

JERZY FALANDYSZ

## WPLYW PRZETWARZANIA NA ZAWARTOŚĆ POLICHLOROWANYCH DWUFENYLI W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH

Z Zakładu Higieny Weterynaryjnej w Gdańsku  
Kierownik: dr A. Kopczewski

*Omówiono wpływ czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych na zawartość PCB w przetwarzanej żywności.*

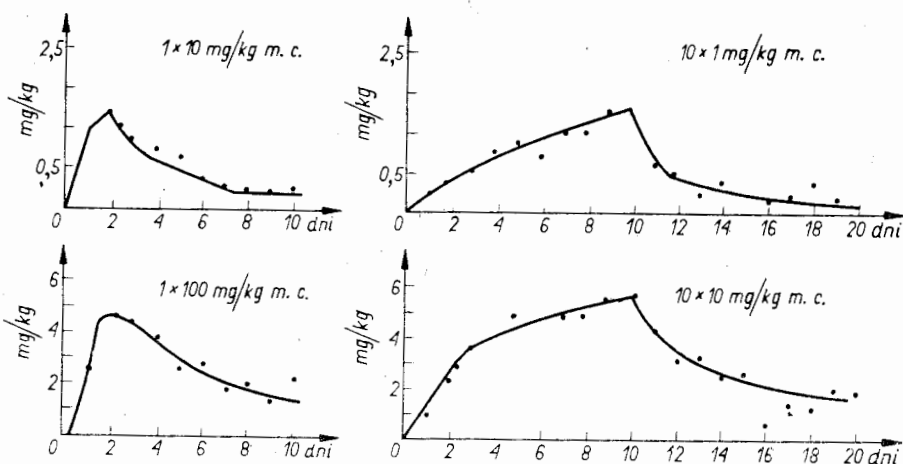
Polichlorowane dwufenyle (PCB) są związkami dobrze rozpuszczalnymi w tłuszczach i w znacznym stopniu odpornymi na wpływy degradacyjne czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Sugeruje to, że zabiegi stosowane podczas przetwarzania produktów spożywczych nie będą miały istotnego wpływu na zawartość tych związków w przetwarzanej żywności. Jedynie usunięcie z produktu części tłuszczu prowadzi do istotnego obniżenia zawartości PCB.

### Mleko i jego przetwory

Polichlorowane dwufenyle są wydalane z ustroju w postaci niezmienionej m.in. z mlekiem lub w jajach [3, 4, 7, 9, 10, 11, 15, 21, 22, 23, 26, 28]. Poziom PCB w mleku i jajach jest proporcjonalny do ich zawartości w paszy podawanej zwierzętom.

Przy jednorazowym, doustnym podaniu PCB krowom rasy Jersey (Aroclor 1254 w dawce 10 i 100 mg/kg m.c.), maksymalną zawartość PCB w mleku stwierdzono na drugi dzień po podaniu (ryc. 1), tj. poziom PCB w mleku wynosił odpowiednio 1,9 i 4,6 mg/kg [3]. Podobnie przy jednorazowym, doustnym podaniu krowom po 0,3 g 2,6,2',6'- i 3,5,3',5'-czterochlorodwufenylu oraz 2,4,6,2',4',6'- i 3,4,5,3',4',5'-sześcioclorodwufenylu najwyższy poziom tych związków zawierało mleko w drugim (czterochlorodwufenyle) i trzecim (sześcioclorodwufenyle) dniu po podaniu [15]. W wyniku dziesięciokrotnego podania krowom po 1 i 10 mg Arocloru 1254/kg m.c. (ryc. 1) średnia zawartość PCB w mleku wyniosła odpowiednio 2,1 i 5,6 mg/kg [3]. Zanik PCB w mleku po ich jednorazowym lub wielokrotnym podaniu krowom jest wolniejszy niż zanik w krwi [3].

Półokres zaniku PCB w mleku od krów, którym podano je w dawce jednorazowej, odczytany z początkowego odcinka krzywej wydalania (ryc. 1), nastąpił w 1,4 i 1,8 dnia, a po dziesięciokrotnym podaniu w 1,1 i 1,4 dnia. Po zaprzestaniu podawania krowom kiszonki skażonej PCB. Fries i wsp. obserwowali szybki spadek zawartości PCB w mleku i znacznie wolniejszy po dwu tygodniach [10, 11]. Podanie krowom fenobarbitalu (osobno lub w mieszaninie z węglem aktywowanym) pozostawało bez wpływu na szybkość wydalania i zaniku PCB (także DDE)



Ryc. 1. Zawartość PCB w mleku krów, którym podano Aroclor 1254 w dawce po 10 i 100 oraz 10×10 i 10×100 mg/kg m.c. dziennie [3].

w mleku [9]. Platonow i wsp. [22], oraz Arnott i wsp. [3], badali wpływ przetwarzania mleka na poziom PCB (Aroclor 1254 w dawce 10 i 100 mg/kg m.c.). Zawartość PCB korelowała z zawartością tłuszczu w takich przetworach mleka pełnego jak: śmietana, twaróg, jogurt, mleko w proszku i mleko odtłuszczone. Serwatka w porównaniu z innymi przetworami zawiera więcej PCB. Pasteryzacja, proszkowanie czy fermentacja nie miały istotnego wpływu na zawartość PCB w przetworach mlecznych. Po fermentacji obserwowano powiększenie się zawartości PCB w jogurcie i zaszczipionej śmietance (uwolnienie PCB związanych z lipoproteinami?) [3].

Tabela I. Zawartość PCB w mleku i jego przetworach — od krów którym podano jednorazowo Aroclor 1254 w dawce 10 i 100 mg/kg m.c., wg [1,4]

Produkt	Grupa kontrolna		Dawka niska		Dawka wysoka	
	PCB (mg/kg)	tłuszcz (%)	PCB (mg/kg)	tłuszcz (%)	PCB (mg/kg)	tłuszcz (%)
Mleko pełne	<0,01	3,8	1,3	4,4	5,9	3,5
Mleko odtłuszczone	<0,01	0,11	0,04	0,09	0,28	0,36
Śmietana	<0,01	40,1	12	38,9	19	30,6
Masło	<0,01	80,1	20	86,1	34	86
Mleko w proszku	<0,01	1,0	0,15	1,2	0,90	3,7
Śmietana*	<0,01	14,5	2,1	15,3	7,0	16,6
Śmietana**	<0,01	14,5	4,0	15,3	8,8	16,6
Mleko§	<0,01	3,7	1,6	3,3	1,4	1,2
Jogurt§§	<0,01	3,7	2,7	3,3	3,2	1,2
Twaróg	—	—	1,5	1,5	5,9	1,2
Serwatka	—	—	0,28	0,03	1,6	0,4

Objaśnienia: \* — pasteryzowana i zaszczipiona z *Streptococcus cremoris*

\*\* — zaszczipiona z *Streptococcus cremoris* i inkubowana w temp. 21°C

§ — mleko zaszczipione „kulturą” jogurtową: *Lactobacillus bulgaricus* i *Streptococcus thermophilus*

§§ — mleko pasteryzowane w temp. 71°C przez 30 min i inkubowane z „kulturą” jogurtową w temp. 42°C przez 3 godz.

## J a j a

W licznych badaniach na kurach, bażantach, kaczkach i sierpówce wykazano, że PCB są głównie wydalane w jajach [4, 7, 12, 21, 23, 26, 28]. Wykazano, że stałe podawanie kurom mieszanin technicznych PCB (Aroclor 1242, 1248 lub 1254) prowadziło do stałego powiększania ich zawartości w jajach [4, 21, 23, 28].

Podając nioskom rasy *Leghorn* Aroclor 1254 rozpuszczony w wodzie (50 mg/dm<sup>3</sup> przez 6 tyg.) nie osiągnięto stanu „wysycenia” poziomu PCB w żółtku jaj [28] podobnie jak podczas 6 tyg. odżywiania kur paszą zawierającą 5, 10, 20, 40 i 80 mg/kg Arocloru 1242 [4]. Scott i wsp. [26] obserwowali stan „wysycenia” zawartości PCB w jajach podczas podawania nioskom Arocloru 1248 w dawkach: 0,5, 1,0 10 i 20 mg/kg (tabela II).

Przy poziomie PCB w paszy wynoszącym 0,5 i 1,0 mg/kg zawartość w jajach w stanie „wysycenia” wynosiła odpowiednio 0,2 i 0,45 mg/kg. Poziom pozostałości PCB w jajach w stosunku do poziomu w tkance tłuszczowej kur po 8 tygodniach doświadczenia miał się jak 1:15.

Tabela II. Przenoszenie PCB (Aroclor 1248) w łańcuchu żywieniowym: mieszanka paszowa — kura — jajo [26]

Poziom PCB w paszy*	Poziom PCB w jaju w okresie od 1 do 8 tyg. po podaniu*				
	1	4	6	7	8 tydzień
0	0	0	0	0	0
0,5	0,10	0,16	0,21	0,20	0,22
1,0	0,19	0,33	0,42	0,45	0,41
10	1,0	2,2	2,8	3,1	3,1
20	2,2	4,5	5,4	5,7	7,0

\* w mg/kg

Odstawienie paszy lub wody skażonej PCB prowadzi początkowo do szybkiego (pierwsze 2 tyg.), a potem wolnego spadku poziomu PCB w jajach [23]. U niosek otrzymujących przez 39 tyg. paszę z 50 mg/kg Arocloru 1254 obecność PCB w jajach utrzymuje się przez okres 5 miesięcy od odstawienia skażonej paszy [23].

## Wpływ promieniowania UV

Rozkład fotochemiczny chlorowanych węglowodorów aromatycznych określany jest jako jedna z dróg ich degradacji w środowisku naturalnym [14]. Fotoliza PCB wywołana promieniowaniem ultrafioletowym światła słonecznego lub naświetlaniem pod lampą UV, potencjalnie służyć może jako metoda obniżania ich zawartości w produktach spożywczych. W fotochemicznym rozkładzie PCB wykorzystywane jest zjawisko absorpcji przez nie części promieniowania nadfioletowego zawartej w świetle słonecznym [25]. Fotochemiczne przekształcenie PCB poprzez odszczepienie chloru, przegrupowanie lub reakcję kondensacji prowadzi do powstania związków chemicznych poprzednio nieobecnych w próbce (czyli potencjalnie także w naświetlanej żywności).

Fotoliza PCB wskazuje na istnienie szeregu reakcji ich fotochemicznego rozkładu przebiegających zarówno w warunkach naturalnych jak i laboratoryjnych. Główną drogą rozkładu PCB pod wpływem promie-

niowania UV jest odszczepienie cząsteczki chlorowodoru. Na przykład, przy naświetlaniu 2,4,6,2',4',6'-sześcioclorodwufenylu w heksanie lub metanolu ( $\lambda$  max 3100 Å, przez 10 min), związek ten względnie łatwo tracił chlor i powstawały m.in. dwu-, trzy-, cztero- i pięcioclorodwufenyle [25]. W przypadku naświetlania 4,4'-dwuchlorodwufenylu otrzymywano 4-chlorodwufenyl, a z 3,4,3',4'-czterochlorodwufenylu otrzymywano 3,4,4'-trójchloro- i 4,4'-dwuchlorodwufenyl [23]. Przy naświetlaniu PCB w środowisku rozpuszczalnika organicznego poza odszczepieniem chlorowodoru obserwowano także tworzenie się polimerów [25]. Natomiast przy naświetlaniu dwu-, trój- i czterochlorodwufenyli w środowisku wodnym poza odszczepieniem chlorowodoru obserwowano jeszcze hydroksylację i tworzenie się chlorodwubenzofuranów [6].

Naświetlanie Arochloru 1254 i 2,5,2',4'-czterochlorodwufenylu prowadziło do odszczepienia chlorowodoru, powstania polimerów, związków karboksylowych i hydroksypochodnych chlorodwufenyli [14]. Anderson i wsp. [2], po 30 min naświetlaniu 2,4,6,2',4',6'-sześcioclorodwufenylu w metanolu, w otrzymanym produkcie wykryli obecność 80 związków chemicznych. Odszczepienie cząsteczki chlorowodoru jest główną drogą rozkładu fotochemicznego sześcioclorodwufenylu, a powstałe chlorodwufenyle zawierają od 1 do 5 atomów chloru w cząsteczce. Wiele związków otrzymanych w wyniku fotolizy sześcioclorodwufenylu to metoksylenopochodne chlorodwufenyli [2]. Toksyczność nowopowstałych związków chemicznych jest nieznaną.

### Suszenie

Khan i wsp. [16] badali wpływ suszenia w promieniach słonecznych na zawartość PCB w doświadczalnie skażonych nimi krewetkach. Po 12 h suszenia krewetki zawierały mniej o 14,1% Arochloru 1254 i o 18,8% Arochloru 1260, po 24 h suszenia odpowiednio mniej o 58,2 i 45,5%, po 36 h suszenia odpowiednio mniej o 100% i 68,2%, a po 48 h suszenia mniej o 91,4% (Arochlor 1260). Zanurzenie uprzednio skażonych PCB krewetek w 1% roztworze azotanu sodowego i następnie poddanie ich suszeniu w promieniach słonecznych przyspieszało ubytek PCB. Próbną suszenie podskórnej tkanki tłuszczowej fok pozostawało bez wpływu na zawartość PCB oraz DDT i jego metabolitów ( $\Sigma$ DDT) [20].

### Liofilizacja

PCB określane są jako związki mało lotne. W wyższych temperaturach z zastosowaniem podciśnienia mogą być one destylowane bez rozkładu. Prężność par czterech technicznych PCB (Arochlor 1232, 1242, 1248, i 1254) w temp. 37,8° w przybliżeniu jest następująca: 0,005, 0,001, 0,00037 i 0,0006 mm H. PCB o niskiej procentowo-wagowej zawartości chloru są względnie bardziej lotne w porównaniu z preparatami wyżej chlorowanymi [19]. Liofilizacja jaj skażonych PCB (Arochlor 1254 i 1260) obniża zawartość tych związków odpowiednio o 26,8 i 22,6%. W przypadku liofilizacji skażonych PCB krewetek ubytek zawartości tych związków wyniósł 40,3 i 25,5% [17]. Ubytek PCB podczas liofilizacji zależy od: zawartości tłuszczu w produkcie, składu PCB, rodzaju struktury tworzonej przez produkt podczas liofilizacji, gęstości i lepkości produktu i zawartości PCB.

## Pieczenie, gotowanie i naświetlanie promieniami gamma

Smith i wsp. [27] badali wpływ pieczenia i gotowania na zawartość PCB i ΣDDT w filetach łososi pacyficznych: czawyczu *Oncorhynchus tshawytscha* i kizuczu *Oncorhynchus kisutch*. Filety, bezpośrednio lub zapakowane do nylonowych woreczków pieczono w temperaturze 177°C. Próbkę filetów w woreczkach traciły od 11 do 16% PCB i ΣDDT, natomiast pieczone bez nylonowych woreczków lub gotowane we wrzątku traciły od 2 do 8% PCB.

Cichy i wsp. [5] badali wpływ naświetlania promieniami gamma na zawartość PCB w filetach z pstrąga *Salvelinus namaycush*. Prowadziło ono do częściowego ubytku PCB, przy czym pieczenie uprzednio naświetlonej próbki nie powiększało ubytku tych związków — wyniósł on ca 43% [7].

Mięso drobiowe, duszone na wolnym ogniu (93°C) lub gotowane w termowarze (15 min, 15 psig), traciło część zawartych w nim PCB [27]. Ubytek PCB w mięsie w wyniku zabiegów kulinarnych spowodowany jest przede wszystkim wyciekaniem z niego tłuszczu.

W czasie przetwarzania ryb na konserwy rybne (surowiec zawierał 10 mg PCB/kg), dodatek oleju roślinnego (ok. 23 g/puszkę), prowadził do obniżenia poziomu PCB w zawartości konserwy do 8,9 mg/kg. Po zabiegu technologicznym tkanka mięśniowa zawierała 5,0 mg PCB/kg, a zalewa olejowa 15 mg/kg [16].

## Utwardzanie olejów

Oleje rybne i trany na ogół zawierają znaczne ilości chlorowanych węglowodorów aromatycznych, a w tym i PCB [8]. Podczas utwardzania olejów w obecności niklu ulegają one częściowemu rozkładowi [1]. Analiza surowca i półproduktów wykazuje, że rafinacja ( $H_3PO_4$ , NaOH, ziemia krzemkowa) nie wywiera istotnego wpływu na zawartość PCB. Niemal całkowity ubytek chlorowanych węglowodorów następuje podczas odwaniania oleju [1]. Zależy to od zastosowanej temperatury, czasu, podciśnienia i użycia pary wodnej [1]. Odwanianie oleju ryżowego silnie skażonego PCB (Kanechlor 400) nie spowodowało całkowitego usunięcia PCB — choroba *Yusho* [8].

## Inne procesy technologiczne

Podczas przemiału ziarna ryżowego większość obecnych PCB jest usuwana z otrębami. Wódka sake otrzymana z zanieczyszczonego PCB ziarna ryżowego zawierała jedynie minimalne ich ilości. PCB nie ulegają rozkładowi podczas fermentacji alkoholowej ziarna ryżowego, a po oddestylowaniu sake pozostają w masie pofermentacyjnej [18].

## И. Ф а л я н д ы ш

### ВЛИЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИФЕНИЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

#### Резюме

Представлены физикохимические свойства полихлорированных дифенилов а также обсуждено влияние физических, химических и биологических факторов на их содержание в перерабатываемых пищевых продуктах.

J. Falandysz

PROCESSING EFFECT ON THE LEVELS OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS  
IN FOOD PRODUCTS

## Summary

Physicochemical properties of polychlorinated biphenyls are described and the effects of physical, chemical and biological factors on their levels in the processed food are discussed.

## PIŚMIENNICTWO

1. Addison R.F., Zinck M.E., Ackman R.G., Sipos J.G.: Behavior of DDT, polychlorinated biphenyls (PCBs), and dieldrin at various stages of refining of marine oils for edible use. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1978, 55, 391. — 2. Andersson K., Norstrom A., Rappe C., Rasmuson B., Swahlin H.: Photochemical degradation of PCB, PBB and other flame retardants. *Environ. Qual. Safety. Suppl.*, 1975, III (Pesticides), 798. — 3. Arnott D.R., Bullock D.H., Platonow N.S.: Kinetics of polychlorinated biphenyls (Aroclor 1254) in lactating bovines and their distribution in dairy products. *J. Food Protec.*, 1977, 40, 296. — 4. Britton W.M., Huston T.M.: Influence of polychlorinated biphenyls in the laying hen. *Poultry Sci.*, 1973, 52, 1620. — 5. Cichy R.F., Zabik M.E., Weaver C.M.: Polychlorinated biphenyl reduction in lake trout by irradiation and broiling. *Bull. environm. contam. Toxicol.*, 1979, 22, 807. — 6. Crosby D.G., Moilanen K.W.: Photodecomposition of chlorinated biphenyls and dibenzofurans. *Bull. environm. contam. Toxicol.*, 1973, 10, 372. — 7. Dahlgren R.B., Linder R.L., Carlson C.W.: Polychlorinated biphenyls: their effects on penned pheasants. *Environm. Health Perspect.*, 1972, 1, 89. — 8. Falandysz J., Kalębka E.: Pozostałości sześciochlorobenzenu, chlorowanych pochodnych dwufenyloetyleny i polichlorowanych dwufenyli w tranych w latach 1976—1978. *Farm. Pol.*, 1979, 35, 337. — 9. Fries G.F.: Polychlorinated biphenyl residues in milk of environmentally and experimentally contaminated cows. *Environm. Health Perspect.*, 1972, 1, 55. — 10. Fries G.F., Marrow G.S., Gordon C.H.: Similarity of a polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) and DDE in rate of elimination from cows. *Bull. environm. contam. Toxicol.*, 1972, 7, 252.
11. Fries G.F., Marrow G.S., Gordon C.H.: Long-term studies of residue retention and excretion by cows fed a polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254). *J. Agr. Food Chem.*, 1973, 21, 117. — 12. Heath R.G., Spann J.W., Kreitzer J.F., Vance C.: Effects of polychlorinated biphenyls on birds. *Proc. XV Int. Ornithol. Congr.*, The Hague, 1970, 475. — 13. Hicks L. H., Stuiber D. A., Lindsay R. C., Carlson V.L.: Sardine-like products from Lake Michigan alewives. *J. Food Sci.*, 1978, 43, 810. — 14. Hutzinger O., Safe S., Zitko V.: Photochemical degradation of chlorobiphenyls (PCBs). *Environm. Health Perspect.*, 1972, 1, 15. — 15. Jan J., Komar M., Milohnoja M.: Excretion of some pure PCB isomers in milk of cows. *Bull. environm. contam. Toxicol.*, 1975, 13, 313. — 16. Khan M.A., Novak A.F., Rao R.M.: Reduction of polychlorinated biphenyls in shrimp by physical and chemical methods. *J. Food Sci.*, 1976, 41, 262. — 17. Khan M.A., Rao R.M., Novak A.F.: Reduction of polychlorinated biphenyls in shrimp and eggs by freeze-drying techniques. *J. Food Sci.*, 1976, 41, 1137. — 18. Maekawa K., Mirata Y.: Influence on sake quality of the rice contaminated with polychlorinated biphenyls. *Nippon Jozo Kyokai Zasshi*, 1974, 69, 175. w *Chem. Abstr.*, 1974, 81, 36657. — 19. Monsanto, USA. Technical Bulletin O/PL-306 A, 1971. — 20. Olsson M.: Mercury, DDT and PCB in aquatic test organisms. National Swedish Environment Protection Board, SNV PM 90.
21. Peakall D.B.: Effect of polychlorinated biphenyls (PCBs) on the egg shells of ring doves. *Bull. environm. contam. Toxicol.*, 1971, 6, 100. — 22. Platonow N.S., Funnel N.S., Bullock D.H., Arnott D.R., Saschenbrecker P.W., Greive D.G.: Fate of polychlorinated biphenyls in dairy products processed from the milk exposed cows. *J. Dairy Sci.*, 1971, 54, 1305. — 23. Platonow N.S., Reinhart B.S.: The effects of polychlorinated biphenyls (Aroclor 1254) on chicken egg production, fertility and hatchability. *Can J. Comp. Med.*, 1973, 37, 341. — 24. Ruzo L.O., Zabik M.J., Schuetz R.D.: Polychlorinated biphenyls: photolysis of 3,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl and 4,4'-dichlorobiphenyl in solution. *Bull. environm. contam. Toxicol.*, 1972, 8, 217. — 25. Safe S., Hutzinger O.: Polychlorinated biphenyls: photolysis of 2,4,6,2',4',6'-hexachlorobiphenyl. *Nature, Lond.*, 1971, 232, 641. — 26. Scott M.L., Zimmermann

J.R., Marinsky S., Mullenhoff P.A., Rumsey G.L., Rice R.W.: Effects of PCBs, DDT, and mercury compounds upon egg production, hatchability and shell quality in chickens and Japanese quail. Poultry Sci., 1975, 54, 350. — 27. Smith W.E., Funk K., Zabik M.E.: Effects of cooking on concentrations of PCB and DDT compounds in chinook (*Oncorhynchus tshawytscha*) and coho (*O.kisutch*) salmon from Lake Michigan. J. Fish Res. Bd. Canada, 1973, 30, 702. — 28. Tumasonis C.F., Busch B., Baker F.D.: PCB levels in egg yolks associated with embryonic mortality and deformity of hatched chicks. Arch. Environm. Contam Toxicol., 1973, 1, 312. — 29. Zabik M.E.: Polychlorinated biphenyl levels in raw and cooked chicken and chicken broth. Poultry Sci., 1974, 53, 1785.

Dn. 17.XI.1980 r.

80-316 Gdańsk-Oliwa, ul. Kaprów 10