

JERZY FALANDYSZ

Związki polichlorowe w mięśniach i wątrobie ryb bałtyckich, 1985-86

Zakład Higieny Weterynaryjnej, ul. Kartuska 249, 80-125 Gdańsk

Insektycyd DDT zastosowany po raz pierwszy w latach 1940 r. jest prekursorem i niemal synonimem trucizn syntetycznych wprowadzanych do środowiska naturalnego. W częściach jadalnych ryb bałtyckich od wielu już lat poza DDT są wykrywane pozostałości także i wielu innych substancji z grupy pestycydów polichlorowych, jak również substancji syntetycznych nie będących pestycydami.

Spośród pestycydów pozostałości DDT i jego metabolitów, a w ostatnich latach i w niektórych rejonach morza izomerów sześciochlorocykloheksanu (HCH), dominują w częściach jadalnych ryb bałtyckich (2—15). Powszechnie są obecne w rybach bałtyckich także pozostałości dieldryny (16), sześciochlorobenzenu (HCB) (2—15), chlordanu i związków pokrewnych temu pestycydowi (20), i związków nazywanych polichlorowanymi kamfenami (toksafen) (19). Stale doskonaląc techniki analityczne w latach 1960 zdołano zidentyfikować i następnie potwierdzić powszechną obecność w środowisku i rybach bałtyckich pozostałości takich związków syntetycznych jak polichlorowane dwufenyle (PCBs) (2—15), w latach 1970 polichlorowane trójfenyle (PCTs) (1, 25), a w latach 1980, polichlorowane naftaleny (PCNs) (18), polichlorowane dwubenzop-dwuoksyny (PCDDs) i polichlorowane dwubenzofurany (PCDFs) (21, 24). Ponadto w ostatnich latach w środowisku i rybach bałtyckich zidentyfikowano obecność polichlorowanych fenoli (PCPs) — innych niż pięciochlorofenol, polichlorowanych anizoli (PCAs), polichlorowanych katecholi (PCCs), polichlorowanych gwajakoli (PCGs), polichlorowanych weratrololi (PCVs), polichlorowanych dwufenyloli (PCBOHs), polichlorowanych fenoksyfenoli (PCPPs), polichlorowanych dwufenyloanizoli (PCBAs), polichlorowanych fenoksyanizoli (PCPAs) i polichlorowanych pirenów (PCPYs) (22, 23, 26).

Polichlorowane dwufenyle, DDT i jego metabolity, dieldryna, alfa- i gamma-HCH (BHC) oraz sześciochlorobenzen były obecne w wątrobach dorszowych w latach ~ 1950—1983 w ilości na ogół przekraczającej dozwolone tolerancje dla pozostałości tych związków w częściach jadalnych ryb — według wymogów obowiązujących w niektórych krajach nadbałtyckich (2, 4, 15, 16). W mięśniach ryb bałtyckich w wymienionym okresie sporadycznie notowano przekroczenie tolerancji dla PCBs i Σ DDT (u szprotów, śledzi i węgorzy) (10—14). Tolerancje dla pozostałości w częściach jadalnych ryb

innych spośród wymienionych związków polichlorowych jeszcze nie istnieją, a danych faktycznych o ich zawartości w rybach bałtyckich jest jak dotąd mało.

Wszystkie wymienione związki są stosunkowo trwałe w środowisku naturalnym, łatwo nagromadzane w ustroju ryb i mniej lub bardziej toksyczne. Niektóre z nich są promotorami zmian rakowych u zwierząt, a PCDDs i PCDFs są nazywane supertruciznami. Wymienione związki polichlorowe, inne niż pestycydy polichlorowe czy PCBs, są obecne w częściach jadalnych ryb bałtyckich w ilościach rzędu od kilku do kilkudziesięciu nanogramów lub mikrogramów w kilogramie świeżej tkanki.

Od połowy lat 1970 do koło 1981 r. odnotowywano obniżanie się poziomu Σ DDT (DDT + DDE + DDD) w częściach jadalnych ryb bałtyckich, a około 1983 r. proces ten uległ stagnacji — co najmniej w części południowej morza, lub nawet zanotowano powiększenie się poziomu Σ DDT (10, 12—14). W przypadku pozostałości PCBs w ostatnich latach odnotowano pomniejszenie się stopnia skażenia ryb poławianych w niektórych rejonach morza, ale nie generalnie w rybach bałtyckich.

Poziom pozostałości HCB i Σ HCH w mięśniach śledzi, szprotów i dorszy bałtyckich oraz w wątrobach dorszowych na przestrzeni lat ~ 1968—1983 pozostawał bez zmian (10, 11, 13—15).

Polichlorowane fenole, katechole i gwajakole, a o wiele silniej jeszcze polichlorowane anizole i weratrole, obecne w mięśniach w stężeniu tak małym jak kilka μ g/kg, nadają przyrządzanym posiłkom rybnym obcy, niepożądany zapach i smak (22).

W pracy przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości HCB, izomerów HCH, DDT i jego metabolitów oraz PCBs w rybach złowionych w części południowej Bałtyku w latach 1985—86 oraz w małej liczbie omułków.

Materiał i metody

Ryby złowiono w części południowej Morza Bałtyckiego (tab. 1) w okresie wiosny i lata 1985 i 1986 r. Część ryb (dorsz, szprot, stornia i węgorzyca) złowiono podczas rejsu naukowo-badawczego statku (r/v „Profesor Siedlecki”. Ryby złowione w Zatoce Gdańskiej (dorsz, śledź i stornia) otrzymano od rybaków przybrzeżnych z Orłowa, a węgorze z jezior w woj. bydgoskim otrzymano z tamtejszej Centrali Rybnej. Omułki pobrano czerpakiem w strefie przybrzeżnej Zatoki Gdańskiej.

Tab. 1. Poziomy pozostałości pestycydów polichlorowych i polichlorowanych dwufenyli w mięśniach i wątrobie niektórych gatunków ryb bałtyckich oraz w części miękkiej omułka ($\mu\text{g}/\text{kg}$ masy mokrej; $\bar{x}\pm s$)

Tkanka, gatunek i rejon złowienia ryb	n	Lipidy %	HCB	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	Σ HCH	Σ DDT	PCBs
Tkanka mięśniowa									
Dorsz <i>Gadus morhua</i>									
Bałtyk południowy	19(181)*	0,37 \pm 0,09	0,60 \pm 0,28	1,1 \pm 0,4	3,5 \pm 2,2	12 \pm 5	17 \pm 5	9,3 \pm 3,3	10 \pm 4
Bałtyk południowy	1(10)**	0,54	0,47	1,2	3,0	10	14	11	14
Zatoka Gdańska	1(3)	0,51	0,43	1,1	3,4	5,8	10	7,9	11
Szprot <i>Sprattus sprattus</i>									
Bałtyk południowy	11(275) 1(10)**	8,29 \pm 0,69 8,38	13 \pm 2 20	15 \pm 2 19	8,9 \pm 9,5 4,7	22 \pm 6 40	46 \pm 13 64	430 \pm 80 740	210 \pm 90 230
Sledź <i>Clupea harengus</i>									
Zatoka Gdańska	3(47)	3,47 \pm 1,60	5,1 \pm 0,6	8,1 \pm 3,8	11 \pm 6	20 \pm 12	39 \pm 20	200 \pm 70	130 \pm 46
Stornia <i>Platichthys flesus</i>									
Bałtyk południowy	2(15)	3,18	3,0	5,9	1,6	17	25	71	73
Zatoka Gdańska	2(10)	1,26	1,1	2,7	12	12	26	19	16
Węgorzyca <i>Zoarces viviparus</i>									
Zatoka Gdańska	1(20)	2,95	3,1	0,76	1,5	8,9	11	63	24
Węgorz <i>Anguilla anguilla</i>									
Jeziora, woj. bydgoskie	9	22,8 \pm 7,1	8,0 \pm 3,2	18 \pm 7	5,8 \pm 1,9	67 \pm 99	91 \pm 98	960 \pm 800	63 \pm 31
Wątroba dorsza <i>Gadus morhua</i>									
Zatoka Gdańska,	1(3)	48,75	36	110	20	65	200	1400	2000
Część miękka omułka <i>Mytilus edulis</i>									
Zatoka Gdańska Jelitkowo	1(35)	0,42	0,08	0,45	2,3	3,2	6,0	<2	5

Objaśnienia: * = próbki zbiorcze — liczba próbek i liczba ryb lub mięczaków ogółem (w nawiasie); ** = ryby ze zmianami patologicznymi widocznymi na skórze.

W mięśniach i wątrobie ryb oraz w części miękkiej omułków oznaczono zawartość lipidów, HCB, α -, β -, γ - i δ -HCH, DDT i jego metabolitów oraz PCBs. Sposób pobierania i przygotowania próbek do analizy, ekstrakcji i oczyszczania wyciągu z próbek oraz analizy chromatograficznej przedstawiono w innych pracach (2, 3, 5).

Wyniki i omówienie

Jak wynika z danych zestawionych w tab. 1 w mięśniach i wątrobie ryb oraz w części miękkiej omułków we wszystkich przypadkach stwierdzono wykrywalne ilości HCB, α -, β - i γ -HCH, DDT i jego metabolitów (p,p'-DDE, p,p'-DDD i p,p'-DDT) oraz PCBs, a nie wykryto δ -HCH, o,p'-DDD i o,p'-DDT.

Poziomy pozostałości HCB i Σ HCH w mięśniach zbadanych ryb bałtyckich nie odbiega od wartości, jakie notowano w latach 1968—1983

(10—15). W mięśniach węgorzy z jezior w woj. bydgoskim, w porównaniu do węgorzy z Zatoki Gdańskiej i wód jej przyległych, a także ryb bałtyckich (tab. 1), stwierdzono względnie więcej izomeru gamma-HCH, a mniej alfa- i beta-HCH; chociaż poziom Σ HCH jest porywnywalny — węgorze (18). Uzyskane wyniki wskazują na to, że zbiorniki słodkowodne w Polsce są silnie zanieczyszczone γ -HCH aniżeli wody przybrzeżne i otwarte Morza Bałtyckiego — w związku ze stosowaniem tego insektycydu — co zasugerowano także na podstawie badań łososi złowionych w Zatoce Gdańskiej w okresie od grudnia 1980 do marca 1981 r. (3).

Poziom Σ DDT w mięśniach węgorzy z jezior w woj. bydgoskim nie odbiega od wartości, jakie zanotowano u węgorzy z Zatoki Gdańskiej i wód jej przyległych w latach 1981—83 (18).

Poziom pozostałości Σ DDT w mięśniach szprotów bałtyckich w latach 1985—86 jest większy aniżeli przeciętnie notowano w latach 1981—83, tj. 110—320 $\mu\text{g}/\text{kg}$ — zawartość lipidów 8,2—15,1%, przeciętnie (11), a w wypadku śledzi i storni zanotowane wartości są zniżone lub nieco większe (10, 13).

Jak wynika z danych zestawionych w tab. 1 istotnie dodatnia współzależność pomiędzy poziomem pozostałości poszczególnych grup pestycydów w mięśniach i wątrobie a zawartością lipidów w tych tkankach.

Zbadane śledzie z Zatoki Gdańskiej zawierały w mięśniach przeciętnie 3,47% lipidów i 20 μg Σ DDT/kg, a śledzie złowione w części południowej Bałtyku w latach 1981—83 przeciętnie zawierały 7,1—9,2% lipidów i 120—250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Σ DDT (6, 13). Zatem mimo mniejszej, o ponad połowę, zawartości lipidów śledzie w 1986 r. zawierały w mięśniach tyle samo Σ DDT co i śledzie w latach 1981—83.

W porównaniu z rybami mało Σ DDT stwierdzono w części miękkiej omułek ze strefy przybrzeżnej Zatoki Gdańskiej — jednak porównywalnych danych dla tego mięczaka i z tego akwenu z okresu sprzed 1986 r. w dostępnym piśmiennictwie nie ma.

Z przedstawionych danych wynika, że DDT pozostaje jednym z insektycydów szczególnie trwałych w ekosystemie części południowej Morza Bałtyckiego i pomimo, że związek ten nie jest już legalnie stosowany od wielu lat, ostatnio wykrywany jest on w większym stężeniu w tkankach ryb u wybrzeża Polski aniżeli 5 lat wcześniej.

W przypadku pozostałości PCBs poziomy zanotowane w latach 1985—86 (tab. 1) są mniejsze aniżeli notowano u ryb bałtyckich z części południowej morza do roku 1983 (10, 11, 13—15).

Węgorze z jezior w woj. bydgoskim w porównaniu z węgorzami z Zatoki Gdańskiej i wód jej przyległych zawierają mało PCBs, tj. odpowiednio: 63 i 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ m.m. — wartości średnie (18).

Z przedstawionych danych wynika, że takie pestycydy polichlorowe jak HCB, Σ HCH i Σ DDT, a także PCBs pozostają pospolitymi zanieczyszczeniami części jadalnych ryb bałtyckich i ryb z wód śródlądowych kraju, chociaż zanotowane poziomy są na ogół poniżej stosowanych tolerancji. Jedynie w przypadku pozostałości Σ HCH poziomy zanotowane w mięśniach węgorzy z wód śródlądowych, podobnie jak i węgorzy z Zatoki Gdańskiej (18), u części ryb przekraczają wartość 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Piśmiennictwo

1. Falandysz J.: Mar. Pollut. Bull. 11, 75, 1980.
2. Falandysz J.: Pest. Monit. J. 15, 51, 1981.
3. Falandysz J.: Meeresforsch. 29, 219, 1982.
4. Falandysz J.: Meeresforsch. 30, 54, 1983.
5. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 178, 461, 1984.
6. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 179, 20, 1984.
7. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 179, 311, 1984.
8. Falandysz J.: Roczn. PZH 35, 417, 1984.
9. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 181, 316, 1985.
10. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 181, 370, 1985.

11. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 181, 482, 1985.
12. Falandysz J.: Roczn. PZH 36, 447, 1985.
13. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182, 131, 1986.
14. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182, 136, 1986.
15. Falandysz J.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 182, 224, 1986.
16. Falandysz J.: Pestycydy, w druku.
17. Falandysz J.: Roczn. PZH 38, 244, 1987.
18. Jansson B., Asplund L., Olsson M.: Chemosphere 13, 33, 1984.
19. Jansson B., Vaz R., Blomqvist G., Jensen S., Olsson M.: Chemosphere 8, 181, 1979.
20. Moutainen R., Pyysalo H., Wickstrom K., Linko R.: Bull. Environm. Contam. Toxicol. 29, 334, 1982.
21. Nygren M., Rappe C., Lindstrom G., Hansson M., Bergqvist P. A., Marklund S., Domelof L., Hardel L., Olsson M.: Chlorinated dioxins and dibenzofurans in perspective. C. Rappe, G. Choudhary, L. Keith (red.). Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, 15, 1986.
22. Paasivirta J., Tarhanen J., Soikkeli J.: Chemosphere 15, 1429, 1986.
23. Paasivirta J., Klein P., Knuutila M., Knuutinen J., Lahtipera M., Paukku R., Veijanen A., Welling L., Vuorinen P. J.: Chemosphere 16, 1231, 1987.
24. Rappe C., Bergqvist P. A., Hansson M., Kjeller L. O., Lindstrom G., Marklund S., Nygren M.: Banbury Report 18. Cold Spring Harbor Laboratory, NY, USA, 17, 1984.
25. Renberg L., Sundstrom G., Reutergardh L.: Chemosphere 7, 477, 1978.
26. Vuorinen P. J., Paasivirta J., Piola T., Surma-Aho K., Tarhanen J.: Chemosphere 14, 1729, 1985.

Adres autora: doc. dr hab. Jerzy Falandysz, ul. W. Grabowskiego 15E/41, 80-809 Gdańsk

Фаландыш Е. — Полихлорные соединения в мышцах и печени балтийских рыб в 1985—1986 гг.

Определено содержание шестихлорбензола (НСВ), α -, β -, γ -, δ -шестихлорциклогексана (НСН, ВНС), p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT и p,p'-DDT (Σ DDT), а также полихлорны дифенилов (PCBs) в мышцах и печени трески, шпрот, сельди, камбалы и бельдюг, изловленных в южной части Балтики, а также в мышцах угрей из озер Быдгощского воеводства. Ни в одной из проб не отмечено наличия δ -НСН, o,p'-DDD и o,p'-DDT. Уровень НСВ и Σ НСН в мышцах исследованных рыб сравниваем с тем, который отмечено у рыб, изловленных в ~ 1968—1983 гг. В случае угрей из озер Быдгощского воеводства обнаруживалось относительно больше изомера γ -НСН. В общем, балтийские рыбы, изловленные в 1985—1986 гг., содержали в мышечной ткани 2-кратно высший уровень Σ DDT чем отмечалось в 1981—1983 гг. Угри из озер Быдгощского воеводства содержали в мышцах значительно меньше PCBs чем балтийские рыбы. Уровень остатков НСВ, Σ НСН, Σ DDT и PCBs в мышцах балтийских рыб был ниже применяемой толерантности а в случае угрей у некоторых экземпляров уровень Σ НСН превышал величину 200 мг/кг.

Falandysz J. — Polychlorine compounds in the muscles and liver of Baltic fish, 1985—1986

The content of hexachlorobenzene (HCB), alpha, beta, gamma and delta-hexachlorocyclohexane (HCH), p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT and p,p'-DDT (Σ DDT) and polychlorinated biphenols (PCBs) has been determined in the muscles and liver of cod, sprat, herring, flounder and eelpout fished in the southern part of the Baltic Sea in 1985-86, and in the muscles of eels coming from the lakes of the Bydgoszcz province. The presence of delta-HCH, o,p'-DDD and o,p'-DDT was not found in any sample under study. The mean levels of HCB and Σ HCH in the muscles of Baltic fish were comparable to those stated in 1968-1983. Only in eels fished in the Bydgoszcz lakes there was found relatively higher concentration of γ -HCH. In general Baltic fish contained in their muscles in the period between 1985 and 1986 twice higher level of Σ DDT than those in years 1981-83. Eels taken from the lakes possessed in their muscles much lower level of PCBs than Baltic fish. The residue level of HCB, Σ HCH, Σ DDT and PCBs in Baltic fish was below the acceptable limits, however, in case of eels the concentration of HCH exceeded in some individuals the value of 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$.