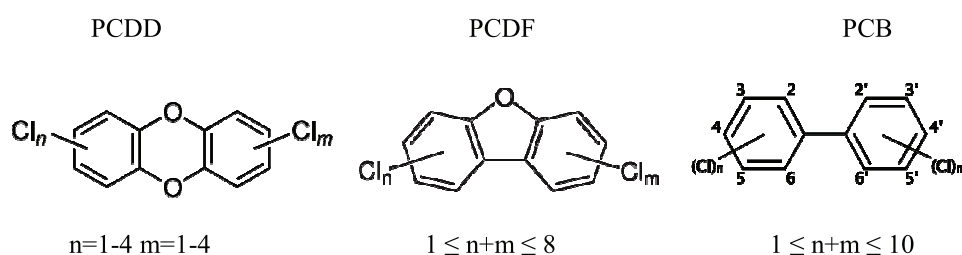
Dioksyny są grupą polichlorowanych związków pierścieniowych (rys. 1). Należą do trwałych zanieczyszczeń organicznych stanowiących zagrożenie dla zdrowia ludzi ze względu na ich toksyczne oddziaływanie. Negatywne skutki narażenia to między innymi: zmiany skórne (łac. *chloracne*, trądzik chlorowy), zaburzenia w równowadze hormonalnej, upośledzenie funkcji gonad męskich i żeńskich, endometrioza, choroby wieńcowe, cukrzyca, neurobehawioralne defekty rozwojowe oraz rak [1-4].

Źródłem zanieczyszczenia środowiska dioksynami są procesy spalania, w tym spalanie odpadów komunalnych, odpadów medycznych, przemysłowych, spalanie paliw kopalnianych (węgiel kamienny, brunatny). Dioksyny powstają również w przemyśle papierniczym, celulozowym i hutniczym. Od 1985 roku ilość dioksyn emitowanych do środowiska ze źródeł przemysłowych została znacznie zmniejszona [5]. Dużym problemem pozostało niekontrolowane spalanie odpadów komunalnych w piecach domowych oraz

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

spalanie paliw o niskiej jakości (węgla kamiennego i brunatnego) [6]. Obecność dioksyn w środowisku, a co za tym idzie - ich akumulacja w tkankach zwierzęcych powoduje, że żywność pochodzenia zwierzęcego jest dla człowieka głównym źródłem narażenia. Ponad 90% dioksyn pobieranych jest wraz z żywnością.

Celem niniejszej pracy było porównanie w rybach bałtyckich i słodkowodnych, hodowlanych akumulacji 35 kongenerów: polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF), dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB), popularnie zwanych „dioksynami”, oraz niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (ndl-PCB).



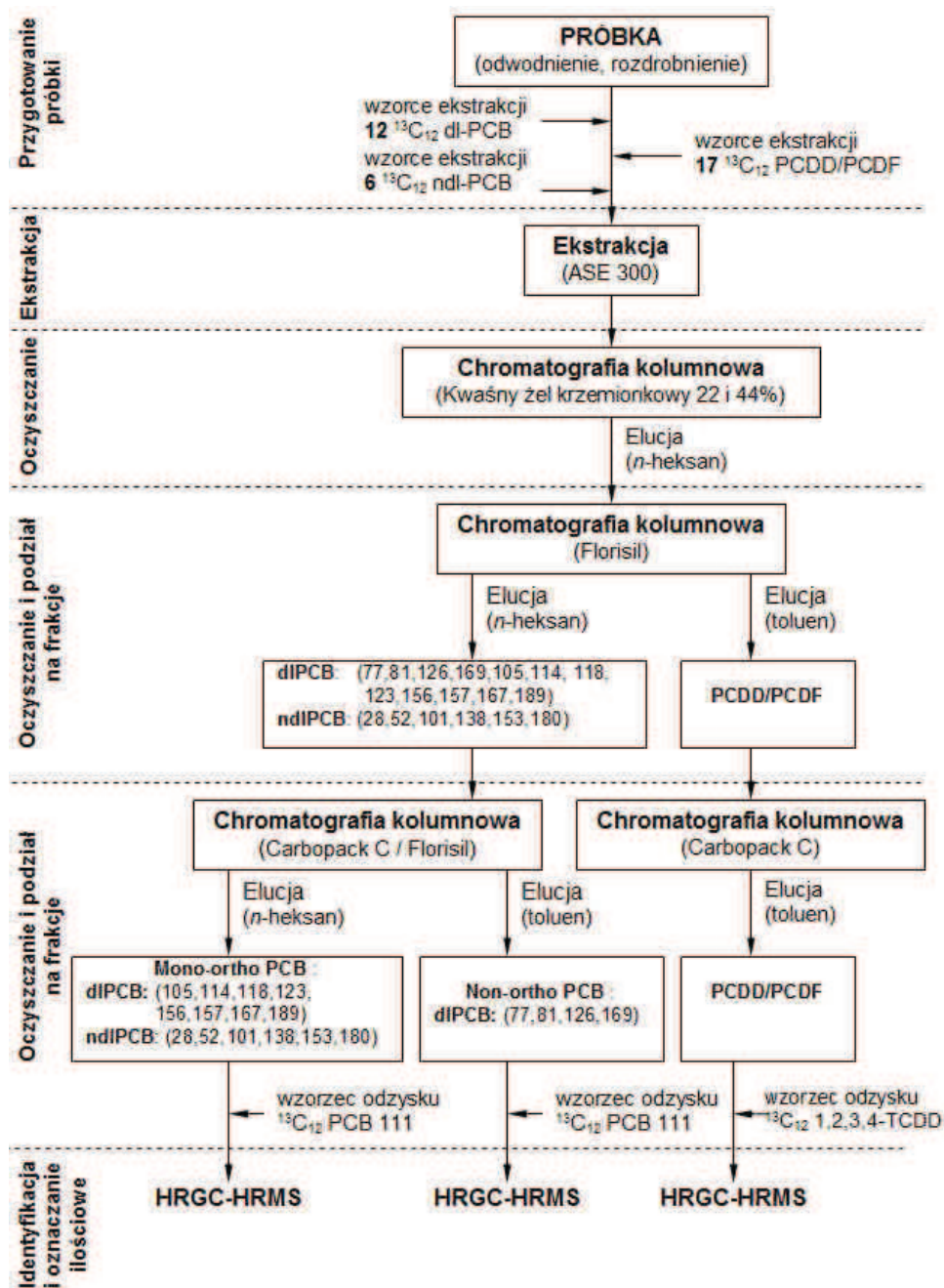
Rys. 1. Wzory strukturalne dioksyn

Fig. 1. Chemical structure of dioxins

### Material, metody

Materiał do badania stanowiły mięśnie trzech gatunków ryb bałtyckich (śledzia, szprotka i łososia) oraz dwa gatunki ryb hodowlanych (karpia i pstrąga). Próbkę do badań zostały pobrane przez Inspekcję Weterynaryjną zgodnie z instrukcją Głównego Lekarza Weterynarii [7].

Pobrane próbki zostały poddane analizie akredytowaną, chemiczną metodą wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC/HRMS), spełniającą wymagania Rozporządzenia 1883/2006/WE z dnia 19 grudnia 2006 r., ustanawiającego metody pobierania próbek i ich analizy do celów urzędowej kontroli PCDD, PCDF i dl-PCB w środkach spożywczych [8]. Analiza jest wieloetapowa. W pierwszym etapie próbka zostaje homogenizowana i odwodniona, następnie poddana przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikami (ASE). Po oczyszczeniu i rozdzieleniu na frakcje na kolumnach chromatograficznych końcowym etapem jest detekcja z zastosowaniem metody *wysokorozdzielczej chromatografii gazowej połączonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas*, HRGC/HRMS (rys. 2). Metoda pozwala na ilościowe oznaczenie 7 polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn (PCDD), 10 dibenzofuranów (PCDF), 12 dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB) oraz 6 niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (ndl-PCB) w rybach dzięki zastosowaniu techniki spektrometrii mas rozcieńczenia izotopowego o rozdzielczości 10 000. Wykrywalność metody wynosi setne części pg/g.



Rys. 2. Schemat analizy dioksyn

Fig. 2. Chart of dioxin analysis

## Wyniki i ich omówienie

Zawartość PCDD, PCDF, dl-PCB oraz ndl-PCB w rybach bałtyckich i hodowlanych przedstawiono w tabeli 1. Stwierdzono większą akumulację dioksyn, furanów oraz PCB w rybach morskich. Średnia suma stężeń kongenerów PCDD w rybach bałtyckich jest około 40% większa niż w rybach słodkowodnych (rys. 3A). Furanów w rybach bałtyckich jest 12 razy więcej (rys. 3B). Porównanie poziomów PCB wskazuje na 13 razy większe stężenie dl-PCB i 12 razy większe stężenie ndl-PCB w rybach morskich (rys. 3C, D).

Z powyższych danych wynika, że dominującą wśród „dioksyn” jest grupa dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (dl-PCB); stanowi ona ponad 99% stężenia sumy PCDD, PCDF, dl-PCB w rybach (tab. 1, kolumna 7).

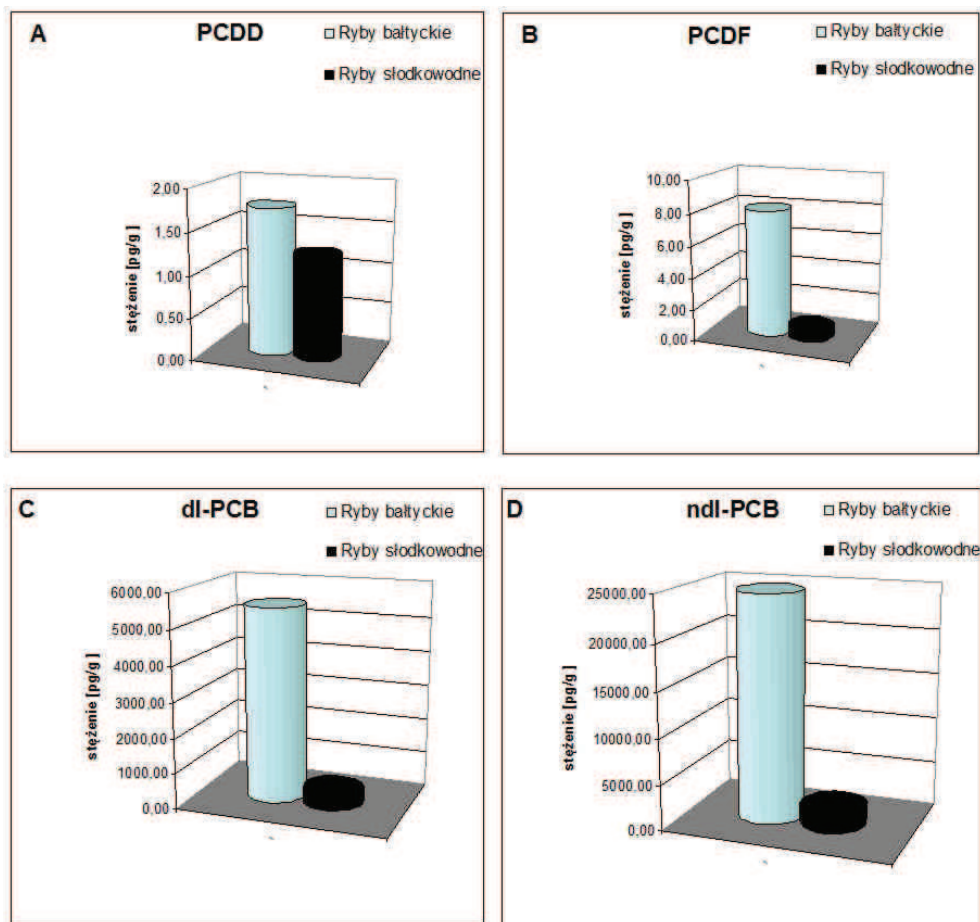
Wśród badanych ryb bałtyckich najbardziej zanieczyszczoną badanymi związkami rybą jest łosoś, najmniej zaś śledź (tab. 1, kolumna 4, kolumna 8). Z pięciu badanych ryb karp zawiera sumarycznie najmniej „dioksyn” (tab. 1, kolumna 4) oraz ndl-PCB (tab. 1, kolumna 8).

Tabela 1  
Zawartość PCDD, PCDF, dl-PCB i ndl-PCB w rybach bałtyckich i słodkowodnych

Table 1  
The contents of PCDDs, PCDFs, dl-PCB and ndl-PCB in the Baltic and freshwater fish

			PCDD [pg/g]	PCDF [pg/g]	dl-PCB [pg/g]	suma PCDD, PCDF, dl-PCB [pg/g]
			1	2	3	4
łosoś	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	1,91 ±0,44	10,11 ±3,47	8853,99 ±3100	8866,02
		zakres stężeń	1,12÷3,41	3,17÷20,20	1950,30÷15996,80	
śledź	n = 37	średnia ± odchylenie standardowe	1,58 ±0,31	6,16 ±2,44	3433,84 ±1262,76	3441,59
		zakres stężeń	1,30÷2,66	3,18÷14,49	1768,92÷7638,49	
szprot	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	1,80 ±0,30	8,04 ±2,37	4136,52 ±1282,07	4146,38
		zakres stężeń	1,06÷2,5	1,51÷14,24	410,81÷6630,08	
karp	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	1,40 ±0,83	0,96 ±0,53	311,13 ±7,18	313,49
		zakres stężeń	0,94÷4,00	0,38÷2,17	306,25÷331,33	
pstrąg	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	1,07 ±0,08	0,6 ±0,14	512,64 ±194,15	514,31
		zakres stężeń	1,02÷1,37	0,39÷0,91	313,8÷964,24	

			% PCDD	% PCDF	% dl-PCB	ndl-PCB [pg/g]
			5	6	7	8
łosoś	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	0,02	0,11	99,86	36094,87 ± 14724,02
		zakres stężeń				1116,70÷60844,09
śledź	n = 37	średnia ± odchylenie standardowe	0,05	0,18	99,77	16726,41 ±6971,02
		zakres stężeń				7199,36÷42156,48
szprot	n = 38	średnia ± odchylenie standardowe	0,04	0,19	99,76	21986,69 ±8758,76
		zakres stężeń				1457,02÷46020,47
karp	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	0,45	0,31	99,25	2057,05 ±1242,50
		zakres stężeń				698,01÷5045,64
pstrąg	n = 20	średnia ± odchylenie standardowe	0,21	0,12	99,67	6314,89 ± 3939,72
		zakres stężeń				88,36÷16604,76



Rys. 3. Porównanie zawartości badanych kongenerów w rybach bałtyckich i słodkowodnych

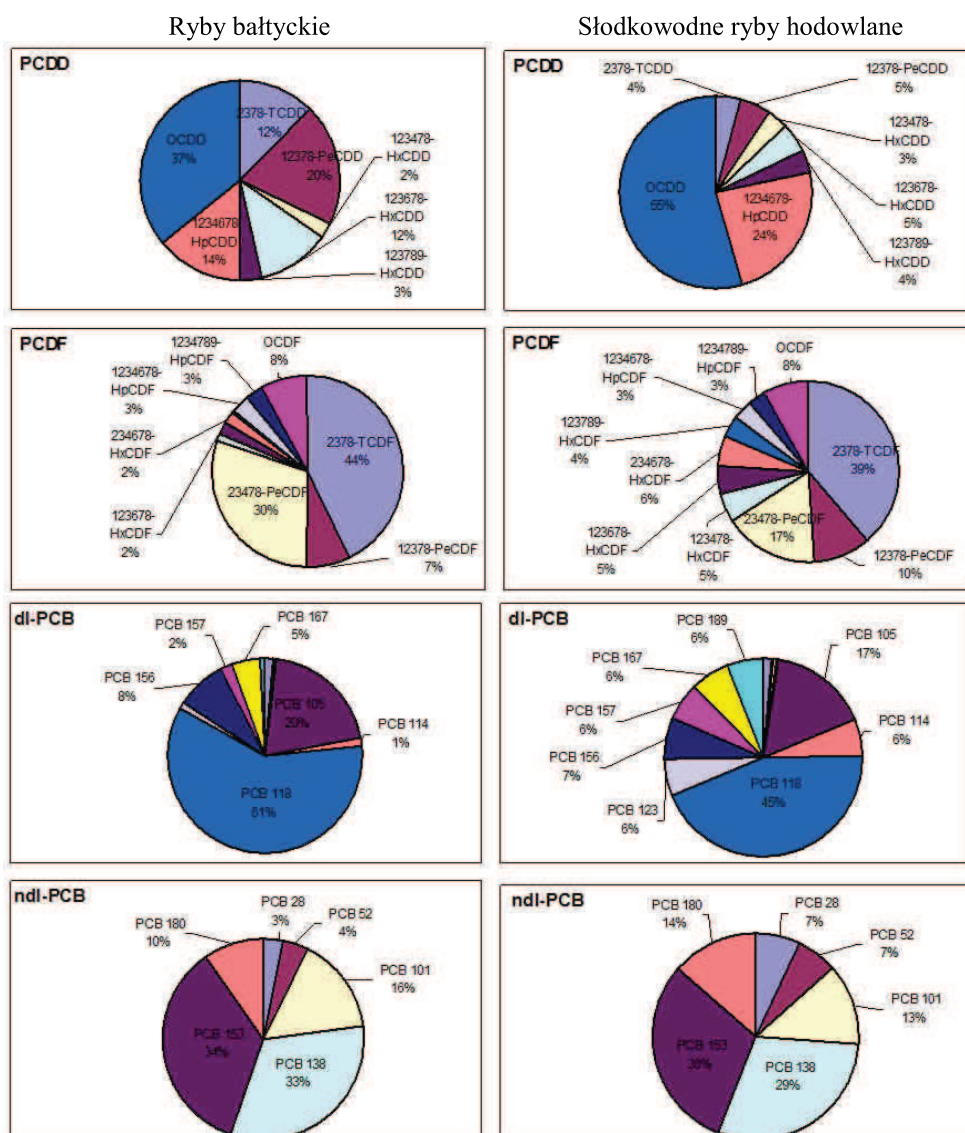
Fig. 3. PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB congener comparison in Baltic and freshwater fish

Dominującymi kongenerami PCDD w rybach bałtyckich są OCDD, 1,2,3,7,8PeCDD, 1,2,3,4,6,7,8HpCDD (rys. 4), stanowią one 71% stężenia dioksyn. W rybach słodkowodnych 79% stężenia dioksyn stanowią OCDD i 1,2,3,4,6,7,8HpCDD (rys. 4).

W przypadku furanów w obu grupach ryb największą akumulację wykazują kongenery: 2,3,7,8 TCDF i 2,3,4,7,8PeCDF, a w rybach bałtyckich dodatkowo OCDF (rys. 4). Dominujące kongenery stanowią 74% w rybach bałtyckich i 56% w rybach słodkowodnych.

Spśród dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli zarówno w rybach bałtyckich, jak i słodkowodnych przeważają kongenery 105 i 118 (rys. 4). Dominujące kongenery stanowią kolejno 81% w rybach bałtyckich i 62% w rybach słodkowodnych.

Wśród niedioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli w obu grupach ryb dominują kongenery 138 i 153 (rys. 4). W rybach bałtyckich stanowią one 67% stężenia ndl-PCB, w słodkowodnych natomiast 59%.



Rys. 4. Procentowy udział kongenerów PCDD, PCDF, dl-PCB i ndl-PCB w rybach bałtyckich i słodkowodnych

Fig. 4. Percentage of PCDD, PCDF, dl-PCB and ndl-PCB congeners in Baltic and freshwater fish

## Dyskusja

Znacząca przewaga skażenia ryb morskich PCDD/F i PCB jest spowodowana zanieczyszczeniem Bałtyku przez zlokalizowane wokół obiekty przemysłowe. Akumulacja jest wynikiem zarówno transportu licznymi drogami wodnymi, jak i opadu PCDD/F i PCB z powietrza. Pomimo znaczącego spadku emisji PCDD, PCDF i PCB ich stężenie w osadach Bałtyku nadal jest wysokie [9]. Powódź, która miała miejsce w 1997 roku, spowodowała zwiększenie poziomu wskaźnikowych PCB (ndl-PCB) w osadach dennych Bałtyku [10].

Największe skażenie „dioksynami” wykazują mięśnie łososia. Wynika to z jego pozycji w łańcuchu pokarmowym, łosoś jest rybą drapieżną. Młody osobnik początkowo żywi się skorupiakami planktonowymi i larwami owadów, później mniejszymi rybami. Akumulacja „dioksyn” w jego tkankach jest ponad 2,5 razy większa niż w tkankach śledzia, który z trzech badanych ryb bałtyckich wykazuje najmniejsze skażenie. Porównując poziomy PCDD z łososiami pobranymi do badań w supermarketach w Hiszpanii, bałtycka ryba wykazuje ponad 4-krotnie wyższe stężenie PCDD [11].

Wśród PCB w badanych rybach bałtyckich najwyższe stężenia osiągają kongenery PCB 153, PCB 138, PCB 118 i PCB 101. Podobną akumulację wykazują mięśnie dorsza bałtyckiego [12]. W dioksynopodobnych dl-PCB w rybach bałtyckich dominowały dwa kongenery: PCB 105 i PCB 118, podobne wyniki uzyskano w badaniach z 2006 roku [13], oraz w śledziach z zachodniego i południowego wybrzeża Finlandii [14]. Śledzie te wykazywały również analogię w akumulacji PCDD/F, w obu przypadkach największe stężenia osiągały kongenery: 2,3,7,8 TCDF i 2,3,4,7,8PeCDF.

Dla ryb, zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 1881/2006 [15], zostały ustalone dopuszczalne limity dla sumy PCDD i PCDF wyrażone w równoważniku toksyczności Światowej Organizacji Zdrowia (WHO-TEQ). Ponadto ustalono limity dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB w jednostkach WHO-TEQ. Przy ich obliczaniu uwzględnia się współczynniki toksyczności WHO-TEF dla poszczególnych kongenerów. Wartości współczynników toksyczności WHO-TEF zostały przyjęte na podstawie konkluzji z posiedzenia WHO w Sztokholmie, w Szwecji, w dniach 15-18 czerwca 1997 r. Dla ryb ustalone dopuszczalne limity dla sumy PCDD i PCDF wynoszą 4 pg WHO-TEQ/g świeżej masy, dla sumy PCDD, PCDF i dl-PCB 8 pg WHO-TEQ/g świeżej masy [16]. Z prowadzonych badań wynika, że stężenia PCDD/F w rybach bałtyckich często zbliżają się do limitu ostrzegawczego (3 pg WHO-TEQ/g), zdarzają się również przekroczenia dopuszczalnych limitów [17].

## Literatura

- [1] Kogevinas M.: Hum. Reprod. Update, 2001, 7, 331-339.
- [2] Mendes A.J.J.: Food Chem. Toxicol., 2002, 40, 781-788.
- [3] World Health Organisation, Int. Agency for Res. on Cancer. [W:] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. Summary of Data Reported and Evaluation, 1997, 69.
- [4] Steenland K., Piacitelli L., Deddens J., Fingerhut M. i Chang L.I.: J. Natl. Cancer Inst., 1999, 91, 779-786.
- [5] Quaß U., Fermann M. i Bröker G.: Chemosphere, 2004, 54, 1319-1327.
- [6] The European Dioxin Emission Inventory. Stage II. [http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/stage2/volume\\_1.pdf](http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_1.pdf)
- [7] Instrukcja Głównego Lekarza Weterynarii Nr GIWhig-500-4/06 z dnia 28 września 2006 r.

- [8] Rozporządzenie Komisji (WE) NR1883/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 1-12.
- [9] Verta M., Salo S., Korhonen M., Assmuth T., Kiviranta H., Koistinen J., Ruokojärvi P., Isosaari P., Bergqvist P-A., Tysklind M., Cato I., Vikelsøe J. i Larsen MM.: Chemosphere, 2007, **67**, 1762-1775.
- [10] Konat J. i Kowalewska G.: Sci. Total Environ., 2001, **280**, 1-15.
- [11] Bocio A., Domingo J.L., Falcó G. i Llobet J.M.: Environ. Int., 2007, **33**, 170-175.
- [12] Dabrowska H., Bernard E., Barska I. i Radtke K.: Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009, **72**, 1975-1984.
- [13] Lizak R., Piskorska-Pliszczynska J., Kowalski B., Rachubik J., Warenik-Bany M. i Wijaszka T.: Bull. Vet. Inst. Pulaw., 2007, **51**, 661-666.
- [14] Koistinen J., Kiviranta H., Ruokoja P., Parmanne R., Verta M., Hallikainen A. i Vartiainen T.: Environ. Pollut., 2008, **154**, 172-183.
- [15] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. DzU L 364, 1-20.
- [16] Zalecenie Komisji 2006/88/WE z dnia 6 lutego 2006 r. DzU L 42, 1-3.
- [17] Wyniki badań kontrolnych PCDD, PCDF i dl-PCB w produktach pochodzenia zwierzęcego w 2007 roku. <http://www.wetgiw.gov.pl>

## ACCUMULATION OF PCDD, PCDF, dl-PCB, ndl-PCB IN BALTIC AND FRESHWATER FISH

National Veterinary Research Institute, Department of Radiobiology, Pulawy

**Abstract:** Dioxins are a group of toxic substances hazardous to human health. The food of animal origin, including fish, is the main source of exposure to polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF), dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCB), commonly called dioxin and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (ndl-PCB). The aim of the study was to compare bioaccumulation of 29 dioxin congeners and 6 of ndl-PCBs in Baltic sea and freshwater fish. The pollution of Baltic and freshwater fish by PCDD, PCDF, dl-PCB and ndl-PCB was studied throughout years 2006-2009. Analysis of 113 samples of Baltic fish (herring, salmon and sprat) and 40 samples of farmed freshwater fish (carp and trout) were carried out. To measure the concentrations, high resolution gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS) was utilized. Mass spectrometer with resolution over 10 000 allows for the identification and quantification of dioxins and related compounds at the level of 0.01 pg/g. The study results have showed that dioxins, furans and PCBs are present in higher concentrations in Baltic than in the freshwater fish. Dioxin levels are more than 1.4 times higher, furans 10 times, dl-PCBs over 13 times and ndl-PCBs 12 times higher in the sea fish. The dominant dioxin congeners in Baltic fish were OCDD, 1,2,3,7,8 PeCDD and 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD, while in freshwater fish OCDD and 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD. Furan congeners dominating in both groups were 2,3,7,8 TCDF, 2,3,4,7,8 PeCDF and OCDF in Baltic fish additionally. Among the dioxin-like PCB congeners PCB-105 and PCB-118 were in the highest concentration while among the non-dioxin-like PCBs: PCB-138 and 153. Average concentration of ndl-PCBs in Baltic fish was about 25 ng/g while in freshwater fish 2.1 ng/g. Using toxic equivalency factor (WHO-TEF1998), the content of PCDD/F in Baltic fish expressed in WHO-TEQ was approaching the action level, which for fish is 3 pg/g fresh weight. Significantly higher accumulation of dioxins in Baltic fish was due to their presence in the polluted aquatic environment.

**Keywords:** dioxin, furan, PCB, Baltic fish, freshwater fish, concentration