

JERZY FALANDYSZ¹⁾, BO STRANDBERG, LIDIA STRANDBERG,
PER-ANDERS BERGQVIST, STEN-ERIC KULP, CHRISTOFFER RAPPE

BADANIA ROZMIESZCZENIA PRZESTRZENNEGO
CHLORONAFTALENÓW W STORNI *PLATYCHTIS FLESUS* Z ZATOKI
GDAŃSKIEJ*

INVESTIGATION ON SPATIAL DISTRIBUTION ON CHLORONAPHTALENES IN
FLOUNDER *PLATYCHTHIS FLESUS* FROM THE GULF OF GDAŃSK

¹⁾ Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii,
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
80-953 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

Instytut Chemii Środowiska,
Wydział Matematyki i Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Umeå Szwecja
Kierownik: prof. dr C. Rappe

Stosując metodę specyficzną dla poszczególnych kongenerów polichloronaftalenów (PCNs) określono skład i stężenie pozostałości tych ksenobiotyków w storniach (flądrach) złowionych w trzech różnych miejscach w Zatoce Gdańskiej w 1992 r. Wykazano różnice w przestrzennym rozmieszczeniu chloronaftalenów w storniach z Zatoki Gdańskiej.

Polichlorowane naftaleny (PCNs) po raz pierwszy zsyntetyzowano w 1883 r., a na dużą skalę rozpoczęto produkcję tych związków podczas I Wojny Światowej [1, 8]. W początkowym okresie przemysłowej kariery PCNs były stosowane jako środki do impregnacji drewna, papieru i materiałów tekstylnych, a w okresie I Wojny Światowej także do impregnacji papieru w pochłaniaczach do masek przeciwgazowych [8]. W późniejszym okresie chloronaftaleny stosowano w dużych ilościach w przemyśle elektroenergetycznym – do transformatorów, kondensatorów i kabli, a także jako środki konserwujące drewno, dodatki do olejów maszynowych, do produkcji barwników, jako nośniki barwników itp. [7].

Brak jest dokładnych danych o wielkości produkcji preparatów technicznych PCNs na świecie, a w okresie od 1965 do około 1985 roku w krajach uprzemysłowionych stopniowo zaprzestano wytwarzania tych chemikaliów [8]. Niemniej, tak jak w przypadku polichlorowanych bifenyli (PCBs) [2, 3], brak jest danych o wielkości produkcji, rodzajach wytwarzanych preparatów i wielkości zużycia PCNs w byłych krajach Demokracji Ludowych oraz wielu innych potencjalnych użytkowników i producentów tych związków.

*Badania sfinansowane przez Statens Naturvårdsverk, Szwecja (Valfrid Paulssons gästprofessur dla J.F.) i Uniwersytet Umeå w Szwecja, a w części także przez Komitet Badań Naukowych (C/2359/95 – Szwecja i DS).

Polichlorowane naftaleny, a co najmniej kongenery niskoschlorowane, były lub są jeszcze wytwarzane także i w Polsce, a użytkowane były m.in. jako składniki w silnie toksycznych preparatach serii Xylomit – przeznaczonych do konserwacji drewna i konstrukcji budowlanych.

Poza preparatami technicznymi PCNs źródłem tych ksenobiotyków w środowisku naturalnym są także preparaty techniczne polichlorowanych bifenyli (zawierające je w stężeniu do 1%) [9] oraz lotne popioły powstające podczas spalania śmieci, w miejskich spalarniach śmieci stałych [12 – 16], a potencjalnie także gazy odlotowe ze spalarni śmieci oraz inne procesy termiczne (spalania).

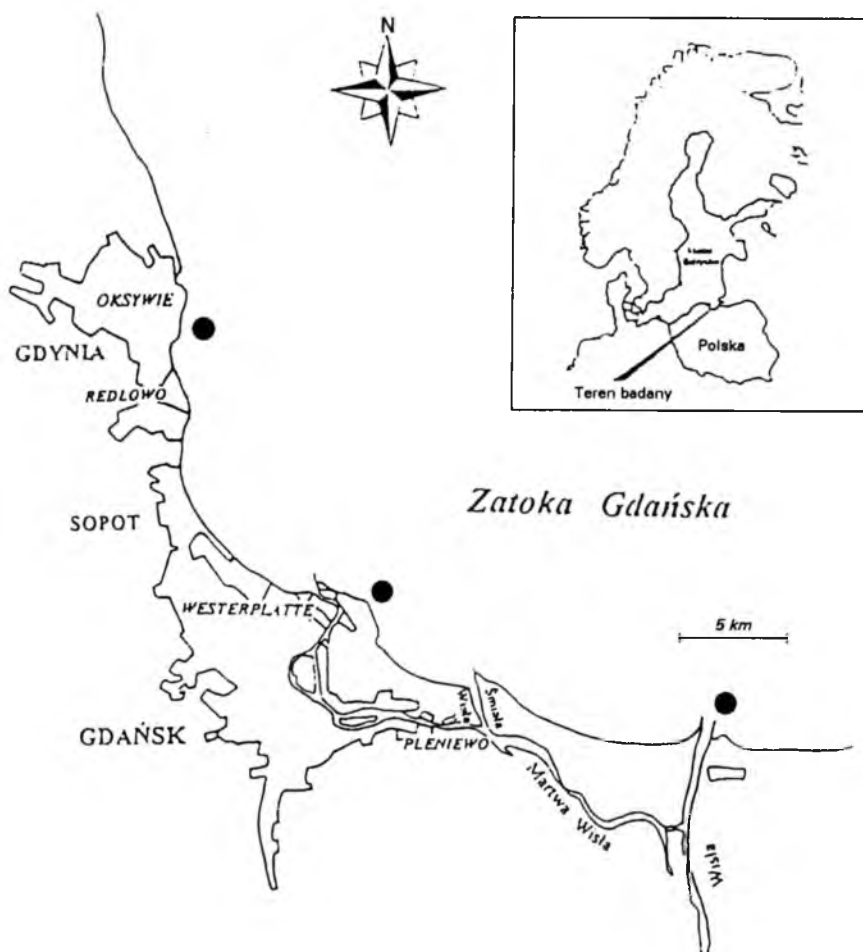
Profile (skład i stężenie) kongenerów PCNs w preparatach technicznych tych związków – syntetyzowanych w skali przemysłowej na drodze chlorowania naftalenu bezwodnym chlorem w obecności ok. 0,5% Fe^{3+} lub chlorku antymonu (Sb^{5+}), z mechanizmem reakcji opartym na elektrofilowym podstawieniu oraz powstających na zasadzie mikrosyntezy *de novo* podczas spalania śmieci w spalarniach (mechanizm syntezy oparty na reakcji rodników w płomieniu), są zdecydowanie różne [12 – 16].

Badania własne miały na celu określenie składu, stężenia i potencjalnych różnic w rozmieszczeniu przestrzennym pozostałości PCNs w storniach z trzech różnych rejonów w Zatoce Gdańskiej.

MATERIAŁ I METODYKA

Stornie *Platichthys flesus* złowiono w strefie przybrzeżnej w trzech różnych miejscach w części południowej i zachodniej Zatoki Gdańskiej pod Mikoszewem – w sieci stawne zastawione w odległości około 1–2 km w kierunku północno-wschodnim od miejsca ujścia Wisły do morza), pod Gdańskiem – w żaki wystawione przy pirsach Portu Północnego oraz pod Gdynią – w żaki wystawione pod głównym falochronem portu gdyńskiego (ryc. 1). Ryby złowiono 2 sierpnia (pod Gdańskiem) i 1–2 października (pod Mikoszewem i pod Gdynią) 1992 r.

Do badania wyselekcjonowano z każdego miejsca po 5 okazów storni o długości ciała od 15 do 20 cm. Ryby do czasu analizy chemicznej przechowywano w czystych torebkach z folii polietylenowej w temperaturze -20°C . Całe ryby homogenizowano, a podwielokrotność próbki (217–336 g) odwadniano z nadmiarem bezwodnego siarczanu sodowego [5]. Tok postępowania analitycznego, w zarysie, polegał na ekstrakcji i oczyszczeniu chloronaftalenów metodą niedestrukcyjną, razem z takimi związkami jak: chlorodi benzo-*p*-dioksyny (PCDDs), chlorodibenzo-furany (PCDFs) niepodstawione i mono-*orto*-podstawione chlorobifenyle (PCBs) oraz innymi nieplanarnymi ksenobiotykami halogenoorganicznymi – z użyciem kolumny szklanej (ekstrakcja mieszaniną acetonu i *n*-heksanu, 2,5:1, oraz *n*-heksanu i eteru dietylowego, 9:1) i półprzepuszczalnej membrany polietylenowej (z cyklopentanem jako rozpuszczalnikiem w dializie). Polichlorowane naftaleny wraz z wymienionymi ksenobiotykami planarnymi selektywnie adsorbowano z węglem aktywowanym i zwrotnie wymywano toluenem. Rozdział, identyfikację i oznaczenie ilościowe PCNs przeprowadzono przy pomocy 60 m kolumny kapilarnej z fazą Rtx-5 (Crossbond 5% difenylo 95% dimetylopolisiloksa) (Restec Corporation, PA, USA) zainstalowanej w piecu chromatografu gazowego (Hawlett Packard 5890 GC) sprzężonego z spektrometrem masowym o dużej zdolności rozdzielczej (VG Analytical 11–250J; Altrincham, Wielka Brytania). Wzorcem wewnętrznym był znakowany izotopowo ^{13}C oraz ^{12}C 3,3', 4,4', 5-pentachlorobifenyl (PCB nr 126), a wzorcami do interpretacji jakościowej i ilościowej chromatogramów 1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-heksachloronaftalen (PCN nr 66/67), 1,2,3,5,6,8-heksachloronaftalen (PCN nr 68) i 1,2,3,4,5,6,7-heptachloronaftalen (PCN nr 73). Kolejność tetra-, penta- i heksachloronaftalenów na chromatogramach określano na podstawie danych chromatograficznych dla Halowaxu 1014 – preparatu technicznego PCNs, podanych w piśmiennictwie [12 – 16].



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc złowienia storni (•) w Zatoce Gdańskiej
Localisation of the sampling sites (•) in the Gulf of Gdansk

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Stężenie poszczególnych kongenerów i sumy pozostałości PCNs w zbadanych storniach zestawiono w tabeli I. Na ryc. 2 przedstawiono profil tetra-, penta- i heksachloronaftalenów w storniach złowionych pod Mikoszewem, a na ryc. 3 profil tetrachloronaftalenów w storniach z okolic Portu Północnego oraz Gdyni.

Stornie złowione w rejonie ujścia Wisły zawierały PCNs ogółem w stężeniu zdecydowanie większym niż stornie z pozostałych dwu rejonów, tj. odpowiednio, 3900 i 1700–2300 pg/g masy mokrej (tab. I). Stornie złowione w rejonie ujścia Wisły w porównaniu z okazami spod Gdańska i Gdyni poza większym stężeniem PCNs ogółem cechowała także większa zawartość względnie lepiej rozpuszczalnych w wodzie tetrachloronaftalenów. W przypadku heksachloronaftalenów największe stężenie tych związ-

Tabela I. Polichlorowane naftaleny w storni (pg/g masy mokrej)
Polychlorinated naphthalenes in flounder (pg/g wet weight)

PCN nr		Pochodzenie próbek i zawartość lipidów (%)		
Miejsce	Struktura	Mikoszewo	Gdańsk	Gdynia
Lipidy (%)		4,76	4,23	4,78
Tetrachloronaftaleny				
42	1,3,5,7-T4CN	520	180	150
33/34/37	1,2,4,6-/1,2,4,7-/1,2,5,7-T4CN	670	170	48
47	1,4,6,7-T4CN	160	60	14
45/36	1,3,6,8-/1,2,5,6-T4CN	12	5,4	1,1
28/43	1,2,3,5-/1,3,5,8-T4CN	150	64	18
30/27/39	1,2,3,7-/1,2,3,4-/1,2,6,7-T4CN	20	7,9	2,0
32/48	1,2,4,5-/2,3,6,7-T4CN	38	11	3,4
35	1,2,4,8-T4CN	240	97	30
38/40	1,2,5,8-/1,2,6,8-T4CN	48	37	13
46	1,4,5,8-T4CN	38	32	9,0
41	1,2,7,8-T4CN	1,4	1,7	0,88
Pentachloronaftaleny				
52/60	1,2,3,5,7-/1,2,4,6,7-P5CN	550	450	350
58	1,2,4,5,7-P5CN	64	73	75
61	1,2,4,6,8-P5CN	690	390	310
50	1,2,3,4,6-P5CN	55	45	17
51	1,2,3,5,6-P5CN	23	12	9,6
57	1,2,4,5,6-P5CN	170	130	85
62	1,2,4,7,8-P5CN	120	140	56
53/55	1,2,3,5,8-/1,2,3,6,8-P5CN	95	73	35
59	1,2,4,5,8-P5CN	140	110	55
49	1,2,3,4,5-P5CN	11	9,5	3,7
Heksachloronaftaleny				
66/67	1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-H6CN	26	29	58
64/68	1,2,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-H6CN	14	26	46
69	1,2,3,5,6,8-H6CN	33	110	200
71/72	1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-H6CN	20	27	66
63	1,2,3,4,5,6-H6CN	5,5	11	20
65	1,2,3,4,5,8-H6CN	6	12	24
Heptachloronaftaleny				
73/74*	1,2,3,4,5,6,7-/1,2,3,4,5,6,8-H7CN	6,4	2,9	10
PCNs ogółem		3900	2300	1700

* Piki słabo rozdzielone na jednym z chromatogramów,, obliczono jako stężenie obu heptachloronaftalenów ogółem

ków cechowało, kolejno, stornie złowione pod Gdynią, Gdańskiem i Mikoszewem. Także profil izomerów tetrachloronaftalenu jest zupełnie inny dla storni złowionych pod Mikoszewem (Ryc. 2) a storni złowionych pod Gdynią (Ryc. 3). Z kolei stornie złowione pod Mikoszewem oraz w rejonie Portu Północnego cechował podobny profil tetrachloronaftalenów (Ryc. 2 i 3).

Dla ryb główną drogą wchłaniania lipofilowych rozpuszczalników halogenoorganicznych są skrzela, a w pewnej części ich źródłem jest także pożywienie. W przypadku storni z Zatoki Gdańskiej pożywieniem, w zależności od rejonu w zatoce, są przede wszystkim młode mięczaki morskie – omułki *Mytilus* sp., rogowiec bałtycki *Macoma baltica*, młagiew piaskołaz *Mya aenaria* i sercówka bałtycka *Cardium glaucum*. Zdecydowanie większe stężenie tetra- i pentachloronaftalenów w storniach z rejonu ujścia Wisły w porównaniu z okazami spod Gdańska i Gdyni może być związane z różnymi źródłami zanieczyszczenia tymi związkami. W przypadku Wisły w ładunku PCNs zanieczyszczających wody tej rzeki mogą dominować lepiej rozpuszczalne w wodzie tetra- i pentachloronaftaleny, czego odzwierciedleniem może być powiększone stężenie tych związków w storniach spod Mikoszewa. Niemniej, jak dotąd nie ma danych ani o stężeniu ani o składzie pozostałości PCNs zarówno w mięczakach, wodzie i osadach dennych z różnych rejonów Zatoki Gdańskiej jak i Wisły, danych, które potwierdziły by powyższą obserwację i przypuszczenie, że zanieczyszczone ściekami wody Wisły mogą być ważnym źródłem zanieczyszczenia Zatoki Gdańskiej co najmniej tetra- i pentachloronaftalenami.

Z badań nad rozmieszczeniem przestrzennym rtęci w storniach z Zatoki Gdańskiej wynika, że w przypadku tych ryb z rejonu przybrzeżnego na wschód od ujścia Wisły (Mikoszewo, Stegna Piaski), rzeka ta, pośrednio, jest głównym źródłem zwiększonych stężeń tego metalu [5]. Podobne różnice zawartości rtęci obserwowano w treści przewodu pokarmowego badanych storni [6].

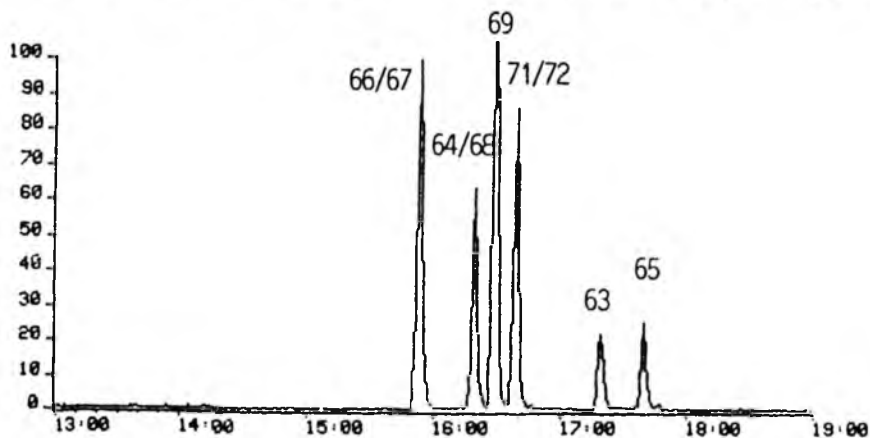
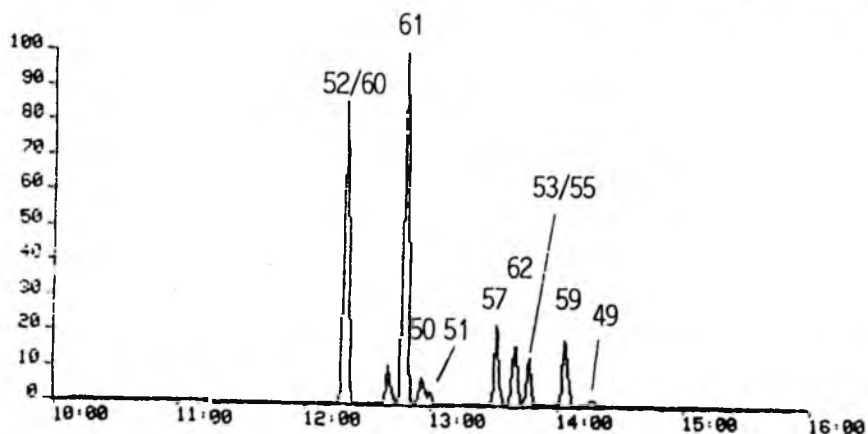
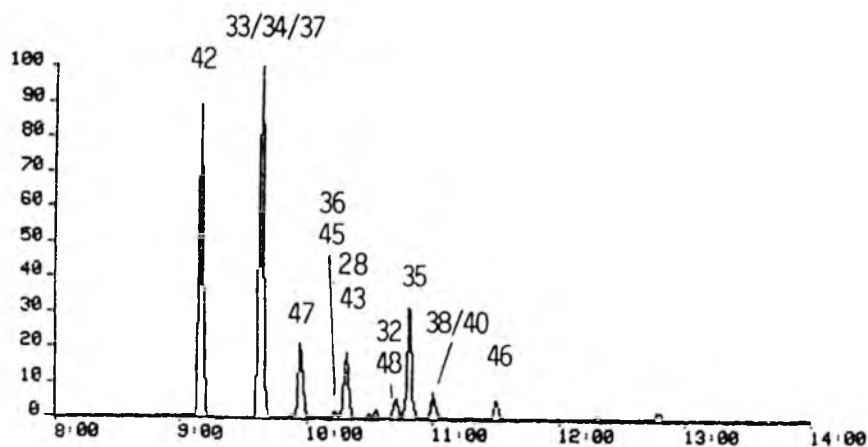
1,2,3,5,6,7-H6CN (PCN nr 67), 1,2,3,4,5,7-H6CN (PCN nr 64), 1,2,3,5,6,8-H6CN (PCN nr 68), 1,2,4,5,6,8-H6CN (PCN nr 71) i 1,2,3,4,5,6,7-H7CN (PCN nr 73), są, w różnym stopniu, induktorami enzymatycznymi (EROD i AHH) [10, 11], jakkolwiek innych kongenerów nie badano. Wymienione kongenery PCNs nie należały do preferencyjnie nagromadzanych w storniach (tab. I). Zdecydowanie silnie nagromadzone były 1,2,5,7-T4CN (PCN nr 42), 1,2,4,6-/1,2,4,7-/1,2,5,7-T4CN (PCN nr 33/34/37) spośród tetrachloronaftalenów oraz 1,2,3,5,7-/1,2,4,6,7-P5CN (PCN nr 52/60) i 1,2,4,6,8-P5CN (PCN nr 61) spośród pentachloronaftalenów.

J.Falandysz, B.Strandberg, L.Strandberg, P-A.Berqvist,
S-E.Kulp, C.Rappe

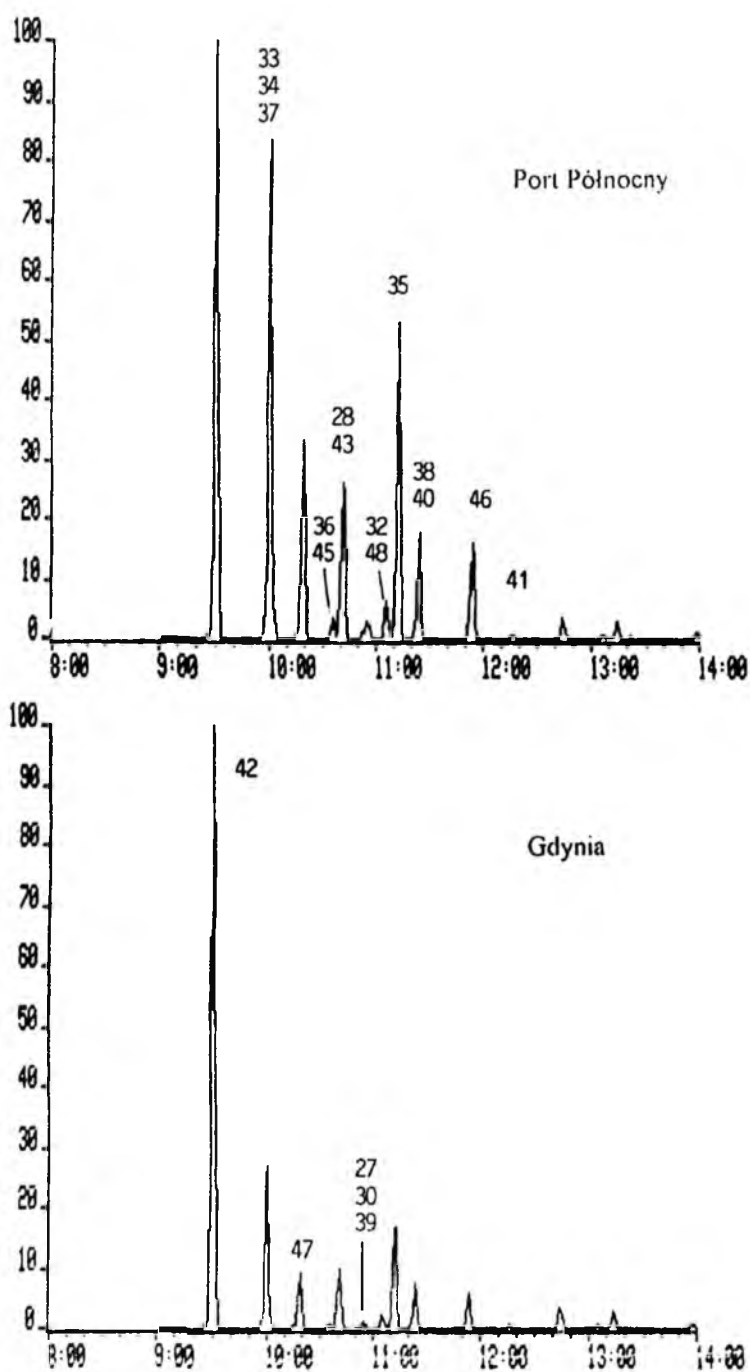
INVESTIGATIONS ON SPATIAL DISTRIBUTION OF CHLORONAPHTHALENES IN
FLOUNDER *PLATICHTHYS FLESUS* FROM THE GULF OF GDAŃSK

Summary

Flounders from the three different and relatively distant sites in the Gulf of Gdańsk were collected in august and october 1992 and analysed to investigate a potential differences in concentration and composition of chloronaphthalenes. The method of PCNs measurement was capillary gas chromatography and high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) after



Ryc. 2. Znormalizowany HRGC-MS/EI-SIR chromatogram tetra-, penta- i heksachloronafталенów w storniach złowionych w rejonie ujścia Wisły
 Normalized HRGC-MS/EI-SIR chromatogram of tetra-, penta- and hexachloronaphthalenes in flounder collected at the area of the Vistula River outlet



Ryc. 3. HRGC-MS/EI-SIR chromatogram tetrachloronaftalenów w storniach złowionych w rejonie Portu Północnego i pod Gdynią.
HRGC-MS/EI-SIR chromatogram of tetrachloronaphthalenes in flounder collected at the area of the North Port and under city of Gdynia.

a nondestructive extraction and cleanup step *via* dialysis with polyethylene membrane and than HPLC preseparation on a activated carbon column. Chloronaphthalenes were separated and quantified on RTx-5 capillary column using an electron impact (EI) mode and selective ion recording (SIR). All samples contained detectable concentrations of many tetra-, penta- and heksachloronaphthalenes, and the total PCNs concentration ranged from 1700 to 3900 pg/gwet weight. A substantial differences in pattern and concentration of PCNs residues in flounders between some of the sampling sites were found.

PIŚMIENNICTWO

1. *Falandysz J.*: Polichlorowane naftaleny w środowisku. – 2. *Falandysz J.*: Polychlorinated biphenyl concentration in cod-liver oil: Evidence of a steady state condition of these compounds in the Baltic area oils and levels noted in Atlantic oils. *Environ. Contam. Toxicol.* 1994, 27, 266.
- 3. *Falandysz J.*: Ocena narażenia środowiskowego na trwałe i toksyczne związki halogenoorganiczne. *Roczn. PZH.* 1996, 47, 41.
- 4. *Falandysz J., Florek A., Kulp S.-E., Bergqvist P.-A., Strandberg L., Strandberg B., Rappe C.*: Dioksyny i furany w jadalnych gatunkach ryb z Zatoki Gdańskiej. *Roczn. PZH.* 1996, 47, 197.
- 5. *Falandysz J., Piotrowska M.*: Rtęć w tkance mięśniowej storni *Platichthis flesus* z dwóch rejonów w Zatoce Gdańskiej. *Roczn. PZH.* 1995, 46, 119.
- 6. *Falandysz J., Włodarczyk J., Kawano M., Piotrowska M.*: Mercury in stomach content of flounder *Platichthis flesus* L. caught in the Gulf of Gdańsk, Baltic sea. *Proc. 19 th Conf. Baltic Oceanograph.* Sopot, 29 August- 1 September, 1994, 2, 681.
- 7. Federal Register.: Category of chemical substances known as chlorinated naphthalenes proposed determination of significant new uses: proposed rule. USEPA. 1983, 48, 20668.
- 8. *Jakobsson E.*: Synthesis and analysis of chlorinated naphthalenes. Biological and environmental implications. Ph.D. Thesis, Stockholm University, 1994.
- 9. *Haglund P., Jakobsson E., Asplund L., Athanasiadou M., Bergman A.*: Determination of polychlorinated naphthalenes in polychlorinated biphenyl products via capillary gas chromatography – mass spectrometry after separation by gel permeation chromatography. *J. Chromatogr.* 1993, 634, 79.
- 10. *Haglund P., Jakobsson E., Masuda Y.*: Isomer-specific analysis of polychlorinated naphthalenes in Kanechlor KC 400, Yusho rice oil, and adipose tissue of a Yusho victim. Edmonton, Dioxin'95. *Organohalogen compounds* 1995, 26, 405.
11. *Hanberg A., Waern F., Asplund L., Haglund E., Safe S.*: Swedish dioxin survey: Determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors for some polychlorinated biphenyls and naphthalenes using biological tests. *Chemosphere* 1990, 20, 1161.
- 12. *Imagawa I., Yamashita N.*: Isomer specific analysis of polychlorinated naphthalenes in Halowax and fly ash. Kyoto, Dioxin'95. *Organohalogen compounds* 1994, 19, 215.
- 13. *Imagawa T., Yamashita N., Miyazaki A.*: Isomer-specific analysis of tetra- and pentachloronaphthalenes in fly ash and Halowax. *J. Environ. Chem. (Japonia)* 1993, 3, 221.
- 14. *Nakano T., Fujimori K., Takaishi Y., Umeda H.*: Isomer specific analysis of polychloronaphthalenes. Rep. Hyogo Pref. Inst. Environ. Sci. 1993, 25, 33.
- 15. *Takasuga T., Inoue T., Ohi E., Ireland P.*: Development of an all congener specific, HRGC/HRMS analytical method for polychlorinated naphthalenes in environmental samples. Kyoto, Dioxin'94. *Organohalogen compounds* 1994, 19, 177.
- 16. *Wiedmann T., Balschmitter K.*: Quantification of chlorinated naphthalenes with GC-MS using the molar response of electron impact ionization. *Fres. J. Anal. Chem.* 1993, 346, 800.

Otrzymano: 1995.10.23