

Agata Witczak, Artur Ciemniak

WPŁYW METODY OSUSZANIA MATRYCY WYBRANYCH PRODUKTÓW RYBNYCH NA ODZYSK WSKAŹNIKOWYCH KONGENERÓW PCB

Katedra Toksykologii Wydziału Nauk o Żywności i Rybactwa
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
Kierownik: prof. dr hab. *M. Protasowicki*

W pracy przeprowadzono porównanie wpływu dwóch metod odwadniania próbek (ucieranie z bezwodnym siarczanem sodu i liofilizacja) na odzysk kongenerów polichlorowanych bifenyli (PCB).

Hasła kluczowe: kongenery PCB, suszenie sublimacyjne, przygotowanie próbki, ryby.
Key words: PCB congeners, freeze drying, sample preparation, fish.

Polichlorowane bifenyly (PCB) należą do aromatycznych związków halogenkowych, zbudowanych z dwóch pierścieni fenylowych wysyconych atomami chloru. Specyficzne właściwości fizyko-chemiczne PCB (niska przewodność elektryczna, wysoka przewodność termiczna, dobra rozpuszczalność w olejach, niska palność) zdecydowały o wszechstronnym zastosowaniu w przemyśle, szczególnie w elektrotechnice. Jednakże bardzo wolna biodegradacja tych związków oraz ich wysoka trwałość, zdeterminowały kumulację i ich zaleganie w różnych elementach środowiska (1). Spośród surowców żywnościowych, do których przeniknęły PCB, największymi zawartościami odznaczają się organizmy pochodzenia wodnego, szczególnie ryby (2, 3, 4, 5, 6, 7).

Procedura analityczna oznaczania pozostałości PCB w żywności obejmuje kilka etapów, podczas których istnieje możliwość strat tych związków. Dobór odpowiednich metod przygotowania próbek ma na celu uzyskanie lepszych odzysków związków. Jest to szczególnie istotne przy niskich zawartościach analizowanych kongenerów (rzędu ng/g) i umożliwia prawidłowe określenie stopnia zagrożenia, związanego z konsumpcją skażonej żywności.

Celem pracy było określenie zależności pomiędzy stopniem odzysku wskaźnikowych kongenerów PCB, a sposobem osuszania próbek. Zastosowano dwie metody odwadniania próbek: ucieranie z bezwodnym siarczanem sodu oraz suszenie sublimacyjne.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiła tkanka mięśniowa: flądry (*Platichthys flesus L.*), halibuta (*Hippoglossus hippoglossus*) i łososia (*Salmo salar L.*). Ryby zakupiono w marcu 2006 r. w handlu detalicznym w Szczecinie.

Tkanek mięśniową ryb rozdrabniano w homogenizatorze, następnie pobrano 10 g naważki oraz dodatkowo 1 g do oznaczenia zawartości suchej masy. Próbkę przygotowano zgodnie z metodyką opisaną przez *Witczak i Chlewińską* (8). W celu oszacowania odzysków analizowanych związków, do próbek dodano roztwór standardu wewnętrznego Pesticides Surrogate Spike Mix (SUPELCO, USA, 4-8460), będący roztworem dekachlorobifnylu i 2,4,5,6-tetrachloro-*m*-ksylenu (100 mm³ o stęż. 0,32 µg/g). Ponadto, część próbek fortyfikowano roztworem wzorcowym oznaczanych kongenerów PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) (Seven Key Isomers LGC Promochem GmbH NE-N0813) (50 mm³ o stęż. 0,1 µg/g). Analizę chromatograficzną prowadzono w następujących warunkach pracy aparatu: program pieca kolumny: 130°C (0,5 min) → wzrost 7°C/min → 200°C (5 min.) → wzrost 4°C/min → 280°C (10 min); czas analizy jednej próbki: 45,5 min; gaz nośny – hel; przepływ przez kolumnę: 1,1 cm³·min⁻¹; ciśnienie: 26,5 psi (0,18 MPa); detektor MSD (HP 5973); kolumna: HP-5MS (60,0 m; ID 250 µm; film thickness 0,25 µm). Analizy wykonano w trzech powtórzeniach. Wartości LOD (limit of detection) dla analizowanych związków wahały się w granicach 0,2–0,5 ng/g m.m., a LOQ (limit of quantification) 0,3–0,6 ng/g m.m.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość suchej masy w analizowanych rybach wahała się od 29,09 ± 0,15% dla halibuta do 25,31 ± 0,50% dla flądry, natomiast tłuszczu od 3,09 ± 0,31% w łosiosiu do 14,94 ± 1,33% w halibucie (tab. I).

Table I. Zawartość suchej masy i lipidów w analizowanym materiale

Table I. Content of dry matter and lipids in analysed material

Gatunek ryby	Sucha masa	Sucha masa po liofilizacji	Zawartość lipidów w m.m.	Zawartość lipidów w s.m.
	zawartość, %			
Halibut	29,09 ± 0,15*	99,55 ± 0,21	14,94 ± 1,33	51,00
Flądra	25,31 ± 0,50	99,25 ± 0,49	6,90 ± 1,00	29,21
Łosoś	25,56 ± 0,46	99,00 ± 0,14	3,09 ± 0,31	12,10

29,09 ± 0,15* – średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe.

Pozostałości kongenerów w halibucie mieściły się w przedziale od 4,42 ng/g s.m. (PCB 52) do 16,32 ng/g s.m. (PCB 153, próbki liofilizowane) i 16,72 ng/g s.m. (PCB 28). W przeliczeniu na lipidy w s.m. najwyższą zawartością, w przypadku obu metod przygotowania próbek, odznaczał się kongener PCB 153 (tab. II, III).

Zawartości kongenerów PCB we flądrze (w próbkach liofilizowanych) wyniosły 2,93–25,42 ng/g s.m., osiągając wartość minimalną dla kongeneru PCB 52, a maksymalną – dla kongeneru PCB 153. Rozrzut wartości w próbkach z bezwodnym siarczanem sodowym wynosił od 2,21 ng/g s.m. dla kongeneru PCB 52 do 20,28 ng/g s.m. dla kongeneru PCB 153. W lipidach w suchej masie dane przedstawiały się następująco: od 10,04 ng/g lipidów w s.m. dla kongeneru PCB 52 do 83,77 ng/g

Tabela II. Porównanie zawartości kongenerów PCB (ng/g suchej masy) z uwzględnieniem dwóch metod: liofilizacji i ucierania z bezwodnym siarczanem sodowym
 Table II. Comparison of PCB congeners content (ng/g dry matter) determined with use of two sample preparation methods: freeze-drying and grinding with anhydrous sodium sulphate

Gatunek ryby	PCB 28		PCB 52		PCB 101		PCB 118		PCB 153		PCB 138		PCB 180		
	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	
zawartość, ng/g suchej masy															
– liofilizowane:															
halibut	n=5	7,41±0,07	0,95	4,98±0,07	1,41	6,57±0,24	3,65	8,10±0,19	2,35	16,72±0,42	2,51	13,84±0,60	4,34	5,86±0,15	2,56
flądra	n=5	6,74±0,25	3,71	2,93±0,12	4,09	8,12±0,28	3,45	6,38±0,24	3,76	25,42±1,20	4,72	20,02±2,02	10,09	4,99±0,17	3,41
łosoś	n=5	1,17±0,06	5,11	1,19±0,03	2,52	0,87±0,05	5,77	0,49±0,04	8,16	0,94±0,08	8,51	0,70±0,05	7,14	0,26±0,04	15,38
– z bezwodnym siarczanem sodowym:															
halibut	n=5	6,48±0,23	0,62	4,42±0,15	3,39	6,50±0,56	8,62	7,59±0,17	2,24	16,32±1,36	8,33	13,05±0,93	7,13	5,30±0,17	3,21
flądra	n=5	8,12±0,18	0,12	2,21±0,17	3,16	7,20±0,36	5,00	5,70±0,12	2,11	20,28±1,41	6,95	16,29±1,59	9,76	4,23±0,19	4,49
łosoś	n=5	0,94±0,05	5,30	0,96±0,08	4,16	0,98±0,05	5,70	0,55±0,02	3,64	1,13±0,02	1,77	0,85±0,02	2,35	0,03±0,01	33,33

7,41±0,07* X_{gr} ± SD* ; X_{gr} – średnia zawartość; SD – odchylenie standardowe; CV – współczynnik zmienności.

Tabela III. Porównanie zawartości kongenerów PCB (ng/g lipidów w suchej masie) z uwzględnieniem dwóch metod: liofilizacji i ucierania z bezwodnym siarczanem sodowym
 Table III. Comparison of PCB congeners content (ng/g dry matter) determined with use of two sample preparation methods: freeze-drying and grinding with anhydrous sodium sulphate

Gatunek ryby	PCB 28		PCB 52		PCB 101		PCB 118		PCB 153		PCB 138		PCB 180	
	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV	X _{gr}	CV
zawartość, ng/g lipidów w suchej masie														
– liofilizowane:														
halibut	14,5±0,14*	0,96	9,77±0,14	1,43	12,89±1,47	11,4	15,88±0,96	6,05	32,79±2,82	8,60	0,67±0,07	10,5	11,50±0,69	6,00
flądra	23,07±1,86	8,06	10,04±1,42	14,1	27,81±1,97	7,08	21,85±1,82	8,33	83,77±3,68	4,39	65,50±3,14	4,79	17,08±1,57	9,79
łosoś	9,70±0,46	4,74	9,86±0,83	8,42	7,16±0,33	4,61	4,09±0,11	2,69	7,78±1,08	13,88	5,78±0,83	14,4	2,11±0,06	2,84
– z bezwodnym siarczanem sodowym:														
halibut	12,70±1,08	8,50	8,67±0,29	3,34	12,74±1,20	9,42	14,88±1,52	10,2	32,00±2,71	8,47	25,58±1,44	5,62	10,39±1,14	10,9
flądra	27,80±2,02	7,27	7,58±0,35	4,62	24,66±1,22	4,95	19,53±1,41	7,22	69,42±3,50	5,04	54,66±4,96	9,07	14,49±1,65	7,87
łosoś	7,81±0,42	5,38	7,94±0,91	11,5	8,07±0,23	2,85	4,54±0,14	3,08	9,31±1,11	11,9	7,05±0,48	6,81	2,73±0,70	25,6

X_{gr} ± SD* ; X_{gr} – średnia zawartość; SD – odchylenie standardowe; CV – współczynnik zmienności.

lipidów w s.m. dla kongeneru PCB 153 (próbki liofilizowane) oraz od 7,58 ng/g lipidów w s.m. dla kongeneru PCB 52 do 69,42 ng/g lipidów w s.m. dla kongeneru PCB 153 (próbki z bezwodnym siarczanem sodowym) (tab. II, III).

W tkance mięśniowej łososia najwyższe zawartości notowano dla kongenerów PCB 153 (1,13 ng/g s.m.; 9,31 ng/g lipidów w s.m.) oraz PCB 52 (1,19 ng/g s.m.; 9,86 ng/g lipidów w s.m.) (tab. I, II).

Średnie wartości odzysku kongenerów PCB wyliczono na podstawie porównania próbek rzeczywistych i wzbogaconych analizowanymi związkami (tab. IV). Po zastosowaniu suszenia sublimacyjnego wartości odzysku wahały się od 63,80% dla kongeneru PCB 52 we flądrze do 86,23 % dla kongeneru PCB 118 w łososiu. W przypadku próbek ucieranych z bezwodnym siarczanem sodowym najmniejszy odzysk zanotowano w przypadku kongeneru PCB 52 (71,17%), a największy we flądrze, 84,33 %, dla kongeneru PCB 118 w łososiu (tab. IV).

Tab e l a IV. Odzysk kongenerów PCB w próbkach tkanki rybnej liofilizowanej i ucieranej z bezwodnym siarczanem sodowym

Tab l e IV. Recovery of PCB congeners in samples of fish muscles after freeze-drying and grinding with anhydrous sodium sulphate

Gatunek ryby	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180
	odzysk, %						
– liofilizowane							
halibut	83,950*	66,463	77,350	75,458	81,113	77,917	71,258
flądra	68,958	63,800	72,967	70,096	67,675	66,717	65,513
łosoś	66,808	71,083	83,742	86,225	84,521	83,608	82,808
– z bezwodnym siarczanem sodowym							
halibut	73,079	65,292	75,104	75,738	81,692	77,479	74,304
flądra	81,788	71,167	81,242	78,538	80,738	78,904	76,604
łosoś	72,854	72,192	82,600	84,325	82,108	82,204	82,613

* – wartość odzysku wyznaczona na podstawie analizy próbek fortyfikowanych kongenerami PCB.

Największy odzysk wzorca wewnętrznego (surogatu – dekalchlorobifenylu) dla prób liofilizowanych zaobserwowano w łososiu 88,76%, a najmniejszy we flądrze 84,94%. Dla prób z bezwodnym siarczanem sodowym najwyższą wartość odzysku surogatu stwierdzono w łososiu 93,75%, a najniższą w halibucie 63,81% (tab. V).

W celu porównania zawartości analizowanych kongenerów w próbkach ryb przygotowanych metodą suszenia sublimacyjnego i ucierania z bezwodnym siarczanem sodu, zastosowano test t dla prób niezależnych z wykorzystaniem programu STATISTICA 8,0.

W przypadku halibuta, dla kongenerów PCB 28, PCB 52, PCB 118, PCB 138 i PCB 180, stwierdzono istotne różnice ($p < 0,05$) pomiędzy zawartościami (w ng/g lipidów w suchej masie) uzyskanymi metodą ucierania z bezwodnym siarczanem sodu i liofilizacji. Natomiast w suchej masie istotne różnice zaobserwowano dla kongenerów PCB 28, PCB 118, PCB 138 i PCB 180.

Tabela V. Wartość odzysku surogatu (dekachlobifenylu) w badanych rybach

Table V. Recovery of surrogate (decachlorobiphenyl) in studied fish species

Gatunek ryby	Liofilizowane				Z bezwodnym siarczanem sodowym			
	fortyfiko- wane	SD	nieforty- fikowane	SD	fortyfiko- wane	SD	nieforty- fikowane	SD
	odzysk, %							
Halibut	85,11	5,21	85,07	5,48	79,43	1,76	63,81	1,40
Flądra	84,94	10,08	84,98	6,70	83,46	5,54	89,32	4,34
Łosoś	88,76	3,13	84,92	6,44	85,90	7,83	93,75	6,76

Dla łososia i flądry stwierdzono istotne różnice ($p < 0,05$) w zawartościach wszystkich kongenerów, przy zastosowaniu obu metod przygotowania próbek.

Jak wynika z badań *Berdie* i *Grimalt* (9), większe straty PCB nastąpiły w tkance mięśniowej pstrąga podczas liofilizacji (zawartość PCB wahała się w granicy 0,01–0,09 pg/g m.m.), w porównaniu z ucieraną z bezwodnym siarczanem sodu (0,04–0,27 pg/g m.m.). Przy czym największe ubytki związków PCB zaobserwowano w takich etapach oznaczania jak: odparowanie rotacyjne w próżni (największe straty związków PCB), proces liofilizacji, zagęszczanie próbki w strumieniu azotu.

Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy, stwierdzono, że w niektórych przypadkach wyniki kształtowały się podobnie jak u *Berdie* i *Grimalt* (9), tj. we flądrze dla PCB 28 i w łososiu (PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138, 180).

Badania wielu autorów wykazały, że poziom zanieczyszczeń chloroorganicznych, w tym kongenerów PCB, jest niższy w rybach pochodzących ze strefy tropikalnej, niż z klimatu umiarkowanego. Według AMAP (10) zawartość PCBs w halibucie złowionym u wybrzeży Kanady wynosiła 202 ng/g m.m., a w dorszu pochodzącym z Morza Barentsa – 392 ng/g m.m.. Stężenia PCBs oznaczane przez *Kannan* i współpr. (11) kształtowały się na poziomie od 1,6 ng/g m.m. w rybach złowionych u wybrzeży Tajlandii do 10 ng/g m.m. w rybach pochodzących z okolic Wietnamu (12).

Według badań przeprowadzonych przez *Sancheza* i współpr. (13), pozostałości PCB w rybach złowionych w Morzu Śródziemnym były niższe niż w rybach pochodzących z Morza Północnego.

Jak podaje *Falandysz* (14) liofilizacja jaj skażonych PCB obniżyła zawartość tych substancji o jedną czwartą, a podczas suszenia sublimacyjnego skażonych krewetek redukcja chlorobifenylu wyniosła niemal 50%. Sugeruje to, że w czasie liofilizacji następuje znaczne odparowanie związków z grupy PCB z badanych matryc.

De Voogt i współpr. (15) stwierdzili, że w małżach podanych procesowi liofilizacji średni odzysk wynosił $53 \pm 36\%$. Natomiast *Thomas* i współpr. (16) odnotowali średni odzysk 53 kongenerów PCB w liofilizowanych próbkach mleka na poziomie – 69 do 96% ($\pm 1-10\%$).

Ubytek PCB podczas suszenia sublimacyjnego zależy głównie od składu preparatu PCB i jego zawartości w produkcie, zawartości tłuszczu, rodzaju struktury tworzonej przez produkt podczas liofilizacji oraz jego właściwości fizyko-chemicznych, m.in. gęstości i lepkości (14).

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy częściowo potwierdziły rezultaty uzyskane wcześniej przez innych autorów, a uzyskane wartości są bardzo zbliżone do odzysków PCB prezentowanych w pracy *Thomasa* i współpr. (16). Według autorów, o wiarygodności metody świadczy współczynnik zmienności poniżej 30%. W niniejszej pracy wartości współczynników zmienności CV (%) dla analizowanych związków kształtowały się w granicach 0,12–25,81%, przy czym w większości przypadków uzyskano CV poniżej 10% (tab. II, III).

Spożywanie ryb morskich, do których należą, między innymi, badane gatunki (flądra, halibut, łosoś), zalecane jest ze względu na zawartość kwasów tłuszczowych omega-3. Jednak tkanka mięśniowa i narządy ryb mogą kumulować związki toksyczne z grupy TZO, między innymi PCB, stanowiąc niebezpieczeństwo dla zdrowia człowieka (17, 6, 7, 4, 18, 19).

Jak podaje *Żmudzki* (20), wg przepisów obowiązujących w Niemczech i Holandii, najwyższe dopuszczalne pozostałości kongenerów wskaźnikowych PCB w surowcach rybnych, powinny mieścić się w zakresie od 0,04 mg/kg dla PCB 52 do 2 mg/kg dla PCB 180 w wątrobach ryb. Zgodnie z Wytocznymi Głównego Lekarza Weterynarii z 2000 r. w Polsce łączna zawartość PCB (jako suma wybranych kongenerów wskaźnikowych PCB) w przeliczeniu na tłuszcz, w przypadku określonych produktów spożywczych, nie powinna być większa niż:

- mleko i przetwory – 0,100 mg/kg tłuszczu,
- mięso i produkty mięsne, jaja i ich przetwory, pasze i dodatki do pasz pochodzenia zwierzęcego 0,200 mg/kg tłuszczu (21).

W porównaniu z zawartościami przedstawionymi w tab. I oraz zaleceniami Głównego Lekarza Weterynarii w Polsce, w badanych gatunkach ryb stwierdzono znacznie niższe koncentracje kongenerów wskaźnikowych PCB.

Obowiązujące wartości NDP w różnych rodzajach żywności podawane są jedynie dla kongenerów dioksynopodobnych (22). Należy zwrócić jednak uwagę, że w tkankach ryb notowane są znacznie większe stężenia dla związków takich, jak PCB 153, czy 180 i opracowanie prawidłowej procedury przygotowania próbek, przy jak najmniejszych ubytkach, pozwala określić z większym prawdopodobieństwem rzeczywiste zagrożenie, związane ze spożywaniem skażonej żywności, zwłaszcza ryb, które ze względu na środowisko bytowania, są najbardziej narażone na kumulowanie związków PCB w swoich tkankach.

WNIOSKI

Istotne różnice ($p < 0,05$) pomiędzy zawartościami (ng/g lipidów w s.m.) zaobserwowano w halibucie dla PCB 28, PCB 52, PCB 118, PCB 138, PCB 180 w przypadku zastosowania obu metod przygotowania próbek. W suchej masie istotne różnice stwierdzono w przypadku PCB 28, PCB 118, PCB 138 i PCB 180.

W tkance mięśniowej łososia i flądry istotne różnice ($p < 0,05$) stwierdzono we wszystkich zawartościach kongenerów przy zastosowaniu liofilizacji, jak i ucierania z bezwodnym Na_2SO_4 .

Badania wykazały, że większe straty wystąpiły podczas liofilizacji w tkance mięśniowej flądry dla PCB 28 oraz łososia (PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138,

180). W niniejsze pracy wartości współczynników zmienności CV (%) dla analizowanych związków kształtowały się w granicach 0,12–25,81%, przy czym w większości przypadków uzyskano CV poniżej 10%, co świadczy o wiarygodności obu metod.

A. Witczak, A. Ciemniak

THE EFFECT OF THE METHOD FOR DRYING THE MATRIX OF SELECTED FISH PRODUCTS ON RECOVERY OF REFERENCE PCB CONGENERS

Summary

The proper choice of analytical methods of sample preparation to determine PCB in food is essential to ensure better recoveries of compounds. It is particularly important when we keep in mind the low content of the analysed congeners. It allows for proper determination of the level of health hazards attributable to ingestion of PCB-contaminated food. The aim of this research was to assess the influence of sample preparation method on the measured content of reference congeners PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138, PCB 180 in selected fish species. Two sample dehydration methods were used: grinding with anhydrous sodium sulphate or freeze drying. The results proved that higher losses were observed in freeze drying of PCB 28 (in flounder muscle tissue) and PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138, PCB 180 (in salmon muscle tissue). In our present work, coefficients of variation CV (%) for analysed compounds ranged from 0.12 to 25.81%, and in most cases CV was below 10%, proving the reliability of both methods.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brzeziński J.*: Toksykologia pestycydów. W: Toksykologia (red. *W. Seńczuk*), Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa, 2002; 605-642. – 2. *Davis J.A., Hetzel F., Oram J.J., McKee L.J.*: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay. *Environmental Research*, 2007; 105: 67-86. – 3. *Baars A.J., Bekker M.I., Baumann R.A., Boon P.E., Freijer J.I., Hoogenboom L.A.P., Hoogerbrugge R., J.D. van Klaveren, Liem A.K.D., Traag W.A., de Vries J.*: Dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in foodstuffs: occurrence and dietary intake in The Netherlands. *Toxicology Letters*, 2004; 151: 52-57. – 4. *Ciereszko W., Tomza A., Witczak A.*: Zawartość wybranych kongenerów polichlorowanych bifenyli (PCB) w konserwach z tuńczyka. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2004; 3(2): 57-64. – 5. *Ciereszko W., Witczak A.*: Concentration of PCBs and selected pesticides in bottom sediments, zebra mussel and in some more important fish species of the Szczecin Lagoon. *Acta Ichthyol. Piscat.*, 2002; 32(1): 35-40. – 6. *Falandysz J., Tanabe S., Tatsukawa R.*: Most toxic and highly bioaccumulative PCB congeners in cod – liver oil of Baltic origin processed in Poland during the 1970s and 1980s, their TEO – values ad possible intake. *The Science of the Total Environment* 1994; 145: 207-212. – 7. *Falandysz J., Wyrzykowska B., Puryń T., Strandberg L., Rappe C.*: Polychlorinated biphenyls (PCBs) and their congener – specific accumulation in edible fish from the Gulf of Gdańsk. *Baltic Sea. Food Additive and Contaminants*, 2002; 19(8): 779-795. – 8. *Witczak A., Chlewińska M.*: Two methods of sample preparation for analysis of *non-ortho*- and *mono-ortho* PCB congeners in the muscles of selected fish species. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 2008; 38(1): 63-71. – 9. *Berdié L., Grimalt J.O.*: Assessment of the sample handling procedures in a labor-saving method for the analysis of organochlorine compounds in a large number of fish samples. *Journal of Chromatography A*, 1998; 823: 373-380. – 10. AMAP, 1998, Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme. Xii.
11. *Kannan K., Tanabe S., Tatsukawa R.*: Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in fish in tropical Asia and Oceania. *Environmental Science and Technology* 1995; 29: 267-1683. – 12. *Allsopp M., Erry B., Stringer R., Johnston P., Santillo D.*: A Recipe For Disaster. A review of Persistent Organic Pollutants In Food, 2000; 27-45. – 13. *Sanchez J., Sole M., Albaiges J.*: A Comparison of Distributions of PCB congeners and Other Compounds in fishes From coastal Areas and Remote Lakes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993; 50(4): 269-284. – 14. *Falandysz J.*: Chlorinated hydrocarbons in salmon netted in Gdańsk Bay. *Baltic Sea. Meeresforschung*

- Reports on Marine Research, 1982; 29: 219-224. – 15. *de Voogt P., van der Wielen F.W.M., Govers H.A.J.*: Freeze-drying brings about errors in polychlorinated biphenyl recovery calculations. Trends in analytical chemistry, 2000; 19(5): 292-299. – 16. *Thomas G.O., Sweetman A.J., Parker C.A. Kreibich H., Jones K.C.*: Development and validation of methods for the trace determination of PCBs in biological matrices. Chemosphere, 1998; 36: 2447-2459. – 17. *Ciereszko W.*: Accumulation dynamics of PCBs in selected organs and tissues of carp (*Cyprinus Carpio* L.) Acta Ichthyol. Piscat. 2001; 31(2): 105-117. – 18. *Witczak A., Ciereszko A.*: The effect of smoking process on changes in the content of selected non-ortho and mono-ortho PCB congeners in mackerel slices. J. Agric. Food Chem., 2006; 54(15): 5664-5671. – 19. *Witczak A., Ciereszko A.*: The effect of hot smoking on the content of selected polychlorinated biphenyls congeners in herring (*Clupea harengus*) slices. J. Agric. Food Chem., 2008; 56: 4278-4282. – 20. *Żmudzki J.*: Wymagania unijne w zakresie analityki pozostałości chemicznych w żywności pochodzenia zwierzęcego (Requirements of UE regarding of the chemical residues analytic in the animal food). PIW, Puławy, 2004 (http://www.selmar.com.pl/analityka/gbc/sympozja/referaty/2004_zmudzki.pdf).
21. *Krajewski J.A.*: Oceny i prognozy ryzyka dla zdrowia wynikające z narażenia na TZO (HCB, PCDD/F, PCB), Raport GF/POL/INV/R14, Łódź 2002. – 22. O.J. L 364 2006. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels of certain contaminants in foodstuffs.

Adres: 71-459 Szczecin, ul. Papieża Pawła VI 3.