

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

POLICHLOROWANE NAFTALENY W MORŚWINACH *PHOCOENA
PHOCOENA**

POLYCHLORINATED NAPHTALENES IN HARBOUR PORPOISES *PHOCOENA
PHOCOENA*

¹⁾ Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii Wydział Chemii
Uniwersytet Gdański
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz
80-952 Gdańsk, ul. J. Sobieskiego 18
Instytut Chemii Środowiska, Wydział Matematyki i Nauk Przyrodniczych
Uniwersytetu Umeå w Szwecji
Kierownik: prof. dr C. Rappe

Obecność chloronaftalenów (PCNs) wykazano w podskórnej tkance tłuszczowej morświnów Phocoena phocoena, które zginęły przypadkowo zaplątane w sieci rybackie u polskiego wybrzeża Bałtyku w 1992 r. Spośród wszystkich 48 teoretycznie możliwych tetra-, penta-, heksa- i heptachloronaftalenów w ciele morświnów wykryto i zidentyfikowano większość kongenerów. Chloronaftaleny rozdzielano techniką kapilarną chromatografii gazowej na kolumnie z fazą Rtx-5, a identyfikację i oznaczenia ilościowe przeprowadzono techniką wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRGC/HRMS).

Polichlorowane naftaleny (PCNs), podobnie jak polichlorowane bifenyle (PCBs), są chemikaliami, które znalazły zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu [3]. Substancje te rozprowadzano w celach handlowych w postaci preparatów technicznych o m.in. takich nazwach jak: Halowax (USA), Nirben Wax (Niemcy), Seekay Wax (Wielka Brytania) czy Clonacire Wax (Francja) [3]. Poza wymienionymi państwami chloronaftaleny przypuszczalnie były lub są produkowane także i w innych krajach. Niedawno wykazano, że polichlorowane naftaleny występują w lotnym popiele powstającym przy spalaniu śmieci w miejskich spalarniach śmieci stałych (MSSS) [9,17,18]. Źródłem PCNs w lotnym popiele mogą być obecne pozostałości preparatów technicznych tych związków, występujące jako zanieczyszczenia w spalanych śmieciach, a także synteza chloronaftalenów *de novo*. Skład chloronaftalenów w oryginalnych preparatach technicznych jest zupełnie inny od składu w lotnym popiele ze spalarni

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

śmiecii, w którym to wykazano obecność wszystkich kongenerów PCNs [17,18]. Innym źródłem chloronaftalenów w środowisku naturalnym są preparaty techniczne polichlorowanych bifenyli. *Haglund i wsp.* [7] w mieszaninach technicznych PCBs serii Aroclor i Clophen wykazali obecność od dichloronaftalenów do oktachloronaftalenu, ogółem w stężeniu do 1%.

Polichlorowane naftaleny są lipofilnymi, trwałymi, nagromadzonymi w organizmach żywych i toksycznymi zanieczyszczeniami środowiska naturalnego, których obecność wykrywano m. in. w tkankach ryb słodkowodnych i morskich, ptakach, ssakach morskich oraz w ludzkiej tkance tłuszczowej [1,2,3,10,12,19].

W pracy przedstawiono wyniki badań składu i stężenia pozostałości PCNs w podskórnej tkance tłuszczowej morświnów okresowo przebywających w wodach Zatoki Gdańskiej.

MATERIAŁ I METODYKA

Morświny *Phocoena phocoena* wyjęto martwe z sieci rybackich zastawianych w polskiej strefie przybrzeżnej Bałtyku w 1992 r. Próbkę podskórnej tkanki tłuszczowej morświnów (dwa samce i dwie samice) otrzymano do badań dzięki uprzejmości dr *K. Skóry* z Helskiej Stacji Morskiej Uniwersytetu Gdańskiego. Z danych biometrycznych morświnów (masa ciała od 38,4 do 50,0 kg, a długość ciała od 128 do 131 cm) można wnosić [14], że zbadane okazy są osobnikami młodymi, które najprawdopodobniej przywędrowały z rejonu Kattegatu i Morza Północnego.

Tok postępowania w analizie pozostałości PCNs, w skrócie, obejmował takie etapy jak: ekstrakcję (łącznie z wszystkimi innymi obecnymi ksenobiotykami halogenoorganicznymi), oczyszczanie (metodą niedestrukcyjną – z zastosowaniem membrany polietylowej, która pozwala na zachowanie w analizie wszystkich ksenobiotyków), rozdział od związków bardziej polarnych (np. pestycydów chloroorganicznych, większości chlorobifenyli itp.) na kolumnie z węglem aktywowanym (techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej; HPLC), która zatrzymuje związki planarne (tj. PCNs, PCDDs polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny, PCDFs polichlorowane dibenzofurany, non- i mmono-*orto*-chlorobifenyly). Chloronaftaleny oznaczano z frakcji zawierającej wymienione planarne ksenobiotyki chloroorganiczne stosując w tym celu technikę kapilarnej chromatografii gazowej w połączeniu z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (HRGC/HRMS). Dokładniej zastosowany tok postępowania analitycznego – wspólny dla licznej grupy ksenobiotyków halogenoorganicznych, stosowaną aparaturę i odczynniki omówiono w innej pracy [4].

Chloronaftaleny rozdzielano na kolumnie kapilarnej Rtx-5 z fazą nośną składającą się z 5% fenilo 95% dimetylo polisiloksanu (Restec Corporation, PA, USA). Kolumna z wymienioną fazą ciekłą nie pozwalała na całkowite rozdzielanie od siebie wszystkich kongenerów tetra-, penta- i heptachloronaftalenów, i niektóre z nich występują na chromatogramie w parze lub trójce pod jednym pikiem [13,17]. Na kolumnie Rtx-5 nie sposób jest oddzielić od siebie także 1,2,3,4,5,6,7- i 1.2.3.4.5.6.8-heptachloronaftalen.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na chromatogramach zidentyfikowano 28 pików tetra-, penta-, heksa- i heptachloronaftalenów, z których 16 pochodziło od pojedynczych kongenerów a 12 od dwu lub trzech występujących pod jednym pikiem (tab. I, ryc. 1 i 2). Stężenie PCNs ogółem wynosiło od 1,7 do 2,4 ng/g masy lipidów w podskórnej tkance tłuszczowej samców i od 2,0 do 2,4 ng/g u samic. Spośród pozostałości PCNs w ciele wszystkich okazów dominowały kolejno, tetrachloronaftaleny (0,96–1,6 ng/g), heksachloronaftaleny

PCN	Płeć	Samiec	Samiec	Samica	Samica
nr	Masa ciała (kg)	38,4	44,8	38,8	50,0
	Długość ciała (cm)	131	129	131	128
	Lipidy (%)	89,2	77,0	88,2	92,5
Tetrachloronaftaleny					
42	1,3,5,7-T4CN	0,082	0,13	0,077	0,088
33/34/37	1,2,4,6-/1,2,4,7-/1,2,5,7-T4CN	0,28	0,28	0,43	0,49
47	1,4,6,7-T4CN	0,12	0,13	0,17	0,20
45/36	1,3,6,8-/1,2,5,6-T4CN	0,011	0,015	0,019	0,023
28/43	1,2,3,5-/1,2,5,8-T4CN	0,11	0,15	0,19	0,22
30/27/39	1,2,3,7-/1,2,3,4-/1,2,6,7-T4CN	0,031	0,029	0,050	0,057
32/48	1,2,4,5-/2,3,6,7-T4CN	0,018	0,018	0,031	0,029
35	1,2,4,8-T4CN	0,083	0,10	0,13	0,14
38/40	1,2,5,8-/1,2,6,8-T4CN	0,17	0,20	0,35	0,37
46	1,4,5,8-T4CN	0,055	0,056	0,11	0,13
41	1,2,7,8-T4CN	0,0062	0,011	0,015	0,015
Pentachloronaftaleny					
52/60	1,2,3,5,7-/1,2,4,6,7-P5CN	0,11	0,18	0,091	0,12
58	1,2,4,5,7-P5CN	0,0086	0,018	0,0074	0,008
61	1,2,4,6,8-P5CN	0,063	0,097	0,044	0,068
50	1,2,3,4,6-P5CN	0,026	0,039	0,024	0,027
51	1,2,3,5,6-P5CN	0,061	0,076	0,060	0,064
57	1,2,4,5,6-P5CN	0,014	0,018	0,014	0,014
62	1,2,4,7,8-P5CN	0,019	0,027	0,012	0,012
53/55	1,2,3,5,8-/1,2,3,6,8-P5CN	0,017	0,015	0,0091	0,017
59	1,2,4,5,8-P5CN	0,012	0,012	0,014	0,017
49	1,2,3,4,5-P5CN	0,00078	0,0015	0,00082	0,001
Heksachloronaftaleny					
66/67	1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-H6CN	0,37	0,69	0,53	0,61
64/68	1,2,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-H6CN	0,0043	0,0076	0,0033	0,004
69	1,2,3,5,7,8-H6CN	0,0039	0,0061	0,0053	0,011
71/72	1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-H6CN	0,0016	0,0030	0,0025	0,004
63	1,2,3,4,5,6-H6CN	NS	0,0030	0,0012	0,001
65	1,2,3,4,5,8-H6CN	NS	NS	0,00082	NS
Heptachloronaftaleny					
73/74	1,2,3,4,5,6,7-/1,2,3,4,5,6,8-CN	0,036	0,060	0,040	0,059
PCNs ogółem*		1,7	2,4	2,4	2,0

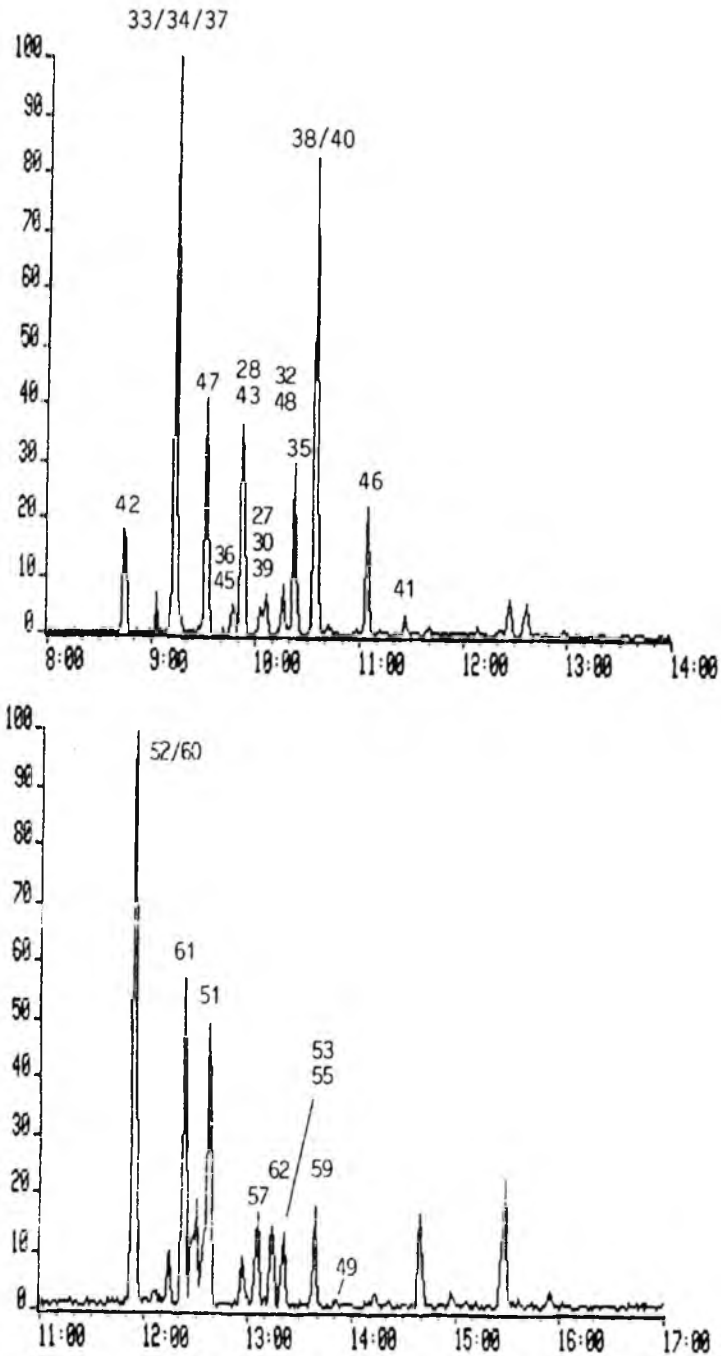
Objaśnienia: NS; nie stwierdzono

*Po zaokrągleniu do drugiej cyfry znaczącej

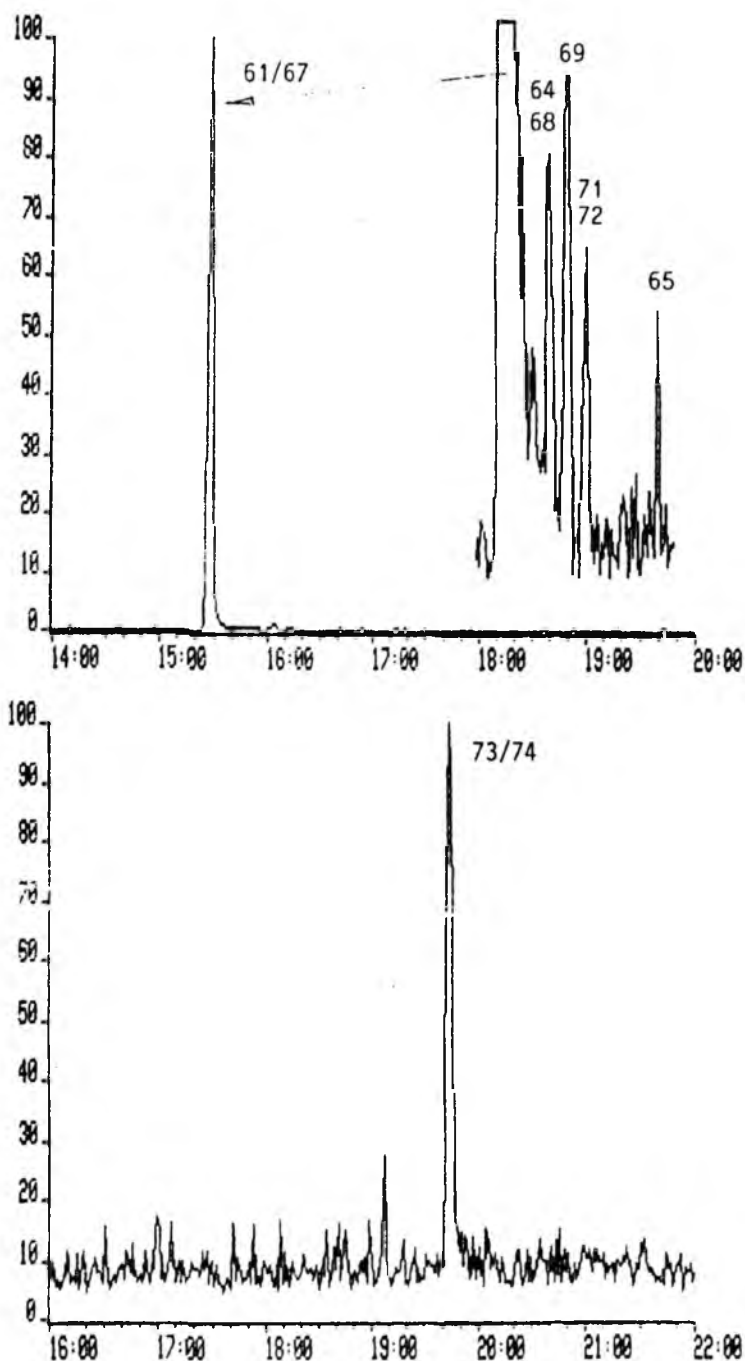
(0,38–0,71 ng/g), pentachloro-naftaleny (0,28–0,48 ng/g) i heptachloronaftaleny (0,036–0,060 ng/g)

Spośród pojedynczych kongenerów PCNs w podskórnej tkance tłuszczowej morświnów zdecydowanie silnie jest nagromadzany 1,2,3,4,5,6,7-/1,2,3,5,6,7-heksachloronaftalen (PCN nr 66/67) oraz 1,2,4,6-/1,2,4,7-/1,2,5,7-trachloronaftalen (PCN 33/34/37), a w nieco mniejszym stopniu 1,4,6,7-tetrachloronaftalen (PCN nr 47), 1,2,3,5-/1,3,5,8-tetrachloronaftalen (PCN nr 28/43) i 1,2,3,5,7-/1,2,4,6,7-pentachloronaftalen (PCN nr 52/60). Pozostałe, zidentyfikowane i oznaczone, kongenery PCNs występowały w znacznie mniejszym stężeniu w tkance tłuszczowej morświnów (tab. I). Skład pozostałości PCNs w tkance tłuszczowej morświnów jest zupełnie inny od tego jaki obserwowano w tkankach i narządach orłów bielików [5], rybacy z Zatoki Gdańskiej [6] oraz preparatach PCNs serii Halowax [8,11,12].

W dostępnym piśmiennictwie, poza pracą *Järnberga i wsp.* [12], brak jest jakichkolwiek danych o występowaniu pozostałości PCNs w ssakach morskich. Cytowani *Järnberg i wsp.* [12] w podskórnej tkance tłuszczowej czterech jednorocznych samców morświna z rejonu Kattegatu oraz w okazie foki szarej *Halichoerus grypus* z Morza



Ryc. 1. HRGC-MS/EI-SIR chromatogramy tetra- i pentachloronaftalenów w podskórnej tkance tłuszczowej samicy morświna (Rtx-5). Szczegóły numeracji pików podano w tabeli I. HRGC-MS/EI-SIR chromatograms of tetra- and pentachloronaphthalenes in blubber of female porpoise (Rtx-5). Details of peak numbering are explained in table I.



Ryc. 2. HRGC-MS/EI-SIR chromatogramy heksa- i heptachloronaftalenów w podskórnej tkance tłuszczowej samicy morświna (Rtx-5). Szczegóły numeracji pików podano w tabeli I
HRGC-MS/EI-SIR chromatograms of hexa- and heptachloronaphthalenes in blubber of porpoise (Rtx-5). Details of peak numbering are explained in table I.

Bałtyckiego, poza jednym pikiem od tetrachloronaftalenu – przypuszczalnie 1,2,3,6-/1,2,4,7-/1,2,5,7-T4CN (PCN nr 33/34/37) – w stężeniu od 0,003 do 0,01 ng/g masy lipidów, nie byli w stanie, z uwagi na obecność na chromatogramach dużej ilości pików przeszkadzających, zidentyfikować innych kongenerów PCNs.

Stężenie PCNs ogółem w podskórnej tkance tłuszczowej zbadanych morświnów jest zbliżone do stężenia pozostałości tych ksenobiotyków w rybach z Zatoki Gdańskiej [6], a zarazem znacznie mniejsze niż w tkankach orłów bielików [4]. Ryby są głównym źródłem pozostałości ksenobiotyków halogenoorganicznych dla morświnów, a zupełnie inny skład PCNs w ciele zbadanych morświnów w porównaniu z rybami [4] wskazuje na selektywny metabolizm lub słabe wchłanianie niektórych kongenerów PCNs przez te zwierzęta. Ponadto współczynniki nagromadzenia (BCF) poszczególnych kongenerów PCNs w ciele morświnów, w łańcuchu żywieniowym obejmującym morświny i ryby, nie wydają się być duże. Jednym z ważnych czynników determinujących wielkość współczynnika BCF ksenobiotyków chloroorganicznych w ustroju ssaków morskich może być ich wiek. *Kleivane i wsp.* [15] w podskórnej tkance tłuszczowej dorosłych (>2 lata) okazów morświna wykrywali większe stężenia DDTs i PCBs niż osobników młodocianych (1 – 2 lata) i poniżej 1 roku życia. Wykazane, stosunkowo niskie, stężenia PCNs w tkance tłuszczowej zbadanych morświnów wydają się potwierdzać przypuszczenie, że były to osobniki młodociane okresowo wizytujące wody części południowej Bałtyku, które najprawdopodobniej przyplłynęły z rejonu Kattegatu lub Morza Północnego.

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

POLYCHLORINATED NAPHTHALENES IN HARBOUR PORPOISES *PHOCOENA PHOCOENA*

Summary

Concentration and composition of chloronaphthalenes (PCNs) were determined in blubber of two male and two female porpoises from the Gulf of Gdańsk. Porpoises examined died in the fishing nets in 1992. Polychlorinated naphthalenes were determined using capillary gas chromatography and high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) after nondestructive cleanup with polyethylene membrane, and pre-separation of planar compounds on carbon HPLC column. 28 peaks from chloronaphthalenes were identified and quantified on a chromatogram. Concentration of total PCNs in blubber of male porpoises were 1.7–2.4 ng/glipid weight, and of female 2.0–2.4 ng/g. Among of the PCN congeners found 1,2,3,4,6,7-/1,2,3,5,6,7-hexachloronaphthalene (PCN nr 66/67) and 1,2,4,6-/1,2,5,7-tetrachloronaphthalene (PCN nr 3/34/37) were dominating compounds, followed by 1,4,6,7-tetrachloronaphthalene (PCN nr 47), 1,2,3,5-/1,3,5,8-tetrachloronaphthalene (PCN nr 28/43) and 1,2,3,5,7-/1,2,4,6,7-pentachloronaphthalene (PCN nr 52/60), and others were minor contributors.

PIŚMIENNICTWO

1. *Asplund L., Graftsröm A.-K., Haglund P. Jasson B., Järnberg U., Mace D., Strandell M. de Wit C.*: Analysis of non-ortho polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in swedish dioxin survey samples. *Chemosphere* 1990, 20, 1481. – 2. *Asplund L., Jansson B., de Wit C., Berggek S., Hjelt M., Rappe C., Odsjö T., Olsson M.*: Organophalogen compounds, Bayreuth, Dioxin'90, 1990, 1, 405. – 3. *Falandysz J.*: Polichlorowane naftaleny w środowisku. *Farm. Pol.*

1981, 37, 125. – 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., Bergqvist P.-A., Strandberg L., Kulp S.-E., Strandberg B., Rappe C.*: Polichlorowane naftaleny w tkance mięśniowej bielików z Polski. Bromat. Chem. Toksykol. 1996, w druku. – 6. *Falandysz J., Kulp S.-E., Strandberg B., Bergqvist P.-A., Strandberg L., Rappe C.*: Polichlorowane naftaleny w niektórych gatunkach ryb z Zatoki Gdańskiej. Bromat. Chem. Toksykol. 1996, w druku. – 7. *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. – 8. *Imagawa T., Yamashita N., Miyazaki A.*: Isomer specific analysis of tetra- and pentachloronaphthalenes in fly ash and Halowax. J. Environ. Chem. 1993, 3, 221. – 9. *Imagawa T., Yamashita N.*: Isomer specific analysis of polychlorinated naphthalenes in Halowax and fly ash. Organohalogen compounds, Kyoto, Dioxin'94, 1994, 19, 215. – 10. *Jansson B., Asplund L., Olsson M.*: Analysis of polychlorinated naphthalenes in environmental samples. Chemosphere 1984, 13, 33.

11. *Jakobsson E.*: Synthesis and analysis of chlorinated naphthalenes. Biological and environmental implications. Ph. D. Thesis. Stockholm University, 1994. – 12. *Järnberg U., Asplund L., de Wit C., Grafström A.-K., Haglund P., Jansson B., Leén K., Strandell M., Olsson M., Jansson B.*: Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish sediment and biota: levels, patterns, and time trends. Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 1364. – 13. *Järnberg U., Asplund L., Jakobsson E.*: Gas chromatographic retention behavior of polychlorinated naphthalenes on non-polar, polarizable, polar and smectic capillary columns. J. Chromatogr. A. 1994, 683, 385. – 14. *Kannan K., Falandysz J., Tanabe S., Tutsukawa R.*: Persistent organochlorines in harbour porpoises from Puck Bay, Poland. Mar. Pollut. Bull. 1993, 26, 162. – 15. *Kleivane L., Skaare J.U., Borge A., de Ruiter E., Reijnders P.J.H.*: Organochlorine pesticide residues and PCBs in harbour porpoise (*Phocoena phocoena* incidentally caught in Scandinavian waters. Environ. Pollut. 1995, 89, 137. – 16. *Nakano T., Fujimori K., Takaishi Y., Umeda H.*: Isomer specific analysis of polychloronaphthalenes. Rep. Hyogo Pref. Inst. Environ. Sci. 1993, 25, 33. – 17. *Takasuga T., Inoue T., Ohi E., Ireland P.*: Development of an all congener specific, HRGC/HRMS analytical method for polychlorinated naphthalenes in environmental samples. Organohalogen compounds, Kyoto, Dioxin'94, 1994, 19, 177. – 18. *Wiedmann T., Ballschmied K.*: Quantification of chlorinated naphthalenes with GC-MS using the molar response of electron impact ionization. Fres. J. Anal. Chem. 1993, 346, 800. – 19. *Williams D.T., Kennedy B., Le Bel G.L.*: Chlorinated naphthalenes in human adipose tissue from ontario municipalities. Chemosphere 1993, 27, 795.

Otrzymano: 1995.10.23