

JERZY FALANDYSZ

## WIELKOŚĆ SPOŻYCIA POZOSTAŁOŚCI DIELDRYNY ZAWARTEJ W RYBACH I PRZETWORACH RYBNYCH W POLSCE

### DIETARY INTAKE OF DIELDRIN WITH FISH AND FISHERY PRODUCTS IN POLAND

Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii, Wydział Chemii,  
Uniwersytet Gdański,  
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18  
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

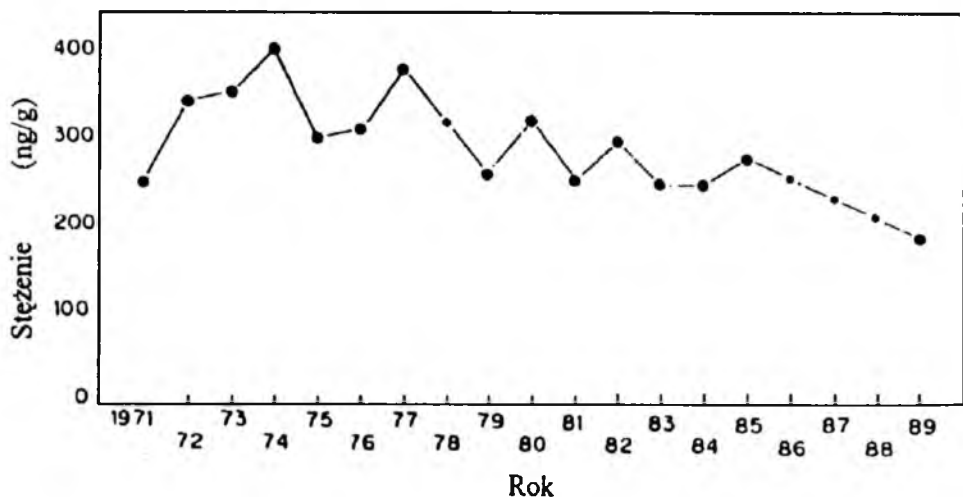
*Przedstawiono i omówiono opublikowane na przestrzeni lat 1970-1998 wyniki oznaczeń pozostałości dieldryny w rybach bałtyckich i produktach spożywczych z nich otrzymywanych. Oszacowano wielkość spożycia dieldryny zawartej w rybach i produktach rybnych kraju.*

Spośród chloroorganicznych pestycydów cyklodienowych w częściach jadalnych ryb praktycznie wszędzie na półkuli północnej na ogół są wykrywane pozostałości toksafenu (mieszanina polichlorowanych bornanów, bornenów, bornandienów, kamfenów i dihydrokamfenów), związków chlordanu (CHLs) i dieldryny [4, 6, 7, 11, 24]. Mireks, pestycyd i czynnik niepalniający, jako pozostałości występujące w rybach przede wszystkim w USA – kraju, gdzie został po raz pierwszy zarejestrowany oraz w Kanadzie [5]. Mireks ostatnio wykryto w względnie małym stężeniu także w rybach bałtyckich złowionych u wybrzeża Szwecji, a nie wykazano obecności tej substancji w okoniach i śledziach w Zatoce Gdańskiej [22]. W rybach morskich nie są wykrywane pozostałości chloroorganicznych pestycydów cyklodienowych takich jak: endryna, izodryna, telodryna, aldryna, endosulfan 1, endosulfan 2 i siarczan endosulfanu, które są względnie mniej trwałe w środowisku i poza aldryną nie były stosowane w tak dużych ilościach w skali globu. Aldryna w środowisku (organizmy zwierzęce) jest łatwo metabolizowana do trwałej pochodnej jaką jest dieldryna.

Dieldryna jest od wielu lat już obecna w częściach jadalnych ryb bałtyckich. Badania tranu leczniczego otrzymywanego z wątroby dorszy bałtyckich i wyprodukowanego w Polsce wykazały, że stopień skażenia dieldryną tego produktu w 1971 r. wynosił 250 ng/g [16]. Kulminacja skażenia tranów bałtyckich dieldryną miała miejsce w latach 1974-1977. Po roku 1997 obserwowano stopniowe zmniejszanie stopnia skażenia dieldryną tranów. W 1989 stężenie dieldryny wyniosło 200 ng/g tranu (ryc. 1), a po tym okresie brak jest danych. Można przypuszczać, że skażenie dieldryną ryb bałtyckich

\* badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych (DS nr 8250-4-0092-8).

miało miejsce już na początku lat 50-tych, tj. tuż po wprowadzeniu dieldryny i aldryny do praktyki i pierwszymi przypadkami szerszego zastosowania tych pestycydów w zabiegach agrotechnicznych i w przemyśle co najmniej w Europie. Badania monitorowe ptaków wodnych (perkoz dwuczuby, czapla siwa, zimorodek) oraz drapieżnych (pustułka, krogulec) w Brytanii krótko po wprowadzeniu obu pestycydów do praktyki, gdyż już w roku 1963, wykazały duże skażenie dieldryną – średnia geometryczna stężenia w wątrobie ponad  $1 \mu\text{g/g}$  masy mokrej [19]. Na przestrzeni lat 1963–1990 obserwowano kulminację skażenia dieldryną ptaków i środowiska w Brytanii około roku 1967, a następnie falę około lat 1974–1975.

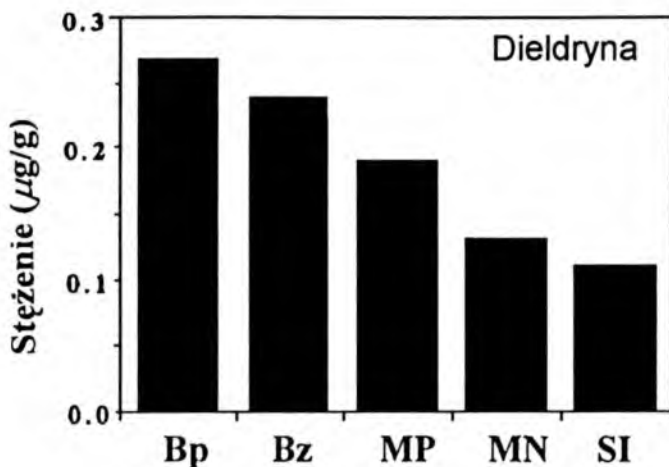


Ryc. 1. Tendencje zmian czasowych stężenia dieldryny w tranie z południowej części Morza Bałtyckiego.

Time-trends of dieldrin in cod-liver oil of the southern Baltic Sea origin.

Badając rozmieszczenie przestrzenne dieldryny w tranach wyprodukowanych z wątroby dorszy złowionych w Basenie Północno-Wschodnim Oceanu Atlantyckiego w latach 80-tych wykazano, że większe skażenie charakteryzuje trany bałtyckie (ryc. 2) [10]. Wymienioną sytuację można tłumaczyć preferencyjnym nanoszeniem dieldryny do Bałtyku z miejsc stosowania aldryny i dieldryny w Europie oraz mniejszą zdolnością samooczyszczenia się tego akwenu w porównaniu z głębokimi, żyznymi i otwartymi wodami Morza Północnego, Norweskiego czy szelfu wokół Islandii. Najmniejsze różnice w stopniu skażenia dieldryną pokazane na ryc. 2 nie są aż tak duże i zdecydowanie ukazują rozległość skażenia tą substancją całego ekosystemu północnej części Oceanu Atlantyckiego.

Celem artykułu jest przedstawienie dostępnych danych o stopniu skażenia dieldryną części jadalnych ryb bałtyckich oraz oszacowanie wielkości spożycia pozostałości tego pestycydu zawartego w rybach i przetworach rybnych w Polsce.



Ryc 2. Geograficzne rozmieszczenie i stężenia dieldryny w tranach różnego pochodzenia z Oceanu Atlantyckiego (Bp, Bałtyk południowy; Bz, Bałtyk zachodni; MP, Morze Północne; MN, Morze Norweskie; SI, szelf islandzki).

Geographical distribution and concentrations of dieldrin in cod-liver oil of different origin in the Atlantic Ocean (Bp, Southern Baltic; Bz, Western Baltic; Mp, North Sea; MN, Norwegian Sea; SI, Shelf of Island).

### MATERIAŁ I METODYKA

Wielkość spożycia pozostałości dieldryny zawartej w rybach i przetworach rybnych w Polsce oceniono w oparciu o wielkość średniej arytmetycznej ważonej stężenia pozostałości tego pestycydu w poszczególnych gatunkach, rodzinach lub grupach ryb bałtyckich (tabela II) oraz o wielkość i przyjętą strukturę spożycia omawianej grupy żywności [8]. W dostępnym piśmiennictwie naukowym brak jest jakichkolwiek danych o stężeniach dieldryny w rybach słodkowodnych w Polsce. Ilość informacji o pozostałościach w rybach bałtyckich i otrzymywanych z nich przetworach jest znacznie mniejsza niż w przypadku takich pestycydów jak DDT, izomery heksachlorocykloheksanu (HCHs) czy heksahlorobenzen (HCB). W obliczeniach średniej arytmetycznej ważonej stężenia pozostałości dieldryny w rybach bałtyckich i przetworach rybnych korzystano z materiałów opublikowanych w latach 1973–1998 [1–3, 9–15, 18, 20–22]. Tylko niewiele z dostępnych danych o pozostałościach dieldryny w rybach bałtyckich oraz w przetworach rybnych uzyskano z zastosowaniem w analizie kapilarnej chromatografii gazowej w połączeniu ze spektrometrią mas (HRGC/MS) lub z detektorem wychwytu elektronów (HRGC/ECD) [7, 9–11, 16, 22]. Większość informacji o dieldrynie w rybach bałtyckich uzyskano w oparciu o analizę na kolumnach chromatograficznych wypełnionych konwencjonalnie, tzw. tłuste kolumny ( $\varnothing$  2–4 mm) [1–3, 12–15, 18, 20, 21, 23].

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Znormalizowane, w przeliczeniu na masę lipidów, wyniki oznaczeń stężenia dieldryny w śledziach i okoniach (HRGC/LRMS) z początku lat 90-tych wykazały brak większych różnic w przestrzennym rozmieszczeniu pozostałości tego pestycydu w rybach w Morzu Bałtyckim (tab. I). Trany z wątroby dorszy bałtyckich (tab. I) oraz same wątroby dorszowe są produktami znacznie silniej skażonymi dieldryną niż tkanka

Tabela 1. Stężenie dieldryny w rybach morskich i przetworach rybnych w rejonie Basenu Północno-Wschodniego Oceanu Atlantyckiego.  
Concentration of dieldrin in marine fish and fishery from the region of the North-Eastern Basin of Atlantic Ocean.

Gatunek, produkt i rejon morski	n	Lipidy (%)	Dieldryna
<b>Śledź (ng/g masy lipidów)</b>			
Bałtyk centralny, 1986	1 (100)	5,4	81
Zatoka Botnicka, 1987	1(60)	4,4	66
Zatoka Botnicka, 1991	5(21)	5,6*	* 70 (36–120)
Zatoka Gdańska, 1992	1(3)	9,1	70
<b>Okoń</b>			
Zatoka Botnicka, 1991	9 (45)	1,1*	* 85 (30–120)
Zatoka Gdańska, 1992	2 (16)	5,0	35 (28–42)
<b>Tran</b>			
Bałtyk, cz. pld., 1971–1980	9	100	330 (260–410)
Bałtyk, cz. pld., 1980–1989	6	100	260 (200–310)
Bałtyk, cz. zach., 1981–1986	11	100	240 (160–360)
Morze Północne, 1978	1	100	310
Morze Północne, 1982	1	100	130
Morze Norweskie, 1982	1	100	190
Szelf Islandzki, 1984–1987	8	100	110 (90–130)
<b>Wątroby dorszowe (ng/g masy mokrej)</b>			
Morze Północne, cz. ptn., 1978–1987	7	54,6	67 (46–90)
Morze Północne, cz. centralna, 1978–1987	8	51,2	130 (70–210)
Morze Północne, cz. pld., 1978–1987	9	51,8	170 (81–240)

Objaśnienia: \* średnia arytmetyczna ważona

mięśniowa ryb (tab. II). Trany angielskie, norweskie i islandzkie dostępne w Polsce w latach 80-tych były tylko nieco mniej skażone dieldryną niż trany bałtyckie, a w przypadku wątroby dorszy różnice wydają się być jeszcze mniejsze (tab. I). Wyniki analizy tranu (HRGC/ECD), który jest bardzo dobrą matrycą środowiskową w badaniach monitorowych trwałych, ulegających biokumulacji i toksycznych substancji skażających środowisko morskie [10], wykazały stopniową ale małą dynamikę pomniejszania się stopnia skażenia dieldryną Morza Bałtyckiego po roku 1974 (ryc. 1). W przypadku tkanki mięśniowej poszczególnych gatunków lub grup ryb bałtyckich różnice w stopniu skażenia pomiędzy okresem 1970–1983 a 1986–1992 są znacznie większe niż dla tranów. Na przykład, średnia arytmetyczna ważona stężenia dieldryny w tkance mięśniowej śledzi w latach 1970–1983 wyniosła 20 ng/g m.m., a w latach 1986–1992 było 4,4 ng/g m.m. (tab. II). Wyniki oznaczeń pozostałości pestycydów chloroorganicznych w matrycach środowiskowych, żywności itd., które uzyskane z zastosowaniem tzw. tłustych (grubych) kolumn chromatograficznych należy uznać, w porównaniu z tymi uzyskami techniką HRGC/MS albo HRGC/ECD – lecz z rzeczywiście wydajnym etapem oczyszczania i frakcjonowania ekstraktu, co najwyżej, tylko za półilościowe. Zatem, dostępne wyniki oznaczeń dieldryny w rybach bałtyckich złowionych i badanych w latach 1970–1983 (wszystkie uzyskano z zastosowaniem kolumn tłustych), które zarazem wykazują na znacznie większe skażenie dieldryną tkanki mięśniowej ryb przed niż po

Tabela II. Średnie arytmetyczne ważone stężenia dieldryny w rybach bałtyckich (ng/g masy mokrej).  
Arithmetic mean weighted concentration of dieldrin in Baltic fishes (ng/g wet weight).

Gatunek, grupa lub rodzina ryb	n	Średnia	Rozstęp
Dorsz, 1970–1983	483	5	<1–<30
Dorsz, 1992*	3	1,7	
Śledź, 1970–1983	3834	20	1–48
Śledź, 1986–1992*	184	4,4	2,4–6,6
Szprot, 1970–1983	29	10	8–13
Ryby płaskie, 1970–1983	408	5	1–<20
Ryby płaskie, 1990–1992*	18	1,0	0,72–1,3
Ryby łososiowate, 1970–1983	1	17	
Węgorz, 1970–1983	29	59	51–93
Węgorz, 1991**	6 <sup>a</sup>	1,8	
Okoń, 1991–1992*	61	1,1	0,36–2,2
Inne ryby, 1992*	55	2,0	0,84–6,5
Wątroba dorszy, 1970–1983	530	130	1–670
Mlecz śledzia, 1970–1983	1	15	
Ikra śledzia, 1970–1983	4	18	15–20

Objaśnienia: <sup>a</sup> małe okazy (ca 30 cm); \*wyniki uzyskane z zastosowaniem HRGC/LRMS; \*\* wynik uzyskany z zastosowaniem HRGC/ECD.

roku 1983 można, z perspektywy czasu, po części tłumaczyć niedoskonałością (zawyżenie stężenia) stosowanych onegdaj instrumentalnych metodyk analitycznych. Niemniej, dane wykorzystane w celu przygotowania zestawienia w tabeli II pozostają jedyne dostępne o stopniu skażenia dieldryną części jadalnych ryb bałtyckich w perspektywie historycznej.

Średnią arytmetyczną stężenia dieldryny w tkance mięśniowej dla tłustych ryb bałtyckich (> 5% lipidów w tkance mięśniowej) wyliczono na 20 ng/g m.m. (n=3863) w latach 1970–1983 i na 4,4 ng/g m.m. (n=184) w latach 1986–1992, a w przypadku ryb chudych (< 5% lipidów w tkance mięśniowej), odpowiednio, na 6,7 ng/g m.m. (n=921) i 1,5 ng/g m.m. (n=143). W oparciu o wymienione dane wielkości dziennego spożycia dieldryny zawartej w rybach i przetworach rybnych (bez tranów i innych przetworów z wątroby dorszy) oszacowano na 230 ng na osobę w roku 1970, 260 ng w 1975, 300 ng w 1980, 290 ng w 1985, 50 ng w 1989, 44 ng w 1990, 50 ng w 1991, 52 ng w 1992, po 54 ng w 1993 i 1994, 52 ng w 1995 i 54 ng w 1996. Średnia wielkości spożycia wyniosła 270 ng na osobę dziennie w latach 1970–1985 i 51 ng w latach 1989–1996.

W przypadku konserw z wątroby dorszy bałtyckich wielkość pobrania dieldryny z tą grupą żywności wcześniej określono na 560 ng, 5900 ng i 5300–9000 ng na osobę rocznie, tj. 1,5 ng, 16 ng i 15–16 ng na osobę dziennie (teoretycznie) – przy spożyciu,

odpowiednio 10, 105 i 95–160 g produktu na osobę rocznie (praktycznie jeden posiłek rocznie) [9]. Z kolei wielkość spożycia dieldryny zawartej w tranie (przy spożyciu 200 g rocznie – 1 opakowanie) oszacowano na 66  $\mu\text{g}$  (1971–1980) i 50  $\mu\text{g}$  (1981–1996 na osobę rocznie w przypadku tranów bałtyckich oraz 28  $\mu\text{g}$  w przypadku łącznie tranów angielskich, norweskich, islandzkich, tj., odpowiednio, na 180, 140 i 77 ng na osobę dziennie.

Oszacowane wielkości spożycia dieldryny wskazują, że ryby bałtyckie mogły być ważnym źródłem pobrania dieldryny w pożywieniu całodziennym w kraju, a w przypadku osób spożywających więcej lub znacznie więcej ryb niż wskazuje na to średnia statystyczna dla populacji generalnej ludności w Polsce nadal pozostają one takim źródłem. Uzyskane wyniki średniej wielkości spożycia *per capita* dieldryny zawartej w rybach i przetworach rybnych w Polsce w latach 1970–1996 są ~10–100-krotnie mniejsze od wielkości dopuszczalnego dziennego pobrania (ADI), wynoszącej 6,0  $\mu\text{g}$  (FAO/WHO, 1986) lub 3,0  $\mu\text{g}$  (FDA, USA), cyt. za [17].

J. Falandysz

## DIETARY INTAKE OF DIELDRIN WITH FISH AND FISHERY PRODUCTS IN POLAND

### Summary

An attempt has been made to assess daily intake of dieldrin with fish and fishery products in Poland. The calculated arithmetic mean weighted concentration of dieldrin in muscle tissue of the fatty Baltic fish was 20 ng/g wet weight ( $n=3863$ ) in 1970–1983 and 4.4 ng/g wet weight in 1986–1992 ( $n=143$ ) while in lean fish was 6.7 ng/g wet weight ( $n=9210$  in 1970–1983 and 1.5 ng/g wet weight ( $n=143$ ) in 1986–1992. The intake of dieldrin has been assessed for 230 to 300 ng/person/day (mean 270 ng) in years 1970–1985 and from 44 to 54 ng/person/day (mean 51 ng) in 1989–1996.

### PIŚMIENICTWO

1. Andersen K.S.: Pesticides i danske levnedsmidler 1976–78. States Levnedsmiddelinstytut nr. 46, December 1980.
2. Anderson Ö., Linder C-E., Vaz R.: Levels of organochlorine pesticides, PCBs and certain other organohalogen compounds in fishery products in Sweden, 1976–1982. Vapn Föda, 1984, 36, suppl. 1.
3. Danish Marine Monitoring Methods and Data: Part I.  $\Sigma$ DDT, dieldrin, PCB and mercury in fish from marine areas, 1968–1976. Natl. Agency Environ. Prot., March 1977.
4. De Boer J.: Organochlorine compounds and bromodiphenylethers in livers of Atlantic cod (*Gadus morhua*) from the North Sea, 1977–1987. Chemosphere, 1989, 18, 2131.
5. Eisler R.: Mirex hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. Biological Report 85 (1.1), Contaminant Hazard Reviews Report No. 1. Fish and Wildlife Service. U.S. Department of the Interior. March 1985.
6. Eisler R., Jacknow J.: Toxaphene hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. Biological Report No. 4, Fish and Wildlife Service. U.S. Department of the Interior. August 1985.
7. Falandysz J.: Związki chloroorganiczne w węgorzycy *Zoarces viviparus* z Zatoki Gdańskiej. Bromat. Chem. Toksykol. 1995, 28, 401.

8. *Falandysz J.*: Wielkość spożycia chlordanu z żywnością pochodzenia morskiego w Polsce. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1998; (w druku).
9. *Falandysz J., Kannan K., Tanabe S., Tatsukowa R.*: Persistent organochlorine residues in canned cod-livers of the southern Baltic origin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1993, 50, 929.
10. *Falandysz J., Kannan K., Tanabe S., Tatsukowa R.*: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in cod-liver oils: North Atlantic, Norwegian Sea and Baltic Sea. *Ambio*, 1994, 23, 288.
11. *Falandysz J., Strandberg B., Strandberg L., Bergqvist P.-A., Rappe C.*: Dieldryna, aldryna, endryna, izodryna, endosulfan 1 i 2 w rybach w Zatoce Gdańskiej. *Roczn. PZH.* 1999, 50, 123.
12. *Holden A.V.*: Internationalco-operative study of organochlorine and mercury residues in wildlife. *Pestic. Monit. J.* 1973, 7, 37.
13. *Huschenbeth E.*: Zur Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Fish. *Arch. Fisch. Wiss.* 1973, 24, 105
14. *Huschenbeth E.*: Übersuchung der Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Fish. *Arch. Fisch. Wiss.* 1977, 28, 173.
15. International Council for the Exploration of the Sea.: Studies of the pollution of the Baltic Sea. *Coop. Res. Rep.*, No. 63, March 1977.
16. *Kannan K., Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukowa R.*: Temporal trends of organochlorine concentrations in cod-liver oil from the Balticproper, 1971–1989. *Mar. Pollut. Bull.* 1992, 24, 358.
17. *Kannan K., Tanabe S., Giesy J.P., Tatsukowa R.*: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in foodstuffs from Asian and Oceanic Countries. *Rev Environ. Contam. Toxicol.* 1997, 152, 1.
18. *Miettinen V., Verta N.*: On the heavy metals and chlorinated hydrocarbons in the Gulf of Bothnia in Finland. *Finn. Mar. Res.* 1978, 244, 219.
19. *Newton I., Wyllie I., Asher A.*: Long-term trends in organochlorine and mercury residues in some predatory birds in Britain. *Environ. Pollut.* 1993, 79, 143.
20. *Norén K., Rosén G.*: Halter av klorpesticider och PCB i fisk från svenska vattenomraden. *Var Föda*, 1976, 28, 2.
21. *Orbeak K.*: Percidrester i danske Ievedsmidler 1982 og 1983. Statens Levnedsmiddelinstitut Publikation nr 107, Maj 1985.
22. *Strandberg B., Strandberg L., von Bavel B., Bergqvist P.-A., Broman D., Falandysz J., Näf C., Papakosta O., Rolff C., Rappe C.*: Concentrations and spatial variations of cyclodienes and other organochlorines in herring and perch from Baltic Sea. *Sci. Total Environ.* 1998, 215, 69.
23. *Von Krause R., Krüger K.-E.*: Organochloropestizide in der Leber des Ostseedorsches – Eine aktuelle Bestandaufnahme. *Arch. Lebensmittelhyg.* 1981, 32, 26.
24. *Zabik M.E., Booren A., Zabik J.M., Welch R., Humphrey H.*: Pesticide residues, PCBs and PAHs in baked, charbroiled, salad boiled and smoked Great Lakes lake trout. *Food Chem.* 1996, 55, 231. 36.

Otrzymano: 13.08.1998