

Streszczenie

Polibromowane difenyletery (PBDE) to syntetyczne związki chemiczne, które przez wiele lat były dodawane do tworzyw sztucznych jako związki zmniejszające ich palność. Stanowią one grupę 209 kongenerów, czyli związków o tym samym szkielecie, lecz różniących się ilością i położeniem atomów bromu. PBDE nie są związane chemicznie z tworzywem sztucznym, przez co są systematycznie uwalniane do środowiska, w którym utrzymują się przez wiele lat. Ulegają bioakumulacji w tkankach zwierząt, a także biomagnifikacji w łańcuchach troficznych. Trafiają również do żywności pochodzenia zwierzęcego. Ich systematyczne pobieranie w małych dawkach prowadzi do akumulacji w organizmie i występowania efektów toksycznych. W 2014 roku Komisja Europejska na podstawie Opinii Naukowej Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) wydała zalecenie dotyczące monitorowania obecności 10 kongenerów PBDE w żywności (2014/118/KE). Celem pracy była ocena występowania PBDE w żywności pochodzenia zwierzęcego, oszacowanie ich dziennego pobrania z dietą oraz ocena ryzyka dla zdrowia konsumentów.

We wstępie przedstawiono informacje na temat produkcji, stosowania oraz uwalniania PBDE do środowiska. Szeroko omówiono zagadnienia związane z ich pobieraniem, metabolizmem, eliminacją oraz toksycznością dla ludzi i zwierząt. Następnie opisano etapy opracowania metody oznaczania 10 kongenerów PBDE w żywności pochodzenia zwierzęcego z zastosowaniem chromatografii gazowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas. Szczególną uwagę poświęcono separacji chromatograficznej badanych kongenerów dzięki czemu uzyskano poprawne ich rozdzielanie od innych składników próbki. Opracowana metoda po walidacji i wielokrotnej weryfikacji w międzynarodowych badaniach biegłości została włączona do realizacji krajowego programu badań kontrolnych PBDE u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego.

Przy zastosowaniu opracowanej metody oznaczono stężenia PBDE w 401 próbkach żywności pochodzenia zwierzęcego w tym w 199 próbkach mięsa dziewięciu gatunków zwierząt hodowlanych, 99 próbkach jaj kurzych z różnych rodzajów chowu, 87 próbkach mleka świeżego pozyskanego od krów, owiec i kóz oraz 16 próbkach mleka modyfikowanego.

W 99% próbek stwierdzono obecność przynajmniej jednego z oznaczanych kongenerów PBDE, co wskazuje na powszechne zanieczyszczenie nimi polskiej żywności. Najwyższą medianę stężeń sumy PBDE oznaczono w baraninie ($46,7 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ świeżej masy),

jajach pochodzących z chowu ekologicznego ($58,6 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ świeżej masy) oraz mleku owczym ($16 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Najniższe mediany stężeń sumy PBDE oznaczono w mięsie jelenia hodowlanego ($11,6 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ świeżej masy), jajach z chowu klatkowego ($45,3 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ świeżej masy) oraz mleku krowim ($6,7 \text{ pg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Najwyższe stężenia stwierdzono w próbkach mięsa wieprzowego ($666 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ świeżej masy), jaj kurzych z chowu ekologicznego ($1351 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ świeżej masy) oraz mleka owczego ($1162 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ świeżej masy). W ponad 95% badanych próbek oznaczono BDE-47, a dominującym pod względem stężenia był kongener BDE-209.

Na podstawie uzyskanych wyników oraz danych o statystycznej i zalecanej konsumpcji żywności określono narażenie dorosłych, dzieci i niemowląt na PBDE. Bazując na medianach stężeń PBDE stwierdzono, że mleko i jego przetwory stanowią główne źródło tych związków w diecie. W skrajnych przypadkach (95-percentyl stężeń) największe narażenie osób dorosłych może następować poprzez konsumpcje mięsa wieprzowego. Najbardziej na obecność PBDE w żywności narażone są niemowlęta, których dieta oparta jest o mleko modyfikowane

Oceny ryzyka dla zdrowia konsumentów związanego z pobraniem PBDE wraz z dietą dokonano stosując margines narażenia (MOE) zgodnie z Opinią Naukową EFSA. Wartość współczynnika MOE wyznaczono dla czterech kongenerów o znanych wartościach przewlekłego dietetycznego pobrania. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że obecność polibromowanych difenyloeterów w polskiej żywności pochodzenia zwierzęcego nie powinna stanowić ryzyka dla zdrowia konsumentów.

Summary

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are synthetic chemicals used for many years as flame retardants of plastic. There are 209 possible PBDE congeners with different numbers and locations of bromine atoms. Their molecules are not chemically bound to the polymers and gradually escape from products which contain them over time. They have the potential to bio-accumulate in lipid tissue and biomagnify in the food chain, and could be transferred to the food of animal origin. Repeated dietary exposure to low doses of PBDEs leads to their accumulation in the body and occurrence of toxic effects. In 2014, European Commission issued a recommendation (2014/118/EC) on the monitoring of the presence of ten PBDE congeners in food basis on the Scientific Opinion of the European Food Safety Authority (EFSA). The aim of the study was the assessment of PBDEs occurrence in food of animal origin, the estimation of their daily intake with the diet, and risk assessment to consumers' health.

The introduction presents information about PBDE production, use and release into the environment. Uptake, metabolism, excretion, and toxicity of PBDEs were widely discussed. The development of the method of 10 PBDE congeners quantification in food of animal origin by gas chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry was described. Particular attention was paid to obtain the proper chromatographic separation of congeners from matrix components. The developed method has been validated and positively verified in international proficiency tests. The method has been included in the national program of PBDE control in animals and animal products.

Just over 400 samples of food of animal origin, including 199 meat samples of nine farm animal species, 99 samples of hen eggs from the different breeding systems, 87 samples of fresh milk (cow, goat, and sheep), and 16 samples of infant formula were tested. The presence of at least one PBDE congener was found in 99% of samples, which indicates the common pollution of Polish food of animal origin. The highest median concentrations of sum PBDE were found in mutton ($46.7 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh weight), organic eggs ($58.6 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh weight), and sheep milk ($16 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$). The lowest median concentrations of sum PBDE were found in the meat of farmed deer ($11.6 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh weight), cage eggs ($45.3 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh weight), and cow's milk ($6.7 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$). The maximum detected concentrations were $666 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh weight in pork sample, $1351 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh weight in organic eggs, and $1162 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ fresh weight in sheep milk. BDE-47 was the most frequently detected congener, it was

determined in more than 95% of the tested samples. For the most of samples, BDE-209 was the dominant congener.

The adults, children, and infants' exposures to PBDE were determined based on the statistical and recommended consumption of food of animal origin in Poland. Taking into account the median concentration of PBDE, it was found that milk and its products are the main sources of these compounds in the diet. In the worst-case scenario (95th percentile of concentration) adults could be the most exposed through pork consumption. The most exposed to PBDE were infants, and infant formula was identified as the important source of these contaminants.

The risk assessment was performed using the margin of exposure (MOE) in line with the EFSA Scientific Opinion. The MOEs were determined for four congeners with known chronic dietary intakes values. Based on the results, it can be concluded that the presence of polybrominated diphenyl ethers in Polish food of animal origin should not pose a risk to the health of consumers.