

JERZY FALANDYSZ, JADWIGA JANKOWSKA

## POZOSTAŁOŚCI CHLOROWANYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W OLEJACH RYBNYCH

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

*Oznaczano zawartość HCB, izomerów BHC, ΣDDT i PCB w olejach rybnych: surowym oleju pomączkowym, oleju rafinowanym technicznym i oleju rafinowanym spożywczym.*

Surowce żywnościowe pochodzenia morskiego zawierają obecnie pewne ilości węglowodorów chlorowanych — substancji zanieczyszczających środowisko morskie — przenikających z wody do lipidów ryb i innych organizmów wodnych. Problem przedstawia obecność w środowisku morskim i produktach spożywczych polichlorowanych dwufenyli (PCB) [3, 5, 7, 8, 12]. Sześciochlorobenzen (HCB), izomery sześciochlorocykloheksanu (BHC), DDT i jego pochodne ( $\Sigma\text{DDT} = \text{DDE} + \text{DDD} + \text{DDT}$ ) i PCB charakteryzuje wysoka wartość współczynnika podziału O/W. Dla wielu związków chemicznych istnieje korelacja pomiędzy wartością ich współczynnika podziału n-oktanol/woda i rozpuszczalnością w wodzie, a wartością współczynnika biokumulacji [11].

Praca niniejsza jest kontynuacją badań dotyczących występowania węglowodorów chlorowanych w olejach rybnych, dostępnych na rynku krajowym [4, 5, 9].

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Próbki surowego oleju rybnego pomączkowego pobrano w Oddziale Produkcji Mączki Rybnej Przedsiębiorstwa Polowów Dalekomorskich i Usług Rybackich „Dalmor” w Gdyni. Próbki oleju rafinowanego spożywczego i technicznego otrzymano w Tranowni Zakładów Rybnych w Gdyni, gdzie są najczęściej przetwarzane oleje mieszane pochodzące z Zakładów Rybnych w Gdyni, Gdańsku, Giżycku, Przedsiębiorstw Polowów i Usług Rybackich: „Dalmor”, „Gryf”, „Odra”, „Kuter” i „Szkuner”, a także produkcji morskiej na statkach rybackich i w niewielkim stopniu są to oleje importowane. Oleje techniczne i spożywcze otrzymywane są z surowca tzw. średniej jakości, z surowca świeżego wysokiej jakości otrzymywane są oleje farmaceutyczne (tran), a z surowca złej jakości otrzymywane są oleje rafinowane pomączkowe i odpadowe. W przypadku badanego oleju rafinowanego spożywczego i technicznego surowiec i technologia rafinacji są takie same, różne jest tylko przeznaczenie oleju.

Olej rozpuszczano w n-heksanie (ok. 15 mg/cm<sup>3</sup>) i oczyszczano mieszaniną dymiącego i stężonego kwasu siarkowego — szczegóły postępowania analitycznego podano w innej pracy [6]. Do oznaczeń chromatograficznych stosowano chromatograf gazowy Carlo Erba Strumentazione Fractovap Mod. 2300 z detektorem <sup>63</sup>Ni (HT 25). Standardem PCB był Clophen A 60.

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów chlorowanych w surowym oleju pomączkowym, oleju rafinowanym spożywczym i technicznym przedstawiono w tabeli I (w większości jako średnie).

Tabela I. Poziomy pozostałości węglowodorów chlorowanych w oleju rybnym pomączkowym, technicznym i spożywym (w mg/kg)

Oleje	Rok produkcji	n	HCB	alfa-BHC	gamma-BHC	p,p'-DDE	p,p'-DDD	p,p'-DDT	ΣDDT	PCB
Olej rybny pomączkowy	1975	8	0,18 (0,005— —0,30)	0,17 (0,088— —0,21)	0,027 (il. śl.— —0,058)	1,3 (0,39— —0,8)	1,3 (0,47— —3,1)	1,1 (n.s.— —3,3)	3,7 (1,4— —9,2)	7,2 (4,7— —17)
Olej rybny techniczny	1976	8	0,067 (il. śl.— —0,12)	0,086 (il. śl.— —0,29)	0,035 (il. śl.— —0,10)	0,33 (0,21— —0,47)	0,27 (il. śl.— —0,54)	0,017 (n.s.— —0,14)	0,62 (0,28— —0,96)	2,5 (il. śl.— —4,2)
Olej rybny techniczny	1977	4	0,20 (0,11— —0,36)	0,14 (0,091— —0,21)	0,072 (0,031— —0,12)	1,3 (0,76— —2,2)	1,7 (0,84— —3,3)	0,25 (n.s.— —1,1)	3,3 (1,6— —5,5)	5,8 (4,6— —8,8)
Olej rybny techniczny — — import	1977	1	0,077	0,038	0,64	0,39	0,14	0,17	0,53	1,2
Olej rybny techniczny	1981	1	0,26	0,19	il. śl.	2,1	2,6	1,3	6,0	13
Olej rybny spożywczy	1976	21	0,19 (0,057— —0,39)	0,13 (il. śl.— —0,42)	0,14 (n.s.— —0,63)	1,0 (0,28— —4,1)	1,3 (0,32— —6,6)	0,28 (n.s.— —1,6)	2,7 (0,83— —11)	7,2 (0,96— —21)
Olej rybny spożywczy	1977	14	0,20 (0,028— —0,39)	0,11 (il. śl.— —0,27)	0,15 (il. śl.— —0,64)	0,81 (0,095— —1,4)	1,1 (0,16— —1,9)	0,26 (n.s.— —0,70)	2,2 (0,25— —3,6)	4,1 (0,20— —10)
Olej rybny spożywczy	1980	6	0,12 (0,049— —0,29)	0,087 (0,048— —0,18)	0,080 (il. śl.— —0,27)	0,79 (0,14— —0,28)	0,48 (0,12— —0,87)	0,37 (n.s.— —1,1)	1,6 (0,53— —3,2)	2,8 (1,4— —3,8)
Olej rybny spożywczy	1981	7	0,17 (0,056— —0,27)	0,14 (0,072— —0,20)	0,014 (il. śl.— —0,10)	0,95 (0,40— —1,5)	1,2 (n. s.— —1,7)	0,36 (n. s.— —1,2)	2,5 (0,40— —4,1)	6,7 (3,4— —10)

Objaśnienia: n — liczba zbadanych próbek; il. śl. — ilości śladowe; n. s. — nie stwierdzono, w nawiasach podano zakres wartości

Zbadane oleje rybne charakteryzują się względnie wysoką zawartością polichlorowanych dwufenyli i  $\Sigma$ DDT. Zawartość PCB w surowym oleju pomączkowym mieściła się w granicy od 4,7 do 17 mg/kg, a w olejach rafinowanych w granicy od ilości śladowych do 21 mg/kg. Analogicznie dla  $\Sigma$ DDT od 1,4 do 9,2 i od 0,25 do 11 mg/kg. Sześciochlorobenzen wykryto we wszystkich próbkach w zakresie od 0,055 do 0,30 mg/kg dla oleju pomączkowego i od ilości śladowych do 0,36 mg/kg w olejach rafinowanych. Natomiast zawartość alfa-BHC w oleju pomączkowym mieściła się w granicy od 0,088 do 0,21 mg/kg i od ilości śladowych do 0,42 mg/kg w olejach rafinowanych, a zawartość gamma-BHC analogicznie w granicy od ilości śladowych do 0,058 i od 0 do 0,63 mg/kg.

Dotychczas nie przedstawiono tolerancji zawartości węglowodorów chlorowanych w olejach rybnych. Wysoką zawartością PCB i  $\Sigma$ DDT charakteryzuje się tranu otrzymywany z wątroby dorsza bałtyckiego — co wyklucza podawanie tranu jako leku witaminowego [5, 9]. W przypadku stosowania oleju rybnego rafinowanego jako dodatku do pasz na ogół przekroczona jest w nim zawartość PCB (tabela I) — wg tolerancji amerykańskich dopuszczalna jest zawartość 2,0 mg PCB/kg w składniku mieszanki paszowej i 0,2 mg/kg w paszy gotowej. Olej rybny rafinowany spożywczy przetwarzany jest na tłuszcz jadalny.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli I rafinacja surowca, polegająca na działaniu odczynnikami chemicznymi i wysoką temperaturą pozostaje bez istotnego wpływu na zawartość PCB,  $\Sigma$ DDT, HCB oraz alfa- i gamma-BHC. W niektórych próbkach oleju rafinowanego obserwowano niemal całkowitą przemianę p,p'-DDT w p,p'-DDE. Rafinacja surowca na ogół obejmuje hydratację, odsłuzowywanie, odkwaszenie, białenie, wymrażanie i odwanianie, a w jej wyniku otrzymujemy olej bezbarwny, bezwonny i bez smaku. Addison i wsp. [2] doświadczalnie wykazali, że odbiałczanie (roztwór  $H_3PO_4$ ), rafinacja alkaliami i białenie pozostają bez wpływu na zawartość  $\Sigma$ DDT, PCB i dieldryny. Częściowy ubytek PCB,  $\Sigma$ DDT i dieldryny obserwowano po utwardzeniu oleju rafinowanego, a niemal całkowity ubytek wymienionych związków obserwowano po odwonieniu utwardzonego oleju [1, 2]. Brak jest wielu informacji odnośnie do zbadanych olejów rybnych (gatunki ryb, miejsce połowu, masa poszczególnych partii oleju, data połowu). Viviani i wsp. [13] wskazują, że zawartość lipidów w rybie jest sezonowo zmienna, a w związku z tym przy spadku zawartości lipidów otrzymywany olej będzie zawierał wyższe stężenia PCB i  $\Sigma$ DDT.

Produkcja oleju rybnego spożywczego w Tranowni ZR w Gdyni wyniosła: 1400 t w roku 1972, 1700 t w 1973, 3200 t w 1974, 2800 t w 1975, 2700 t w 1976 i 3400 t w 1977. Istotny jest zatem problem potencjalnego występowania substancji obcych tak w surowcu jak i w otrzymywanej masie utwardzonego oleju jadalnego.

Przetwarzanie produktów spożywczych może prowadzić do obniżenia w nich poziomu pozostałości węglowodorów chlorowanych [10]. Jak już podano, wg badań Addisona i wsp. [1, 2] odwanianie utwardzonego oleju wydajnie obniża w nim zawartość PCB,  $\Sigma$ DDT i dieldryny — brak jest natomiast informacji o występowaniu w utwardzonym oleju potencjalnych produktów przemian węglowodorów chlorowanych, uprzednio nieobecnych w przetwarzanym oleju.

Й. Фаляндыш, Й. Янковска

## ОСТАТОЧНЫЕ КОЛИЧЕСТВА ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЫБЬИХ ЖИРАХ

### Резюме

Исследовали уровень НСВ, альфа- и гамма-ВНС, суммы ДДТ а также РСВ в некоторых рыбьих жирах, изготавливаемых или доступных в 1975—1981 годы. Содержание исследуемых соединений в сырых жирах составляло: 0,18 (0,055—0,30), 0,17 (0,088—0,21), 0,027 (следы — 0,058), 3,7 (1,4—9,2) и 7,2 (4,7—17) мг/кг для НСВ, альфа-ВНС, гамма-ВНС, суммы ДДТ и РСВ. Для очищенных, пищевых жиров эти величины составляли: НСВ — 0,028—0,39, альфа-ВНС — следы — 0,42, гамма-ВНС — 0—0,64, сумма ДДТ — 0,25—11 и РСВ — 0,20—21 мкг/кг.

J. Falandysz, J. Jankowska

## RESIDUES OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN MARINE FISH OILS

### Summary

The level of HCB, alpha- and gamma-BHC,  $\Sigma$ DDT and PCB were determined in some marine fish oils produced or available in 1975—1981. The levels in crude aftermeal oil were: 0.18 (0.055—0.30), 0.17 (0.088—0.21), 0.027 (trace — 0.058), 3.7 (1.4—9.2) and 7.2 (4.7—17) ppm respectively for HCB, alpha-BHC, gamma-BHC,  $\Sigma$ DDT and PCB. For refined oils of edible use the levels were in ppm: from 0.028 to 0.39 for HCB, from trace to 0.42 for alpha-BHC, from not detected to 0.64 for gamma-BHC, from 0.25 to 11 for  $\Sigma$ DDT, and from 0.20 to 21 for PCB.

### PIŚMIENNICTWO

1. Addison R.F., Ackman R.G.: Removal of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from marine oils during refining and hydrogenation for edible use. J. Am. Oil Chem. Soc., 1974, 51, 192. — 2. Addison R.F., Zinck M.E., Ackman R.G., Sipos J.C.: 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. — 3. Falandysz J.: Obecność polichlorowanych dwufenyli (PCB) w żywności. Roczn. PZH, 1975, 26, 197. — 4. Falandysz J.: Pozostałości pestycydów chloroorganicznych, polichlorowanych dwufenyli i sześcioklorobenzenu w niektórych tranach dostępnych na rynku polskim w latach 1971—1976. Farm. Pol., 1977, 33, 351. — 5. Falandysz J., Kalebka E.: Pozostałości sześcioklorobenzenu, chlorowanych pochodnych dwufenyloetylenu i polichlorowanych dwufenyli w tranach w latach 1976—1978. Farm. Pol., 1979, 35, 337. — 6. Falandysz J., Stangret I.: Zastosowanie stażonego kwasu siarkowego i alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego w analizie pozostałości pestycydów polichlorowych oraz polichlorowanych dwu- i trójfenyli w olejach rybnych i tranach. Farm. Pol., 1979, 35, 465. — 7. Falandysz J., Ganowiak Z.: Polichlorowane dwufenyle (PCB) i polichlorowane trójfenyle (PCT) w przetworach spożywczych i paszach pochodzenia morskiego. Biul. MlRu, 1980, Nr 3/59, 26. — 8. Falandysz J., Ganowiak Z.: Pozostałości polichlorowanych dwufenyli (PCB) w surowcach żywnościowych pochodzenia morskiego (mięczaki, skorupiaki, ryby). Medycyna Wet., 1981, 37, 94. — 9. Falandysz J.: Chlorinated hydrocarbons in codfish-liver oil of Baltic origin. Pest. Monit. J., 1981, praca w druku. — 10. Falandysz J.: Wpływ przetwarzania na zawartość polichlorowanych dwufenyli w produktach spożywczych. Roczn. PZH., 1982, 33.
11. Mackay D., Bobra A., Shiu W.Y., Yalkowsky S.H.: Relationships between aqueous solubility and octanol — water partition coefficients. Chemosphere, 1980, 9, 701. — 12. Ninkonorow M.: Zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne żywności. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976. — 13. Viviani R., Crisetig G., Petrucci V., Cortesi P.: Residui di pesticidi clorurati e di bifenili polichlorurati nei clupeiformi Adriatici. Atti del 5° Coll. int. oceanogr. med. Messina., 1973, 607.

Dn. 3. VIII. 1981 r.

80-316 Gdańsk-Oliwa, ul. Kaprów 10.