

AGATA WITCZAK, JACEK CYBULSKI, ANNA MITUNIEWICZ-MAŁEK,  
IZABELA DMYTRÓW

### ZMIANY ZAWARTOŚCI PCB W MLEKU POCHODZĄCYM Z MLEKOMATÓW W OKRESIE TRZYLETNIM – PRÓBA OCENY STOPNIA NARAŻENIA KONSUMENTÓW

#### Streszczenie

Świeże mleko sprzedawane za pomocą mlekomatów zyskuje coraz więcej nabywców. Mleko to nie jest pasteryzowane ani sterylizowane, dlatego też jego mikrobiologiczna i chemiczna czystość może wzbudzać zaniepokojenie.

Celem pracy była ocena pozostałości non-*orto*, mono-*orto* polichlorowanych bifenyli (PCB) i wskaźnikowych kongenerów (ndl PCB) w świeżym mleku pochodzącym z mlekomatów. Analizy wykonano z zastosowaniem techniki GC MS. Wykazano zróżnicowanie zawartości PCB w mleku, przy czym ilość ndl PCB wahała się od wartości mniejszych niż LOQ do 7,13 ng/g lipidów (PCB 52). Suma ndl PCB zawierała się w granicach 4,70 ÷ 12,32 ng/g lipidów i stanowiła 11,7 ÷ 30,8 % NDP. W przypadku dl PCB stwierdzono niskie poziomy pozostałości analizowanych związków w mleku. Wahały się one od wartości mniejszych niż LOQ do 3,46 ng/g lipidów – kongenery non-*orto* PCB oraz od wartości mniejszych niż LOQ do 3,28 ng/g lipidów – mono-*orto* PCB. Równoważnik toksyczności TEQ wahał się w zakresie 0,00003 ÷ 0,00024 pg-TEQ/g lipidów, co stanowiło 0,001 ÷ 0,01 % NDP. Analiza oceny ryzyka zdrowotnego umożliwiła wykazanie, że na obecnym poziomie spożycia mleka produkt ten jest bezpieczny dla konsumentów, ponieważ dzienna dawka PCB jest znacznie mniejsza niż tolerowane dzienne pobranie (TDI) tych związków. Na podstawie zmian TEQ w okresie trzyletnim nie stwierdzono istotnego ( $p < 0,05$ ) zmniejszenia zawartości kongenerów dl PCB, a w przypadku dwóch punktów pobierania próbek nawet niewielki ich wzrost. Dowodzi to, że obecność tych trwałych ksenobiotyków w środowisku i żywności może występować przez wiele lat. Natomiast w badanym okresie stwierdzono niewielkie zmniejszenie zawartości ndl PCB. Zaobserwowane pozostałości PCB były bezpieczne dla konsumentów.

**Słowa kluczowe:** mleko z mlekomatu, polichlorowane bifenyle (PCB), dl PCB, ndl PCB, szacowanie ryzyka zdrowotnego

---

*Dr hab. inż. A. Witczak, prof. nadzw., mgr inż. J. Cybulski, Katedra Toksykologii, dr hab. inż. A. Mituniewicz-Malek, dr hab. inż. I. Dmytrów, Zakład Mleczarstwa i Przechowywania Żywności, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin. Kontakt: agata.witczak@zut.edu.pl*

## Wprowadzenie

Mleko i produkty mleczarskie stanowią ok. 30 % produktów w diecie człowieka. Konsumpcja mleka w Polsce wynosi obecnie 191 l rocznie na osobę i jest znacznie mniejsza niż średnia europejska kształtująca się na poziomie 350 l/osobę [17, 12]. Konsument poszukuje coraz częściej produktów ekologicznych o niskim stopniu przetworzenia. Interesującą propozycją dla mieszkańców miast mogą być mlekوماتы, codziennie zaopatrywane przez dostawcę w świeże, nieprzetworzone mleko. Ta forma bezpośredniej sprzedaży mleka surowego konsumentowi jest bardzo popularna w krajach europejskich: Wielkiej Brytanii, Włoszech, Francji, Austrii, Czechach, a także pozaeuropejskich: w Stanach Zjednoczonych Ameryki, Japonii, Indiach. Mleko sprzedawane w mlekوماتатаch jest produktem niepasteryzowanym, nierozcieńczonym i niesterylizowanym [11].

Zgodnie z art. 10 ust. 8 Rozporządzenia (WE) nr 853/2004 [21] państwa należące do UE mogą utrzymać albo ustanowić przepisy krajowe zakazujące lub ograniczające wprowadzanie na ich terytorium do obrotu mleka surowego przeznaczonego bezpośrednio do spożycia przez ludzi. W Polsce nie wprowadzono takiego zakazu i mleko surowe może być sprzedawane w specjalnie skonstruowanych urządzeniach dystrybucyjnych zwanych mlekوماتатами, utrzymujących mleko w stałej temp.  $4 \div 6 \text{ }^\circ\text{C}$  [11].

Pomimo często podkreślanych walorów zdrowotnych mleko może być również źródłem substancji toksycznych obecnych w środowisku, szczególnie o charakterze lipofilowym. Do takich zanieczyszczeń należą m.in. polichlorowane bifenyly (PCB). Ich wieloletnie stosowanie w układach zamkniętych i otwartych, głównie w elektrotechnice, trwałość, odporność na działanie czynników chemicznych oraz tendencja do biokumulacji spowodowały, że związki te nadal stanowią zagrożenie [2]. Obecnie ich pierwotnym źródłem w mleku jest pasza spożywana przez zwierzęta. Dowiedziono, że stopień przenikania dioksynopodobnych kongenerów PCB (dl PCB) na drodze pasza – zwierzę – mleko wynosi  $20 \div 70 \%$ , a niedioksynopodobnych, tzw. wskaźnikowych (ndl PCB) –  $2 \div 9 \%$  [23].

Na podstawie kumulacji PCB w tkankach ludzkich i zwierzęcych oraz efektów ich oddziaływania na organizmy żywe udowodniono toksyczny wpływ co najmniej 18 (a nawet 36) spośród 209 kongenerów [19]. Obecnie 12 „dioksynopodobnych” kongenerów PCB zaliczanych jest do grupy 2A – związków o prawdopodobnym działaniu nowotworowym dla człowieka [9]. Dowiedziono, że substancje o charakterze dioksynopodobnym wykazują również działanie ksenoestrogenne i neurotoksyczne [4, 24]. Uważa się, że zagrożenie ze strony związków PCB dla organizmów żywych wynika głównie z toksyczności niektórych kongenerów, szczególnie z grupy *non-orto* i *mono-orto*, będących analogami przestrzennymi dioksyny 2,3,7,8-TCDD o zbliżonej aktywności biologicznej [16, 26]. Większość objawów związana jest z zaburzeniem homeo-

stazy układu hormonalnego, zaburzeniem funkcjonowania hormonów płciowych i płodności, a także zaburzeniem pracy tarczycy [3, 10].

Według Krokosa i wsp. [14] średnia zawartość non-*orto* kongenerów (suma PCB nr 77, 126, 169) wynosiła 0,72 ng/g mleka (20,6 ng/g lipidów), a dominującym związkiem był PCB 126 (0,48 pg/g świeżego produktu) oraz, spośród kongenerów wskaźnikowych, PCB 153 (77,0 ng/g mleka). Wielokrotnie mniejsze zawartości zanotowali Papadopoulos i wsp. [18], według których suma non-*orto* kongenerów PCB (nr 77, 81, 126, 169) w mleku krowim wynosiła 0,003 ng/g lipidów (0,18 pg-TEQ/g lipidów). Natomiast z badań Lorbera i wsp. [15], dotyczących zawartości non- i mono-*orto* kongenerów PCB w mleku pobranym w latach 1996 i 1997 w Panamie i Portoryko, wynika, że wartość TEQ<sub>PCB-WHO<sub>98</sub></sub> wynosiła 0,49 pg/g lipidów, przy czym największą zawartość spośród analizowanych kongenerów (PCB nr 77, 105, 118, 126, 156, 157, 169) stwierdzono w przypadku PCB 118 – 685,3 pg/g lipidów, a najmniejszą PCB 169 – 0,5 pg/g lipidów.

Jak wynika z Krajowego Planu Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej [13], zawartość dl PCB w mleku w latach 2007 - 2009 wynosiła średnio 0,6 pg-TEQ<sub>WHO-PCB</sub>/g lipidów w 2007 roku, wzrosła do 0,7 pg-TEQ<sub>WHO-PCB</sub>/g lipidów w następnym roku, po czym zmalała do 0,4 pg-TEQ<sub>WHO-PCB</sub>/g tłuszczu w 2009 roku. Świadczy to o tym, że pomimo upływu kilkudziesięciu lat od zaprzestania produkcji tych związków w większości krajów, stopień narażenia maleje w znikomym stopniu i problem ten może występować jeszcze przez wiele lat.

Z uwagi na istotny udział mleka i produktów mleczarskich w całodziennej racji pokarmowej człowieka celem pracy była próba określenia ryzyka narażenia konsumenta na PCB związanego ze spożyciem mleka pochodzącego ze sprzedaży bezpośredniej w mlekوماتach. Celem analitycznym pracy było zatem określenie zawartości ndl PCB i dl PCB w świeżym mleku pochodzącym z mlekوماتów usytuowanych na terenie Szczecina.

### **Materiał i metody badań**

Badania prowadzono w cyklu trzyletnim. Materiał doświadczalny stanowiło mleko z mlekوماتów pozyskiwane w okresie wiosennym z trzech punktów w Szczecinie (A, B i C), przy czym z punktów A i B surowiec pobierano w latach 2014 - 2016, zaś z punktu C w latach 2014 - 2015. Mleko bezpośrednio po pobraniu (každorazowo w godzinach dopołudniowych 2 l) zamrażano w temp. -18 °C do czasu analizy. Łącznie badaniami objęto 137 próbek mleka (A – 58, B – 43, C – 36). Próbkę analizowano każdorazowo w trzykrotnym powtórzeniu. Procedurę analityczną obejmującą ekstrakcję badanych PCB, oczyszczanie próbek, identyfikację związków oraz ich oznaczenie ilościowe z wykorzystaniem GC-MS (HP 6890/5973) przeprowadzono zgodnie z procedurą przedstawioną przez Witczak i wsp. [27].

W celu określenia odzysków stosowano standard wewnętrzny (dekachlorobifenyl, 100 ml, 80 ng/ml) – Pesticides Surrogate Spike Mix 4–8460, Supelco, USA. Dodatkowo wartości odzysków kongenerów PCB oszacowano na podstawie analizy roztworu izotopowego ( $^{13}\text{C}$ -labeled PCB Mixture-A, CIL – Cambridge Isotope Laboratories, Inc. EC-4938), zawierającego: 3,30,4,40-TetraCB; 3,4,40,50-TetraCB; 20,3,4,40,5-PentaCB; 3,30,4,40,5-PentaCB; 3,30,4,40,5,50-HexaCB, 2,20,3,4,40,5,50-HeptaCB (50 ml, 120 ng/ml).

Średnie wartości odzysku związków znaczone izotopowo wahały się od 78,5 % (PCB 81) do 102,1 % (PCB 180). Odzysk związków, w przypadku których nie były dostępne odpowiedniki oznaczone izotopowo, szacowano na podstawie analizy próbek fortyfikowanych analizowanymi związkami. Wartość odzysku *non-orto* i *mono-orto* PCB wyniosły odpowiednio: PCB 77  $\div$  77,79 %, PCB 126  $\div$  79,59 %, PCB 169  $\div$  87,40 %, PCB 114  $\div$  78,0 %; PCB 156  $\div$  79,0 %, PCB 157  $\div$  82,90 %, PCB 81  $\div$  94,15 %, a w przypadku ndl PCB wahały się w granicach 77,19  $\div$  88,15 %. Odzysk dekachlorobifenylu (PCB 209) użytego jako standard wewnętrzny kształtował się w przedziale 84,10  $\div$  98,32 %. Poza tym identyfikacja oraz oznaczanie ilościowe polegało na analizie następujących roztworów wzorcowych: (1) 6 PCB-Seven Key Isomers LGC Ltd. NE 5575 (PCB IUPAC: 28, 52, 101, 118, 138, 153); (2) 12 PCB – CERTAN© NE 5570 LGC Ltd. (IUPAC No PCB 77, 81, 123, 105, 114, 126, 156, 157, 180, 169, 167, 189).

W celu kontroli dokładności metody z każdą partią próbek analizie poddawano dodatkowo materiał referencyjny (Reference Material BCR 450-PCBs in natural milk powder, Community Bureau of Reference). Odzysk kongenerów PCB zawartych w materiale referencyjnym (BCR 450 — PCBs in natural milk powder) wyznaczony wobec średniej wartości deklarowanej wahał się w przedziale 87,93  $\div$  98,15 %. Granica oznaczalności (LOQ) kongenerów polichlorowanych bifenyli wyniosła przeciętnie 0,1  $\div$  0,15 ng/kg mokrej masy.

Analizę statystyczną wyników badań przeprowadzono z wykorzystaniem programu Statistica 10.0. Analizę wariancji z wykorzystaniem testu Anova poprzedzono testem jednorodności Levene'a oraz testem normalności Kołmogorova-Smirnova (test K-S). W celu określenia współzależności pomiędzy badanymi zmiennymi wyznaczono współczynniki korelacji. Do oceny istotności różnic zastosowano test Tukeya (przy  $p < 0,05$ ).

## Wyniki i dyskusja

Wykazano zróżnicowane, ale małe pozostałości analizowanych związków w mleku w zakresie od wartości mniejszych niż LOQ do 3,46 ng/g lipidów w przypadku kongenerów *non-orto* PCB oraz od wartości mniejszych niż LOQ do 3,28 ng/g lipidów – *mono-orto* PCB (tab. 1).

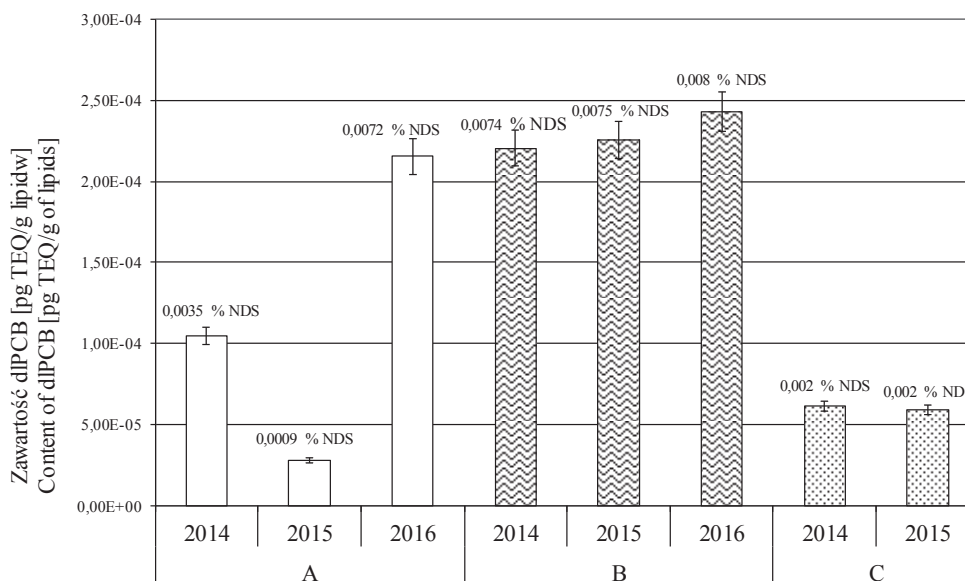
Tabela 1. Zawartość non-ortho i mono-ortho kongenerów PCB w mleku pochodzącym z mlekomatów w latach 2014 - 2016  
 Table 1. Content of non-ortho and mono-ortho PCB congeners in milk from milk vending machines in the years 2014 - 2016

Wyszczególnienie Item	Punkt poboru mleka / Milk collection point									
	A				B				C	
	Rok poboru próbek / Sampling year									
	2014	2015	2016	2014	2015	2016	2014	2015	2016	
non-ortho PCB	[ng/g lipidów] / [ng/g of lipids]									
non-ortho PCB	[ng/g lipidów] / [ng/g of lipids]									
PCB 81	2,084 ± 0,230	1,674 ± 0,022	2,939 ± 0,324	3,076 ± 0,219	3,465 ± 0,105	2,304 ± 0,164	3,301 ± 0,361	2,000 ± 0,014	3,301 ± 0,361	
PCB 77	1,466 ± 0,0234	1,130 ± 0,0012	1,757 ± 0,367	1,991 ± 0,0999	2,007 ± 0,135	1,927 ± 0,0874	1,913 ± 0,021	2,605 ± 0,165	1,913 ± 0,021	
PCB 126	0,627 ± 0,0620	0,000 ± 0,000	1,742 ± 0,28	1,702 ± 0,0123	1,700 ± 0,0985	1,931 ± 0,139	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	1,931 ± 0,139	
PCB 169	1,380 ± 0,021	0,905 ± 0,111	1,330 ± 0,111	1,633 ± 0,0109	1,806 ± 0,202	1,637 ± 0,0888	2,002 ± 0,155	1,926 ± 0,132	1,637 ± 0,0888	
Suma non-ortho PCB	5,558	3,710	7,768	8,402	8,977	7,798	7,216	6,531	7,798	
Non-ortho PCB in total	5,558	3,710	7,768	8,402	8,977	7,798	7,216	6,531	7,798	
mono-ortho-PCB	[ng/g lipidów] / [ng/g of lipids]									
mono-ortho-PCB	[ng/g lipidów] / [ng/g of lipids]									
PCB 123	0,122 ± 0,015	0,100 ± 0,099	0,314 ± 0,071	0,145 ± 0,005	2,166 ± 0,250	0,350 ± 0,028	0,115 ± 0,008	0,000 ± 0,000	0,350 ± 0,028	
PCB 118	0,729 ± 0,096	0,538 ± 0,035	1,136 ± 0,208	1,002 ± 0,103	0,639 ± 0,009	0,697 ± 0,044	0,797 ± 0,066	1,148 ± 0,132	0,697 ± 0,044	
PCB 114	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,332 ± 0,009	0,730 ± 0,081	0,734 ± 0,021	0,420 ± 0,050	0,000 ± 0,000	1,593 ± 0,111	0,420 ± 0,050	
PCB 105	1,055 ± 0,122	0,960 ± 0,112	1,389 ± 0,111	1,255 ± 0,100	0,930 ± 0,115	1,416 ± 0,100	1,340 ± 0,102	2,333 ± 0,148	1,416 ± 0,100	
PCB 167	0,185 ± 0,099	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,210 ± 0,009	0,000 ± 0,000	0,779 ± 0,085	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	
PCB 156	0,395 ± 0,045	0,000 ± 0,000	0,430 ± 0,026	0,644 ± 0,034	0,351 ± 0,037	0,194 ± 0,020	1,502 ± 0,104	0,000 ± 0,000	0,194 ± 0,020	
PCB 157	0,566 ± 0,060	0,000 ± 0,000	0,319 ± 0,014	0,646 ± 0,029	0,618 ± 0,044	0,180 ± 0,009	1,126 ± 0,040	0,000 ± 0,000	0,180 ± 0,009	
PCB 189	0,517 ± 0,055	0,000 ± 0,000	0,674 ± 0,109	1,192 ± 0,011	1,837 ± 0,164	0,605 ± 0,071	0,000 ± 0,000	3,284 ± 0,210	0,605 ± 0,071	
Suma mono-ortho PCB / Mono-ortho PCB in total	3,570	1,598	4,595	5,615	7,484	3,862	5,658	8,358	3,862	

Objaśnienia / Explanatory notes:

A, B, C – punkty poboru mleka / milk collection points. W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviation.

Równoważnik toksyczności TEQ w badanym mleku, wyznaczony jako suma ilościowych stężeń poszczególnych kongenerów i ich współczynników toksyczności TEF, zawierał się w granicach  $0,00003 \div 0,00024$  pg-TEQ/g lipidów (rys. 1), co stanowiło  $0,001 \div 0,01$  % wartości NDS (3 pg-TEQ/g lipidów) [22].



Objaśnienia / Explanatory notes:

NDS dl PCB = 3 pg TEQ/g lipidów / MRL dl PCB = 3 pg TEQ/g of lipids.

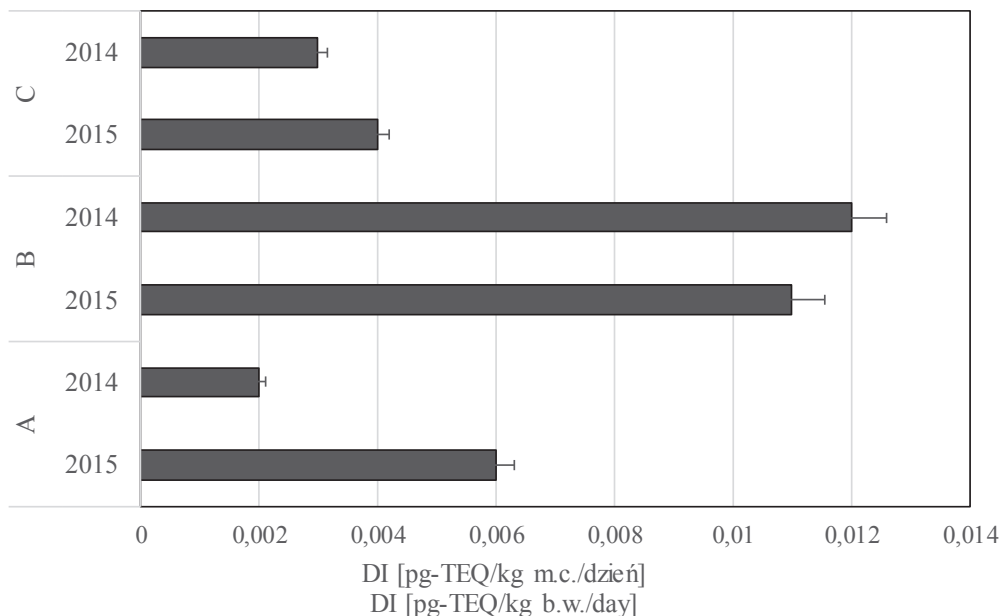
Na rysunku przedstawiono wartości średnie (w postaci słupków) i odchylenia standardowe (w postaci odcinków) / Figure shows mean values (bars) and standard deviations (line segments).

Rys. 1. Równoważnik toksyczności TEQ<sub>PCB</sub> analizowanego mleka

Fig. 1. TEQ<sub>PCB</sub> toxicity equivalent of milk analyzed

Szacowane dzienne pobranie (DI) mieściło się w przedziale  $0,004 \div 0,011$  pg-TEQ/kg m.c./dzień w roku 2014 oraz  $0,003 \div 0,012$  pg-TEQ/kg m.c./dzień w roku 2015 (rys. 2).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że pobranie dl PCB z mlekiem kształtowało się znacznie poniżej tolerowanego dziennego pobrania i stanowiło maksymalnie 1,2 % TDI. W przypadku kongenerów wskaźnikowych PCB (ndl PCB) wykazano różną zawartość badanych związków w mleku. Ich poziom wahał się od wartości poniżej LOQ do 7,13 ng/g lipidów (PCB 52) – rys. 3.



Objaśnienia / Explanatory notes:

DI obliczono na podstawie miesięcznego spożycia mleka według Rocznika Statystycznego – 3,26 l (2014) i 3,15 l (2015) [20], przyjmując masę ciała człowieka 70 kg / DI was calculated based on the monthly milk consumption according to the statistical data in Statistical Yearbook – 3.26 l (2014) and 3.15 l (2015) [20], assuming a body weight of 70 kg.

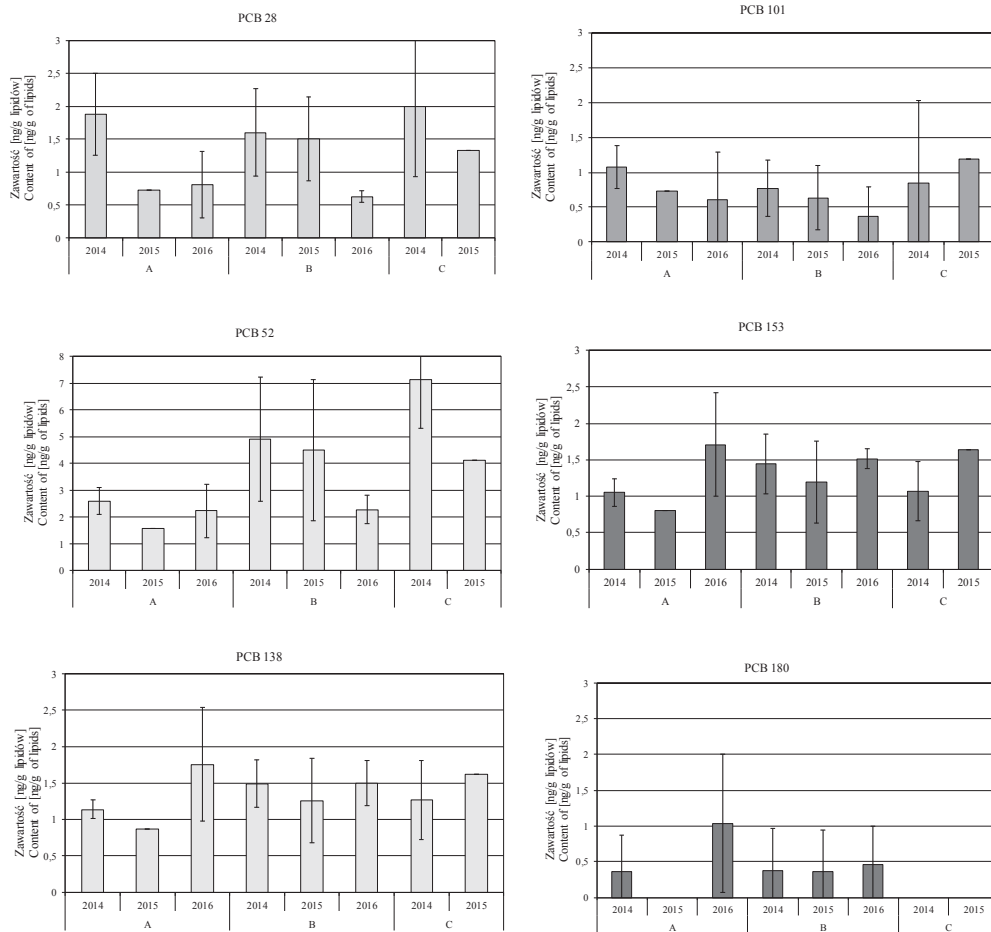
Na rysunku przedstawiono wartości średnie (w postaci słupków) i odchylenia standardowe (w postaci odcinków) / Figure shows mean values (bars) and standard deviations (line segments).

Rys. 2. Ocena szacowanego dziennego pobrania (DI) dl PCB z mlekiem

Fig. 2. Assessment of estimated daily intake (DI) of dl PCBs from milk

Suma kongenerów wskaźnikowych (ndl PCB) wahała się w granicach  $4,70 \div 12,32$  ng/g lipidów. W Polsce dopuszczalny poziom sumy 6 kongenerów PCB (według IUPAC PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180) w żywności obowiązuje od grudnia 2011 roku [22]. W mleku i produktach mleczarskich maksymalna dopuszczalna zawartość sumy (MRL) ndl PCB może wynosić 40 ng/g lipidów. W mleku pobranym w mlekomatach stwierdzone pozostałości nie przekraczały tego limitu i stanowiły  $11,7 \div 30,8$  % wartości MRL (rys. 4).

W przypadku dwóch punktów poboru próbek mleka odnotowano istotne ( $p < 0,05$ ) zmniejszenie zawartości PCB w ciągu 3 lat, co może świadczyć o stopniowej redukcji stężenia tych ksenobiotyków w środowisku.



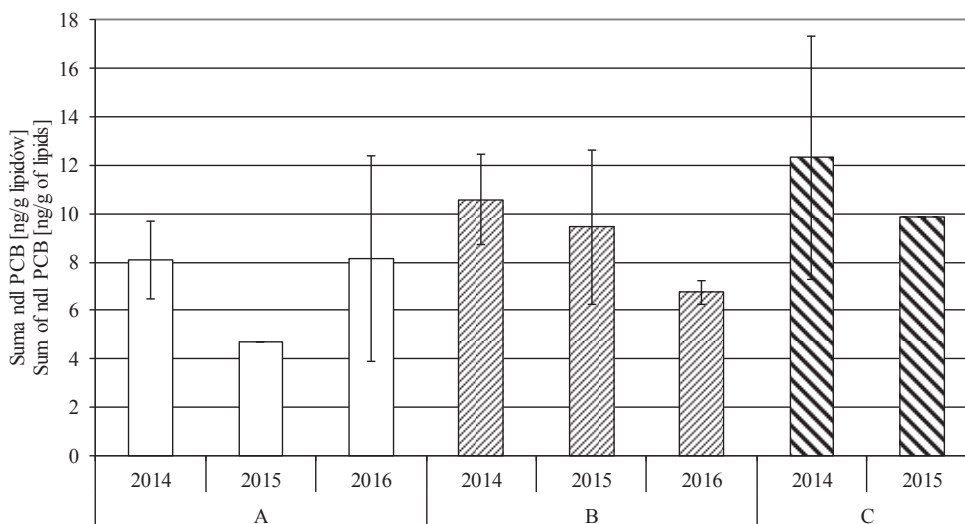
Objaśnienie jak pod rys. 1. / Explanatory note as in Fig. 1.

Rys. 3. Pozostałości kongenerów ndl PCB w mleku w latach 2014 - 2016

Fig. 3. Residues of ndl PCB congeners in milk in the years 2014 - 2016

Badania przeprowadzone w kwietniu 2006 roku we Francji, w których analizowano surowe mleko krowie z 93 zakładów mleczarskich należących do 17 firm mleczarskich, wykazały, że średnia zawartość dl PCB wynosiła 0,57 pg/g tłuszczu TEQ-WHO [6]. Natomiast w badaniach przeprowadzonych w 2008 roku we Włoszech, w regionie Kampania, wykazano poziom dl-PCB w mleku krowim [pg TEQ/g tłuszczu] w zakresie 0,04 ÷ 10,4, ze średnią wartością równą 1,39 i medianą – 1,08 (n = 79) [7]. Badania mleka pełnego i beztłuszczowego produkowanego w Kalifornii (USA) w 2014 roku dotyczyły 19 kongenerów PCB. Wszystkie otrzymane wartości były poniżej normy wyznaczonej przez FDA (norma – 1,5µg/g tłuszczu) [5]. W 2015 roku na





Objaśnienia / Explanatory notes:

NDS ndl PCB = 40 ng/g lipidów / MRL ndl PCBs = 40 ng/g of lipids.

Na rysunku przedstawiono wartości średnie (w postaci słupków) i odchylenia standardowe (w postaci odcinków) / Figure shows mean values (bars) and standard deviations (line segments); a, b, c – wartości średnie oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ) / mean values denoted by different letters differ statistically significantly ( $p < 0,05$ ).

Rys. 4. Pozostałości sumy ndl PCB w mleku w latach 2014 - 2016

Fig. 4. Residues of sum of ndl PCB in milk in the years 2014 - 2016

obszarze wschodniej Słowacji zawartość PCB: 138, 153, 180 w mleku krów była poniżej LOQ [25]. W roku 2015 w Teheranie przebadano 10 wybranych marek mleka pasteryzowanego i wykazano, że poziom ndl-PCB wynosił  $18,92 \pm 14,30$  ng/g i nie przekroczył dopuszczalnej wartości 40 ng/g. Suma dl-PCB wyrażona jako WHO-TEQ wynosiła 0,492 pg/g tłuszczu – wszystkie próbki mleka były zgodne z normami Unii Europejskiej [1]. W mleku wzbogaconym kwasami omega-3, które zostało zakupione w latach 2010 - 2012 w supermarketach Madrytu i przebadane pod względem zawartości dl-PCB, nie wykazano wartości powyżej norm UE. Średnia wartość sumy dl-PCB w mleku krowim wynosiła 0,73 pg/g tłuszczu WHO-TEQ [8]. Przytoczone wyniki badań dowodzą, że nie obserwuje się przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów PCB ustalonych przez prawo UE. Ważny jest jednak monitoring poziomów polichlorowanych bifenyli w mleku krowim, gdyż są one dużym zagrożeniem dla zdrowia ludzi. Na przestrzeni lat nie obserwuje się wyraźnego obniżenia poziomu PCB w środowisku, pomimo kolejnych lat upływających od zaprzestania produkcji. Nadal też odnotowuje się ich obecność w żywności.

## Wnioski

1. Przy obecnym poziomie konsumpcji mleka zawartość związków dl PCB w nim zawartych nie stanowi bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumenta. Szacowane pobranie analizowanych związków PCB z mlekiem surowym pochodzącym z mlekomatów kształtowało się znacznie poniżej TDI i stanowiło maksymalnie 1,2 % TDI.
2. Na podstawie obserwacji równoważnika TEQ w trzyletnim cyklu badawczym nie stwierdzono istotnego ( $p < 0,05$ ) zmniejszenia tego wskaźnika. Dowodzi to, że obecność tych trwałych substancji w środowisku i żywności może występować jeszcze przez wiele lat, co wymaga monitorowania ich zawartości w mleku.
3. Pozostałości ndl PCB w mleku nie przekraczały wartości NDS i stanowiły  $11,7 \div 30,8$  % NDS.
4. Uzyskane wyniki wskazały na niewielkie, nieistotne statystycznie ( $p < 0,05$ ), zmniejszenie ndl PCB w mleku dostarczonym konsumentom w systemie „mlekomatowym” w trzyletnim okresie badawczym.

## Literatura

- [1] Ahmadvkhaniha R., Nodehi R., Rastkari N., Aghamirloo H.: Polychlorinated biphenyls (PCBs) residues in commercial pasteurized cows' milk in Tehran, Iran. *J. Environ. Health Sci. Engin.*, 2017, 15, 1-6.
- [2] Bocio A., Domingo J.L.: Daily intake of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDFs) in foodstuffs consumed in Tarragona, Spain: A review of recent studies (2001 - 2003) on human PCDD/PCDF exposure through the diet. *Environ Res.*, 2005, 97 (1), 1-9.
- [3] Breivik K., Vestreng V., Rozovskaya O., Pacyna J.M.: Atmospheric emissions of some POPs in Europe: A discussions of existing inventories and data needs. *Environ. Sci. Policy*, 2006, 9, 663-674.
- [4] Carpenter D.O.: Human health effects of polychlorinated biphenyls. *Cent. Eur. J. Public Health*, 2000, 8 (Suppl.), 2-24.
- [5] Chen X., Lin Y., Dang K., Puschner B.: Quantification of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in commercial cows' milk from California by gas chromatography triple quadruple mass spectrometry. *Plos One*, 2017, 12 (1), #e0170129.
- [6] Durand B., Dufour B., Fraisse D., Defour S., Duhem K., Le-Barillec K.: Levels of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in raw cow's milk collected in France in 2006. *Chemosphere*, 2008, 70, 689-693.
- [7] Esposito M., Cavallo S., Serpe F.P., D'Ambrosio R., Gallo P., Colarusso G., Pellicani R., Baldi L., Guarino A., Serpe L.: Levels and congener profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in cow's milk collected in Campania, Italy. *Chemosphere*, 2009, 77, 1212-1216.
- [8] García-Bermejo A., Herrero L., Gonzalez M., Gomara B.: Occurrence and estimated dietary intake of PCBs and PCDD/Fs in functional foods enriched with omega-3 from Spain. *J. Agric. Food Chem.*, 2017, 65, 3396-3405.
- [9] IARC/WHO: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 107: Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. IARC, Lyon, France, 2013.

- [10] Juberg D.R.: An evaluation of endocrine modulators: Implications for human health. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2000, 45, 93-105.
- [11] Kosiorowska M.: Mlekomaty – nowy sposób bezpośredniej sprzedaży mleka surowego w Polsce. *Nauki Inżynierskie i Technologie*, 2012, 4 (7), 72-82.
- [12] Kowalska A.: Mleko i przetwory mleczne w diecie studentów Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu. *Rocz. Nauk. Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu*, 2014, 16 (1), 111-116.
- [13] Krajowy Plan Wdrażania Konwencji Sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych. Rzeczpospolita Polska, Warszawa 2010. Dostęp w Internecie [24.05.2012]: [http://archiwum.mos.gov.pl/g2/big/2011\\_01/a709f45fe7062e0a567326949ef23969.pdf](http://archiwum.mos.gov.pl/g2/big/2011_01/a709f45fe7062e0a567326949ef23969.pdf)
- [14] Krokos F., Creaser C.S., Wright C., Startin J.R.: Levels of selected ortho and non-ortho polychlorinated biphenyls in UK retail milk. *Chemosphere*, 1996, 32 (4), 667-673.
- [15] Lorber M.N., Winters D.L., Griggs J., Cook R., Baker S., Ferrario J., Byrne C., Dupuy A., Schaum J.: A national survey of dioxin-like compounds in the United States milk supply. *Organohalogen Compounds*, 1998, 38, 125-129.
- [16] Mackay D., Shiu W.Y., Ma K., Lee S.C.: *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate of Organic Chemicals. Vol. II. Halogenated Hydrocarbons.* CRC Press, Boca Raton 2006.
- [17] Olszewska M.: Produkcja mleka w Polsce na tle świata i krajów Unii Europejskiej. *Wiadomości Zootechniczne*, 2015, 53 (3), 150-157.
- [18] Papadopoulou A., Vassiliadou I., Costopoulou D., Papanicolaou C., Leondiadis L.: Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek market. *Chemosphere*, 2004, 57, 413-419.
- [19] Pascall M.A., Zabik M.E., Zabik M.J., Hernandez R.J.: Reduction of congener specific PCBs in water and peanut oil by polyethylene packaging film. *Food Chem.*, 1997, 60 (4), 563-571.
- [20] *Rocznik Statystyczny. GUS, Warszawa 2014, 2015.*
- [21] Rozporządzenie (WE) nr 853/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące higieny w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego. *Dz. U. L 139*, ss. 55-205, z 30.04.2004 z późn. zm.
- [22] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1259/2011 z dnia 2 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów dioksyn, polichlorowanych bifenyli o działaniu podobnym do dioksyn i polichlorowanych bifenyli o działaniu niepodobnym do dioksyn w środkach spożywczych. *Dz. U. L 320*, ss. 18-23, z 03.12.2011 r.
- [23] Starek A.: Polichlorowane bifenyleny – toksykologia – ryzyko zdrowotne. *Rocz. PZH*, 2001, 52 (3), 187-201.
- [24] Struciński P., Ludwicki J.K., Góralczyk K., Czaja K.: Wybrane aspekty działania ksenoestrogenów z grupy persystentnych związków chloroorganicznych. *Rocz. PZH.*, 2000, 51, 211-228.
- [25] Tunegová M., Toman R., Tančín V.: Monitoring of selected essential elements and contaminants at sheep and cow farms in eastern Slovakia. *J. Centr. Eur. Agric.*, 2016, 17 (4), 1221-1232.
- [26] Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., de Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.: The 2005 World Health Organization Reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.*, 2006, 93 (2), 223-241.
- [27] Witczak A., Mituniewicz-Malek A., Dmytrów I.: Assessment of daily intake of organochlorine pesticides from milk in different regions of Poland. *J. Environ. Sci. Health Part B*, 2013, 48, 83-91.

## CHANGES IN CONTENT OF PCB IN MILK DERIVED FROM MILK VENDING MACHINES DURING A 3-YEAR PERIOD – ATTEMPT TO ASSESS CONSUMER EXPOSURE

### Summary

More and more purchasers buy fresh milk using milk vending machines. This milk is neither pasteurised nor sterilized, therefore its microbiological and chemical cleanness may cause some concern.

The objective of the research study was to assess the remains of non-*ortho*, mono-*ortho* PCB, and indicative congeners (ndl PCB) in fresh milk from milk vending machines. The analyses were performed using GS MS techniques. It was shown that the contents of PCB varied in the milk analyzed: the amount of ndl PCB congeners ranged between the values lower than LOQ and 7.13 ng/g of lipids (PCB 52). The total of ndl PCB ranged between 4.70 and 12.32 ng/g of lipids, i.e. 11.7 ÷ 30.8 % of MRL. In the case of dl PCB, low levels were reported of the remains of the compounds analysed in the milk. As for the non-*ortho* PCB congeners, they ranged between the values lower than LOQ and 3.46 ng/g of lipids and as for the mono-*ortho* PCB: between the values lower than LOQ and 3.28 ng/g of lipids. The value of TEQ, toxic equivalent, ranged from 0.00003 to 0.00024 pg-TEQ/g of lipids, i.e. 0.001 ÷ 0.01 % of MRL. The analysis of health risk assessment made it possible to show that at the present level of milk consumption, this product was safe for consumers because the daily PCB intake was significantly lower than the tolerable daily intake (TDI). Based on the changes in TEQ during a three-year period, no significant ( $p < 0.05$ ) decrease in the content of dl PCB congeners was found; what's more, in the case of two sampling points, a slight increase in this content was reported. This fact proves that those persistent xenoestrogenic substances may be present in the environment and food over many years. On the other hand, during the period studied, a small decrease in the contents of ndl PCB was reported. The recorded remains of PCB were safe for consumers.

**Key words:** milk from milk vending machines, polychlorinated biphenyls (PCBs), dl PCB, ndl PCB, health risk assessment ☒