

Substancje perfluoroalkilowe w żywności

Szczepan Mikołajczyk, Małgorzata Warenik-Bany, Marek Pajurek

z Zakładu Radiobiologii Państwowego Instytutu Weterynaryjnego – Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach

Perfluoroalkyl substances in food

Mikołajczyk Sz., Warenik-Bany M., Pajurek M., Department of Radiobiology, National Veterinary Research Institute in Puławy

Perfluoroalkyl substances (PFASs), are a group of chemicals that belong to the persistent organic pollutants (POPs). They are widely distributed, degradation resistant, bioaccumulative, able to be transported by the air, and toxic to humans and wildlife. To protect the environment and human health, in 2019 and 2020, the European Union prohibited the use and manufacture of PFASs, perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), and their salts (2020/784/EU and 2019/2021/EU). As a result of the European Food Safety Authority (EFSA), risk assessment in 2020, a tolerable weekly intake (TWI), was established for the compounds that are responsible for approximately half of the exposure to PFASs: perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS), and perfluorononanoic acid (PFNA) as 4.4 ng/kg body weight per week. The intake of contaminated food is the key source of human exposure to PFAS. Therefore, in 2022 European Commission has established maximum levels for PFAS in certain foodstuffs (2022/2388/EU repealed by 2023/915/EU), and recommended monitoring PFAS levels in food (2022/1431/EU). According to EFSA scientific opinion from 2020, fish meat, fruits and fruit products and eggs contributed the most to the exposure of the European population. In this article, the current status of PFASs contamination of food on European markets was presented.

Keywords: PFAS, food, contamination.

Substancje perfluoroalkilowe (PFAS) to grupa związków chemicznych zaliczanych do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Trzy z nich, kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS), kwas perfluorooktanowy (PFOA) i kwas perfluoroheksanosulfonowy (PFHxS), a także ich sole i związki pokrewne, zostały umieszczone na liście Konwencji Sztokholmskiej w sprawie TZO, odpowiednio, w latach 2009, 2019 i 2022. Związki te mogą być transportowane drogą powietrzną na duże odległości, przez co są szeroko rozpowszechnione w środowisku, są wysoce odporne na degradację, wykazują zdolność do bioakumulacji w tkankach organizmów żywych i są toksyczne dla ludzi oraz zwierząt. Produkowane od lat 50. XX wieku znalazły szerokie zastosowanie jako pianki gaśnicze, materiały do kontaktu z żywnością, dodatki do materiałów tekstylnych, emulgatory (1, 2, 3). Ich obecność stwierdzono w tkankach ludzi i zwierząt oraz elementach środowiska (4, 5, 6, 7, 8). Narażenie człowieka na te związki może nastąpić drogą inhalacyjną (poprzez kurz i powietrze w pomieszczeniach w wyniku ich uwalniania z mebli lub dywanów; 9, 10), ale głównymi drogami pobrania PFAS są żywność i woda (11, 12).

W organizmie człowieka substancje perfluoroalkilowe wiążą się z albuminami w surowicy lub białkami

wiązującymi kwasy tłuszczowe w wątrobie (13). Okresy półtrwania długołańcuchowych substancji perfluoroalkilowych wahają się u ludzi od 2,3 do 8,5 lat, dlatego są one zdolne do bioakumulacji w tkankach organizmów żywych (14, 15). Istnieją dane potwierdzające negatywny wpływ tych substancji na ludzi, w tym osłabienie odpowiedzi immunologicznej na szczepionki (7), wywoływanie astmy u dzieci (16), zaburzenia tarczycy, toksyczność rozwojową (17, 18). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem sklasyfikowała kwas perfluorooktanowy jako substancję potencjalnie rakotwórczą dla ludzi (19).

W trosce o środowisko i zdrowie ludzi w latach 2019 i 2020 Unia Europejska zakazała stosowania oraz produkcji PFOS, PFOA i ich soli (2020/784/EU and 2019/2021/EU). W 2020 r., w wyniku oceny ryzyka przeprowadzonej przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), ustalono tolerowane tygodniowe pobranie (TWI) dla związków odpowiedzialnych za ok. połowę narażenia na substancje perfluoroalkilowe (PFOA, PFOS, PFHxS i kwas perfluorononanowy (PFNA) w wysokości 4,4 ng/kg m.c. na tydzień (11). W związku z tym, że żywność stanowi główne źródło tych substancji, w 2022 r. Komisja Europejska ustaliła maksymalne dopuszczalne poziomy substancji perfluoroalkilowych w niektórych środkach spożywczych (2022/2388/EU zastąpione przez 2023/915/EU) i zaleciła monitorowanie ich poziomów w żywności (2022/1431/EU). Według opinii naukowej EFSA z 2020 r. do narażenia ludności europejskiej w największym stopniu przyczynia się mięso ryb, jaja oraz owoce i warzywa.

Dane międzynarodowe wskazują, że jaja mogą być znaczącym źródłem PFAS, zwłaszcza te pochodzące od kur z chowu wolnowybiegowego lub organicznego. Obecność PFAS w jajach z tych systemów chowu jest związana z większym kontaktem kur ze środowiskiem naturalnym. Kury, żerując, mogą dziennie spożyć od 2 do 60 g gleby, która jest rezerwuarem trwałych zanieczyszczeń organicznych (20, 21, 22, 23, 24, 25). Oprócz bezpośredniego transferu substancji perfluoroalkilowych z gleby kury mogą pobierać substancje będące prekursorami tych związków (26). Badania wskazują, że oprócz gleby dżdżownice zjadane przez kury mogą stanowić potencjalne źródło tych substancji dla drobiu (27, 28). Kury utrzymywane w klatkowym systemie hodowli narażone są na PFAS głównie poprzez paszę i wodę (28, 29, 30). Wstępne badania przeprowadzone w Polsce potwierdzają wyższe zanieczyszczenie jaj pochodzących od kur z chowu na wolnym wybiegu i ekologicznego w stosunku do jaj od kur z chowu klatkowego (31). Najwyższe stężenia oznaczono w jajach z hodowli organicznej (Σ 4 PFAS – 0,10 μ g/kg świeżej masy), a następnie w jajach od kur z wolnego wybiegu (0,04 μ g/kg mokrej

masy), natomiast w jajach od kur z hodowli klatkowej nie wykryto żadnego z czterech PFAS (31). Szacunkowe pobranie PFAS w oparciu o ww. stężenia przy założeniu spożycia trzech jaj w tygodniu było niskie <15% TWI dla dzieci <5% TWI dla dorosłych. Znacznie wyższe stężenia PFOS stwierdzono w jajach z Chin (34,7–107 µg/kg m.c.; 32) oraz w żółtkach jaj z Holandii (mediana 3,5 µg/kg m.c.) i Grecji (mediana 1,1 µg/kg m.c.; 33).

Według danych EFSA ryby w diecie Europejczyków stanowią obok jaj główne źródło substancji perfluoroalkilowych (EFSA, 2020). Związki te dostają się do środowiska wodnego w wyniku depozycji atmosferycznej, a także wraz ze ściekami pochodzącymi z komunalnych oczyszczalni ścieków lub ze składowisk odpadów (34). Oprócz różnych trwałych zanieczyszczeń organicznych, takich jak polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany (PCDD/F), polichlorowane bifenyle (PCB), polibromowane dibenzo-p-dioksyny (PBDD), polibromowane dibenzofurany (PBDF) i polibromowane etery difenylowe (PBDE), również PFAS wykrywano w różnych gatunkach ryb z Morza Bałtyckiego (35, 36, 37, 38). Dane z Finlandii i Szwecji wskazują, że poziomy PFAS stwierdzone w rybach bałtyckich mogą prowadzić do przekroczenia TWI dla konsumentów ryb (38, 39). Potwierdzają to również badania ryb bałtyckich ze stref połowowych zlokalizowanych przy polskim wybrzeżu (40). Badaniom poddano pięć gatunków: łosoś (*Salmo salar*), troć wędrowna (*Salmo trutta m. trutta*), dorsz (*Gadus morhua callarias*), szprot (*Sprattus sprattus balticus*) i śledź (*Clupea harengus membrus*). Stężenie Σ4 PFAS było najwyższe w szprotach (2,90 µg/kg ś.m.), a najniższe w śledziach (1,17 µg/kg ś.m.; 40). Oszacowane na podstawie powyższych stężeń pobranie PFAS wraz z 200 g porcją ryb dla osób dorosłych powodowało przekroczenie TWI przy konsumpcji szprotów (189% TWI), a spożycie pozostałych ryb prowadziło do pobrania w zakresie 76–100% TWI (40). Ta sama porcja prowadzi do wysokiego narażenia dzieci, powodując 2-krotne, a nawet 6-krotne przekroczenie TWI. Dane te wskazują, że ryby bałtyckie pochodzące ze stref połowowych przy polskim wybrzeżu mogą być znaczącym źródłem PFAS dla konsumentów (40).

Oprócz jaj i ryb w znacznej mierze owoce i warzywa przyczyniają się do narażenia populacji europejskiej,

kumulując PFAS z wód gruntowych i gleby (41, 42, 43). Ryzyko zanieczyszczenia roślin występuje również w związku ze stosowaniem preparatów zawierających pestycydy, które mogą być zanieczyszczone związkami perfluoroalkilowymi. Zanieczyszczenie wynika z emisji PFAS z polietylenowych pojemników, w których przechowywane są płynne preparaty pestycydów (44). Badania wskazują, że marchew kumuluje od 2- do 5-krotnie więcej PFAS w częściach jadalnych w porównaniu z ziemniakami i ogórkami (42). Związki perfluoroalkilowe o dłuższych łańcuchach mają większą niż krótkołańcuchowe tendencję do bioakumulacji w korzeniach (45, 46).

Według EFSA mleko i mięso nie stanowią znaczącego źródła narażenia Europejczyków na substancje perfluoroalkilowe (11). Mimo że udowodniono ich przenikanie do mleka (47, 48, 49, 50) poprzez wiązanie z białkiem podczas laktacji (51), to dane toksykokinetyczne wskazują na niski ich transfer. Jednak niektóre badania wykazują, że mleko może stanowić ich znaczące źródło dla konsumentów (47, 48, 49, 50).

Dostępne wyniki krajowych badań urzędowych wskazują, że ryby bałtyckie są znaczącym źródłem związków perfluoroalkilowych oraz na konieczność zwrócenia szczególnej uwagi na jaja pochodzące od kur utrzymywanych w systemie wolnowybiegowym i ekologicznym. Wskazane jest również prowadzenie badań monitoringowych owoców i warzyw, ponieważ dane te w Polsce są szczątkowe.

Piśmiennictwo

- Lindstrom A.B., Strynar M.J., Libelo, E.L.: Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future, *Environ. Scien. Technol.* 2011, 45, 7954–7961.
- Fujii Y., Harada K.H., Koizumi A.: Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents, *Chemosphere* 2013, 93, 538–544.
- Wang Z., Cousins I.T., Scheringer M., Buck r., Hungerbuhler K.: Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable source, *Environ. Int.* 2014, 70, 62–75.
- Gao K., Miao X., Fu J., Chen Y., Huijuan L., Wenxiao P., FU J., Zhang Q., Zhang A., Jiang G.: Occurrence and trophic transfer of per- and polyfluoroalkyl substances in an Antarctic ecosystem, *Environ. Pollut.* 2020, 257, 113383.
- Sammut G., Sinagra E., Sapiano M., Helmus R., Voogt P.: Perfluoroalkyl substances in the Maltese environment – (II) sediments, soils and groundwater, *Scien. Total Environ.* 2019, 682, 180–189.
- Skutlarek D., Exner M., Färber H.: Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters, *Environ. Scien. Pollut. Res. Int.* 2006, 13, 299–307.



I Konferencja Lekarzy Bujatrów

P O Z N A Ń
13–14.06.2024

Zarejestruj
się już dziś



- Zarządzanie stadem
- Choroby metaboliczne
- Rozród
- Mastitis

Organizator merytoryczny

lecznica
DUŻYCH ZWIERZĄT

7. Grandjean P, Heilmann C, Weihe P, Nielsen F, Mogensen U. B.: Serum Vaccine Antibody Concentrations in Adolescents Exposed to Perfluorinated Compounds, *Environ. Health Perspect.* 2017, **125**, 077018.
8. Dong G.H., Tung K.Y., Tsai C.H., Liu M.M., Wang D., Liu W., Jin Y.H., Hsieh W.S., Lee Y.L., Chen P.C.: Serum polyfluoroalkyl concentrations, asthma outcomes, and immunological markers in a case-control study of Taiwanese children, *Environ. Health Perspect.* 2013, **121**, 507–513.
9. Karásková P., Venier M., Melymuk L., Becanova J., Vojta S., Prokes R., Diamond M.L., Klanova J.: Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in household dust in Central Europe and North America, *Environ. Int.* 2016, **94**, 315–324.
10. Jogsten I., Nadal M., van Bavel B., Lindstrom G., Domingo J.L.: Per- and polyfluorinated compounds (PFCs) in house dust and indoor air in Catalonia, Spain: Implications for human exposure. *Environ. Int.* 2012, **39**, 172–180.
11. EFSA.: Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA J.*, 2018, **18**.
12. Schwanz T.G., Llorca M., Farré M., Barcelo D.: Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain, *Scien. Total Environ* 2016, **539**, 143–152.
13. Han X., Snow T.A., Kemper R.A., Jebson G.W.: Binding of perfluoro-octanoic acid to rat and human plasma proteins, *Chem. Res. Toxicol.* 2003, **16**, 775–781.
14. EFSA: Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain, *EFSA J.*, 2008, **6**, 653.
15. EFSA: Risk to human health related to the presence of perfluoro-octanoic sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food, *EFSA J.*, 2018, **16**, e05194.
16. Stein C.R., Savitz D.A.: Serum perfluorinated compound concentration and attention deficit/hyperactivity disorder in children 5–18 years of age, *Environ. Health Perspect.* 2011, **119**, 1466–1471.
17. Johnson P.I., Sutton P., Atchley D.S., Koustas E., Lam J., Sen S., Robinson K.A., Axelrad D.A., Woodruff T.J.: The Navigation guide—evidence-based medicine meets environmental health: Systematic review of human evidence for PFOA effects on fetal growth, *Environ. Health Perspect.* 2014, **122**, 1028–1039.
18. Bloom M.S., Kannan K., Spliethoff H.M., Tao L., Aldous K.M., Vena J.E.: Exploratory assessment of perfluorinated compounds and human thyroid function, *Physiol. Behav.* 2010, **99**, 240–245.
19. IARC.: Some Chemicals Used as Solvents and in Polymer Manufacture. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2016, **110**.
20. Waegeneers N., De Steur H., De Temmerman L., Steenwinkel S.V., Gellynck X., Viaene J.: Transfer of soil contaminants to home-produced eggs and preventive measures to reduce contamination, *Scien. Total Environ.* 2009, **407**, 4438–4446.
21. Kijlstra A., Traag W.A., Hoogenboom L.A.P.: Effect of Flock Size on Dioxin Levels in Eggs from Chickens Kept Outside, *Poult. Scien.* 2007, **86**, 2042–2048.
22. Sørensen S., Krüger L., Bossi, R.: Dioxins and PCBs in hen eggs from conventional and free range farms from the danish control program in 2012–2013. Proceedings of the 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2014.
23. Brambilla G., D'Hollander W., Oliaei F., Stahl T., Weber R.: Pathways and factors for food safety and food security at PFOS contaminated sites within a problem based learning approach, *Chemosphere* 2015, **129**, 192–202.
24. Piskorska-Pliszczynska J., Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., Mazewski S., Strucinski P.: Soil as a source of dioxin contamination in eggs from free-range hens on a Polish farm, *Scien. Total Environ.* 2014, **466–467**, 447–454.
25. Hoogenboom R.L.A.P., Ten Dam G., van Bruggen M., Jeurissen S.M.F., van Leeuwen S.P.J., Theelen R.M.C., Zeilmaier M.J.: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and biphenyls (PCBs) in home-produced eggs, *Chemosphere* 2016, **150**, 311–319.
26. Göckener B., Eichhorn M., Lämmer R., Kotthoff M., Kowalczyk J., Numata J., Schaff H., Lahrssen-Wiederholt M., Bücking M.: Transfer of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part I: Analytical Results including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay, *J. Agric. Food Chem.* 2020, **68**, 12527–12538.
27. Lasier P.J., Washington J.W., Hassan S.M., Jenkins T. M.: Perfluorinated chemicals in surface waters and sediments from northwest Georgia, USA, and their bioaccumulation in *Lumbricus variegatus*, *Environ. Toxicol. Chem.* 2011, **30**, 2194–2201.
28. Das P., Megharaj M., Naidu, R.: Perfluorooctane sulfonate release pattern from soils of fire training areas in Australia and its bioaccumulation potential in the earthworm *Eisenia fetida*, *Environ. Scien. Pollut. Res.* 2015, **22**, 8902–8910.
29. Blum A., Balan S.A., Scheringer M., Trier X., Goldenman G., Cousins I.T., Diamond M., Fletcher T., Higgins C., Lindeman A.E., Peaslee G., de Voogt P., Wang Z., Weber R.: The Madrid Statement on Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs), *Environ. Health Perspect.* 2015, **123**, A107.
30. Scher D.P., Kelly J.E., Huset C.A., Barry K.M., Hoffbeck R.W., Yingling V.L., Messing R.B.: Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFAS) in garden produce at homes with a history of PFAS-contaminated drinking water, *Chemosphere* 2018, **196**, 548–555.
31. Mikolajczyk S., Pajurek M., Warenik-Bany M.: Perfluoroalkyl substances in hen eggs from different types of husbandry, *Chemosphere* 2022, **303**, 134950.
32. Wang Y., Yeung L.W.Y., Yamashita N., Sachi T., Ka S.M., Murphy M.B., Sing L.M.K.: Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related fluorochromicals in chicken egg in China, *Chinese Scien. Bull.* 2008, **53**, 501–507.
33. Zafeiraki E., Costopoulou D., Vassiliadou I., Leondiadis L., Dassanakis E., Hoogenboom R.L., van Leeuwen S.P.: Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece, *Chemosphere* 2016, **144**, 2106–2112.
34. Ahrens L., Bundschuh M.: Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review, *Environ. Toxicol. Chem.* 2014, **33**, 1921–1929.
35. Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., Pajurek, M.: PCDD/Fs and PCBs in Baltic fish – Recent data, risk for consumers, *Mar. Pollut. Bull.* 2021, **171**, 112763.
36. Zacs D., Rjabova J. and Bartkevics V.: Occurrence of brominated persistent organic pollutants (PBDD/DFs, PXDD/DFs, and PBDEs) in Baltic wild salmon (*Salmo salar*) and correlation with PCDD/DFs and PCBs, *Environ. Scien. Technol.* 2013, **47**, 9478–9486.
37. Fliedner A., Rüdell H., Dreyer A., Printke U., Koschorreck J.: Chemicals of emerging concern in marine specimens of the German Environmental Specimen Bank, *Environ. Scien. Eur.* 2020, **32**, 1–17.
38. Kumar E., Koponen J., Rantakokko, P., Airaksinen R., Ruokojärvi P., Kiviranta H., Vuorinen P.J.: Distribution of perfluoroalkyl acids in fish species from the Baltic Sea and freshwaters in Finland, *Chemosphere* 2022, **291**, 132688.
39. Faxneld S., Berger U., Helander B., Danielsson S., Miller A., Nyberg e., Persson J.O., Bignert A.: Temporal trends and geographical differences of perfluoroalkyl acids in baltic sea herring and white-tailed sea eagle eggs in Sweden, *Environ. Scien. Technol.* 2016, **50**, 13070–13079.
40. Mikolajczyk S., Warenik-Bany M., Pajurek M.: Perfluoroalkyl substances in Baltic fish – the risk to consumers, *Environ. Scien. Pollut. Res.* 2023, **30**, 59596–59605.
41. Bao J., Li C.L., Liu Y., Wang X., Yu W.J., LIU Z.Q., Shao L.X., Jin Y.H.: Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances in greenhouse vegetables with long-term groundwater irrigation near fluorochromical plants in Fuxin, China, *Environ. Res.* 2020, **188**, 109751.
42. Lechner M., Knapp H.: Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*), *J. Agric. Food Chem.* 2011, **59**, 11011–11018.
43. Wang, W., Rhodes, G., Ge, J., Yu X., LI H.: Uptake and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in plants, *Chemosphere* 2020, **261**, 127584.
44. US EPA (2022) Results of EPA's Analytical Chemistry Branch Laboratory Study of PFAS Leaching from Fluorinated HDPE Containers.
45. Felizeter S., McLachlan M.S. and De Voogt P.: Uptake of perfluorinated alkyl acids by hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa*), *Environ. Scien. Technol.* 2012, **46**, 11735–11743.
46. Krippner J., Brunn H., Falk S., Georgii S., Schubert S., Stahl T.: Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*), *Chemosphere* 2014 **94**, 85–90.
47. Sznajder-Katarzyńska K., Surma M., Wiczowski W., Cieslik E.: The perfluoroalkyl substance (PFAS) contamination level in milk and milk products in Poland, *Int. Dairy J.* 2019, **96**, 73–84.
48. Kedikoglou K., Costopoulou D., Vassiliadou I., Leondiadis L.: Preliminary assessment of general population exposure to perfluoroalkyl substances through diet in Greece, *Environ. Res.* 2019, **177**, 108617.
49. Vestergren R., Orata F., Berger U., Cousins I.T.: Bioaccumulation of perfluoroalkyl acids in dairy cows in a naturally contaminated environment, *Environ. Scien. Pollut. Res.* 2013, **20**, 7959–7969.
50. Kowalczyk J., Ehlers S., Oberhausen A., Tischer M., Fürst P., Schaff H., Lahrssen-Wiederholt M.: Absorption, distribution, and milk secretion of the perfluoroalkyl acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by dairy cows fed naturally contaminated feed, *J. Agric. Food Chem.* 2013, **61**, 2903–2912.
51. Liu, J., Li, J., Liu, Y., Chan H.M., Zhao Y., Cai Z., Wu Y.: Comparison on gestation and lactation exposure of perfluorinated compounds for newborns, *Environ. Int.* 2011, **37**, 1206–1212.

Dr inż. Szczepan Mikołajczyk,
e-mail: szczepan.mikolajczyk@piwet.pulawy.pl