

¹JERZY FALANDYSZ, ¹LIDIA STRANDBERG, ²BO STRANDBERG, ²PER-ANDERS BERGQVIST, ²CHRISTOFFER RAPPE

DDT I JEGO METABOLITY W RYBACH W ZATOCE GDAŃSKIEJ*

DDT AND IT'S METABOLITES IN FISH IN THE GULF OF GDAŃSK

¹ Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii,
Uniwersytet Gdański,
ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk
Kierownik: prof. J. Falandysz

² Institute of Environmental Chemistry,
Umeå University,
Umeå, Szwecja
Kierownik: prof. C. Rappe

Stosując kapilarną chromatografię gazową i niskorozdzielczą spektrometrię mas (HRGC/LRMS) oznaczono stężenie pozostałości DDT i jego metabolitów (DDTs; p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDE i p,p'-DDMU) w jadalnych gatunkach ryb złowionych w Zatoce Gdańskiej latem 1992 r. Zbadane 10 gatunków ryb zawierały wykrywalne ilości DDTs. Stężenie DDTs wykazane w śledziach było około trzykrotnie mniejsze (110 ng/g masy mokrej) niż odnotowano u tych ryb złowionych w części południowej Morza Bałtyckiego (tzw. Bałtyk właściwy) w latach 1979-1983, i około czternastokrotnie mniejsze niż wykrywano w okresie kulminacji skażenia DDTs tej części morza w latach 1969-1973.

Systematyczne badania pozostałości DDTs w rybach bałtyckich są prowadzone od roku 1965 [2, 16]. Dostępne wyniki badań śledzi złowionych w części południowej Morza Bałtyckiego wskazują, że kulminacja skażenia ryb DDTs miała miejsce w latach 1973-1989, a odnotowywane wtedy wartości średnich stężeń wynosiły około 1500 ng/g masy mokrej (19000 ng/g masy lipidów; średnio 8,0% lipidów w tkance mięśniowej). W przypadku śledzi poławianych w strefie wyłączności ekonomicznej byłej Niemieckiej Republiki Demokratycznej (NRD) na przestrzeni lat 1971-1989 pozostałości DDTs w największym stężeniu wykrywano w 1971 r. (średnio od 1000 do 2900 ng/g m.m.), ale brak jest danych dla okresu sprzed 1971 r. [14]. Można przypuszczać, że w odniesieniu do Morza Bałtyckiego w następstwie stosowania DDT w zabiegach agrotechnicznych w określonym kraju nadbałtyckim to gros rozsiania tego insektycydu miało miejsce przede wszystkim bezpośrednio w części morza przylegającej do danego kraju. Zatem, rocznymi wskaźnikami zużycia DDT w poszczególnych krajach nadbałtyckich można, w niedługim przedziale czasowym, w części tłumaczyć obserwowane w okresie

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

intensywnego stosowania DDT różnice w stopniu skażenia ryb DDTs pomiędzy niektórymi rejonami Morza Bałtyckiego.

Związki z grupy DDTs nie należą do tych „najlepiej” lotnych spośród pestycydów chloroorganicznych. W porównaniu z DDT i jego metabolitami związkami znacznie lepiej lotnymi i szerzej ujmując bardziej ruchliwymi (mobilnymi) w środowisku są na przykład izomer γ heksachlorocykloheksanu (γ -HCH), α -HCH czy heksachlorobenzen (HCBz) – co jest przede wszystkim zdeterminowane właściwościami termodynamicznymi i fizykochemicznymi tych substancji. Zatem, kiedy stałe zaniku (degradacji) określonego pestycydu chloroorganicznego są dostatecznie duże (półokres życia; $t_{1/2}$; > kilku lat) to, przy wielu punktowych źródłach wprowadzania do środowiska, obraz przestrzennego rozsiania i skażenia ulega rozmyciu – wpływ i interferencje z innymi, przestrzennie mniej lub bardziej odległych miejsc stosowania.

Zużycie DDT w Polsce w latach 1947–1974 wyniosło 48152 tony, a kulminacja rozsiania przypadła na lata 1959–1970. Dla przykładu w 1959 r. zużyto 2543 tony DDT, w 1970 zużyto 2646 ton, a najwięcej w 1964 roku, tj. 3881 ton [3]. W byłej NRD kulminacja zużycia DDT miała miejsce w latach 1968–1969; zużyto, odpowiednio, 7500 i 6400 ton (brak danych dla okresu sprzed 1968 r.) [13]. Przykład okresowego powrotu do DDT dotyczy byłej NRD i jest znamienny. Po 7-letnim okresie stosowania DDT w minimalnych dawkach niespodziewanie w latach 1983–1984 w walce z brudnicą mniszką potajemnie zużyto tamże, odpowiednio, 100 i 500 ton DDT [13]. Już jesienią 1983 r. badając płastugi, śledzie i dorsze złowione w strefie wybrzeża Polski we wrześniu 1983 r. wykazano okresowe powiększenie się stężenia DDTs u tych ryb, większy udział (%) *p,p'*-DDT oraz nie obserwowane wcześniej przypadki występowania dużych stężeń *o,p'*-DDT [5–10, 17]. Okresowe powiększenie się stężenia pozostałości DDTs w śledziach bałtyckich w 1983 i 1984 r. odnotowano także w badaniach Skandynawów [2].

W byłym ZSRR w 1960, 1965 i 1968 r. wyprodukowano odpowiednio: 23700, 15000 i 25000 ton DDT, a w Republice Federalnej Niemiec w 1965 r. 30000 ton [13]. Przypadków potajemnego stosowania DDT, po oficjalnych deklaracjach o wycofaniu tego insektycydu z listy pestycydów dozwolonych do stosowania w zabiegach agrotechnicznych, było w krajach nadbałtyckich więcej. W byłym ZSRR w latach 1950–1970 rokrocznie używano ponad 20000 ton DDT, a w latach 1969–1970 zadeklarowano usunięcie tej substancji z listy zarejestrowanych pestycydów po 1970 r.. Faktycznie jednak produkcji i stosowania DDT nie wstrzymano, a jeszcze w 1986 r. zużyto nie mniej niż 10000 ton tego preparatu [12]. W Uzbekistanie, na zasadzie wyjątku, zużyto 70000 ton DDT w latach 1970–1983, a stosowano tę substancję do 1987 r. Ładunek DDT wprowadzony do gleb rolniczych w byłym ZSRR oszacowano na 85 kg na hektar [12].

Badając śledzie i okonie złowione w części południowej i północnej Bałtyku w latach 1991–1992 wykazano, że spośród takich pozostałości jak DDTs, HCBz, HCHs, CHLs (chlordan), dieldryna i PCBs (polichlorowane bifenyle) ryby w Zatoce Gdańskiej zawierały większe stężenia DDTs niż okazy z rejonu Zatoki Botnickiej (ryc. 1) – co przede wszystkim można tłumaczyć minioną historią intensywnego stosowania DDT w Polsce, a po części także i w krajach ościennych.

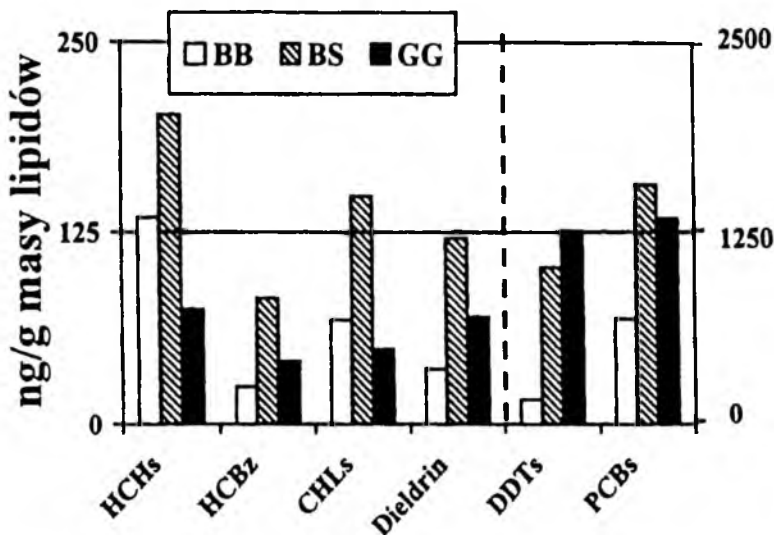
Badania miały na celu określenie aktualnego stopnia skażenia DDTs jadalnych gatunków ryb poławianych w Zatoce Gdańskiej.

MATERIAŁ I METODYKA

Ryby (Tabela I) do badań złowiono w sieci stawne lub żaki w Zatoce Gdańskiej pod Gdańskiem, Gdynią i Mikoszewem w 1992 r. Tok postępowania analitycznego przedstawiono w innych pracach [11, 18]. Poza wzorcami wewnętrznymi znakowanymi izotopowo ($^{13}\text{C}_{12}$) w identyfikacji i obliczeniach ilościowych stosowano także naturalne ($^{12}\text{C}_{12}$) wzorce *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE i *p,p'*-DDMU.

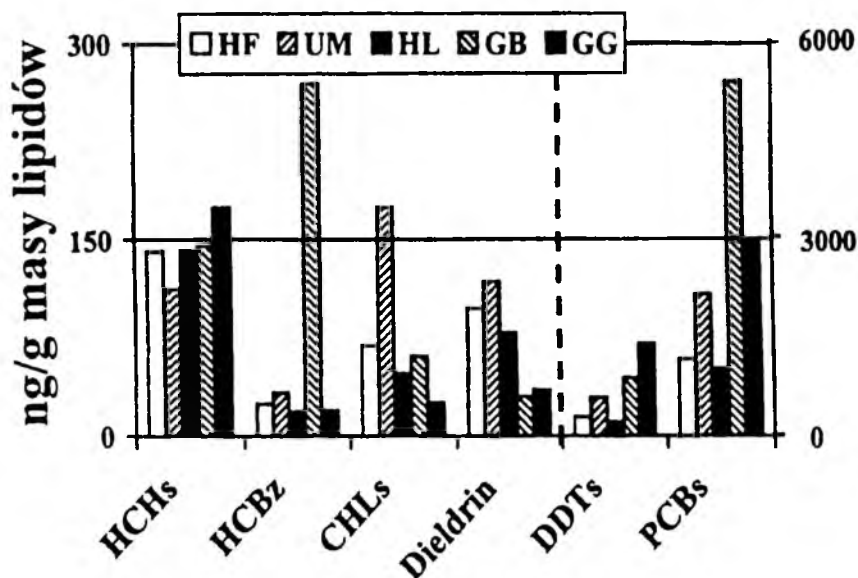
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń DDTs w zbadanych rybach zestawiono w Tabeli I. Po raz pierwszy dane dotyczące pozostałości DDT i jego metabolitów w rybach z polskich wód terytorialnych obejmują także takie substancje jak *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDE i *p,p'*-DDMU. Dominującymi składnikami DDTs w rybach w Zatoce Gdańskiej są *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD i *p,p'*-DDT. Wymienione trzy związki w > 80- > 95% składały się na stężenie DDTs w zbadanych rybach (Tabela I). *o,p'*-DDT jest substancją silnie estrogeną. W zbadanych rybach wkład *o,p'*-DDT do pozostałości DDTs mieścił się w granicy od 0,4 do 2,5%.



Ryc. 1. Przestrzenne zróżnicowanie stężeń pestycydów chloroorganicznych i PCBs w śledziach z Zatoki Botnickiej (BB), Morza Botnickiego (BS) i Zatoki Gdańskiej (GG) [18].
Spatial variations of organochlorine pesticides and PCBs in herring from the Bothnian Bay (BB), Bothnian Sea (BS) and Gulf of Gdańsk (GG).

W śledziach z Zatoki Gdańskiej w 1981, 1983 i 1986 r. oraz w śledziach z Zalewu Wiślanego w 1985 r. stężenie DDTs wyniosło, odpowiednio, 46 ± 5 (15–71) – 210 ± 29 (80–410), 260 ± 29 (64–770), 200 ± 70 i 380 (330–450) ng/g masy mokrej [4, 7, 9]. Jak



Ryc. 2. Przestrzenne zróżnicowanie stężeń pestycydów chloroorganicznych i PCBs w okoniach z Zatoki Botnickiej (BB; stacje UM, HL i GB), Morza Botnickiego (BS) i Zatoki Gdańskiej (GG) [18].

Spatial variations of organochlorine pesticides and PCBs in perch from the Bothnian Bay (BB; stations UM, HL and GB), Bothnian Sea (BS) and Gulf of Gdansk (GG).

już wspomniano w 1983 i 1984 r. opylano preparatem DDT lasy w byłej NRD. Poza NRD silna inwazja owada brudnicy mniszki w lasach iglastych miała miejsce także w Polsce na początku lat 80-tych. Jest prawdopodobne, że także w Polsce w celu zwalczania brudnicy skorzystano z nagromadzonych zapasów preparatu DDT. Wyniki uzyskane w tych badaniach wskazują, że w 1992 r. obraz skażenia DDT śledzi tylko niewiele się różnił od tego w latach 1981–1985.

Średnia stężenia DDTs (p,p' -DDT, p,p' -DDD i p,p' -DDE) w śledziach złowionych w części południowej Bałtyku koło miasta Kalmar (stanowisko Utlängen) w 1992 r. wyniosła 1000 ng/g masy lipidów [2], tj. praktycznie tyle samo ile w Zatoce Gdańskiej w badaniach własnych (Tabela II). Jak już wspomniano (ryc. 1), w porównaniu z Zatoką Gdańską rejonem Bałtyku znacznie mniej skażonym DDTs jest Zatoka Botnicka. Z kolei obecność pozostałości DDTs w 1992 r. praktycznie w takim samym stężeniu w śledziach w Zatoce Gdańskiej oraz w rejonie Utlängen na przeciwległym skraju tzw. Bałtyku właściwego, wydaje się potwierdzać hipotezę, że akwen ten (pomiędzy wyspami Bornholm i Gotlandia na zachodzie i wschodzie, a Polską i Szwecją na południu i północy) jest częścią Bałtyku najsilniej skażoną DDTs. Trudno jest wskazać co jest współcześnie głównym źródłem pozostałości DDTs w rybach w części południowej Morza Bałtyckiego – depozyt w osadach, nanoszenie i deponowanie drogą atmosferyczną czy nanoszenie wraz z zawieszoną materią organiczną w wodach spływających rzek.

Tabela I. Stężenia pozostałości DDTs w rybach w Zatoce Gdańskiej w 1992 r. (ng/g masy mokrej)
Residue concentrations of DDTs in fish in the Gulf of Gdansk in 1992 (ng/g wet weight)

Gatunek	n	Długość (cm)	Lipidy (%)	<i>p,p'</i> -DDT	<i>o,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDD	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDMU	DDTs
Śledź	1 (3)*	16–21	9,7	11	0,6	43	2,0	53	NS	4,0	110
Dorsz	1 (3)	18–20	3,4	5,5	NS	22	0,22	35	0,06	3,0	70
Stornia	3 (15)	15–20	4,6	3,7±0,5 (2,7–4,3)	0,9±0,1 (0,80–0,95)	29±4 (24–36)	3,3±1,1 (2,2–5,7)	31±2 (28–33)	0,50±0,20 (0,30–0,80)	3,0±0,8 (2,1–4,7)	72±4 (66–80)
Minog	2 (6)	16–26	15,0	16 (4,8–27)	1,8 (0,70–2,8)	57 (17–96)	2,2 (0,90–3,6)	100 (40–170)	0,25 (0,10–0,40)	6,0 (1,1–11)	190 (60–310)
Okoń	2 (16)	10–17	5,6	5,7 (4,9–6,5)	0,80 (0,70–0,90)	24 (23–24)	2,4 (2,1–2,7)	43 (42–44)	0,30 (0,20–0,40)	2,9 (2,7–3,0)	80 (80–80)
Sandacz	1 (3)	15–20	4,4	7,8	1,2	33	2,3	32	0,4	5,7	82
Babka bycza	1 (6)	16–26	4,8	1,2	0,3	11	1,2	27	0,2	1,2	40
Węgo- rzyca	1 (3)	23–27	3,0	5,5	0,5	19	1,2	110	0,7	3,1	140
Dobijak	1 (20)	12–16	5,7	4,1	0,8	8,0	3,4	14	0,3	1,5	32
Tobiasz	1 (20)	12–15	5,5	1,9	0,7	7,3	2,0	15	0,2	0,8	28

Objaśnienia: NS, nie stwierdzono

Tabela II. Stężenia DDTs* w śledziach w części południowej Morza Bałtyckiego
Concentrations of DDTs in herring in the southern part of the Baltic Sea

Rok	n	DDT's		Pozycja piśmiennictwa
		ng/g m.m.	ng/g m.l.	
1980-81	23 (339)**	320 (150-560)	2500	1
1981	2 (30)	320 (280-370)	5900	6
1981	13	360 (87-870)	2900	6
1981	295	120 (1-410)	1300	4
1983	187	250 (59-1100)	3500	7
1985	4 (40)	380 (330-450)	6000	7
1986	3 (47)	200	5800	9
1987	1 (60)	190	4300	15
1992	20-25	100***	1000	2
1992	1 (3)	110	1100	Badania własne

* wzięto lub obliczono, odpowiednio, na podstawie danych z cytowanego piśmiennictwa

** liczba próbek i liczba ryb (w nawiasie)

*** przyjmując, że zawartość lipidów wyniosła 10%

Stężenie DDTs w śledziach z Zatoki Gdańskiej w 1992 r. było około trzykrotnie mniejsze w porównaniu z wielkościami wykazanymi dla ryb w części południowej Bałtyku w latach 1979-1983 (Tabela II).

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

DDT AND ITS METABOLITES IN FISH IN THE GULF OF GDAŃSK

Summary

The residues of DDT and its metabolites (DDTs; *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE i *p,p'*-DDMU) has been determined in ten species of edible fish caught in the Gulf of Gdańsk in 1992. The method of measurement was capillary gas chromatography and low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS) after a nondestructive extraction and clean-up step with a further fractionation of the extract on Florisil column. All fish examined contained detectable residues of DDTs, and the concentrations ranged from 28 to 310 ng/g wet weight. *o,p'*-DDT accounted from 0,4 to 2,5% to DDTs content. The residue concentration of DDTs in herring (110 ng/g wet weight and 1100 ng/g lipid weight) in 1992 was threefold lower than in the years 1979-1983 and fourteen fold lower than in 1969-1973.

PIŚMIENICTWO

1. Andersson Ö., Linder C-E., Vaz R.: Levels of organochlorine pesticides, PCBs and certain other organohalogen compounds in fishery products in Sweden, 1976-1982. Var Föda 1984, 36, supl. 1.
2. Bignert A., Olsson M., Persson W., Jensen S., Zakrisson S., Litzén K., Eriksson U., Häggberg L., Alsberg T.: Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation

to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environ. Pollut.* 1998, 99, 177.

3. *Dąbrowski J., Siłowiecki A., Heinisch E., Wenzel-Klein S.*: Anwendung chlororganischer Pestizide in Polen und hieraus entstehende ökologisch-chemische und ökotoxikologische Folgen. *W Schadstoffatlas Osteuropa. Ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Ost-Mitteuropa. E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein (red.).* Ecomed, Landsberg am Lech, 1994, 19.
4. *Falandysz J.*: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in herring from the southern Baltic, 1981. *Zeitschr. Lebensm. Unters. Forsch.* 1984, 179, 20.
5. *Falandysz J.*: Pozostałości pestycydów polichlorowych i polichlorowanych dwufenyli w rybach z południowego Bałtyku, 1981. *Roczn. PZH* 1984, 35, 417.
6. *Falandysz J.*: Związki polichlorowe i metale w tkance mięśniowej niektórych gatunków ryb bałtyckich, 1981–1983. *Roczn. PZH* 1985, 36, 447.
7. *Falandysz J.*: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in herring from the southern Baltic, 1983. *Zeitschr. Lebensm. Unters. Forsch.* 1986, 182, 131.
8. *Falandysz J.*: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in flatfish from the southern Baltic, 1983. *Zeitschr. Lebensm. Unters. Forsch.* 1985, 181, 370.
9. *Falandysz J.*: Związki polichlorowe w mięśniach i wątrobie ryb bałtyckich, 1985–86. *Medycyna Wet.* 1988, 44, 525.
10. *Falandysz J.*: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sprats from the southern Baltic, 1983. *Zeitschr. Lebens. Unters. Forsch.* 1985, 181, 482.
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, 131.
12. *Fedorov LA.*: Experience of usage DDT in Soviet Union after its „ban”. *Organohalogen Compd.* 1997, 32, 41.
13. *Heinisch E., Wenzel-Klein S.*: Produktion und Anwendung von Chlorkohlenwasserstoff-Pestiziden in der ehemaligen DDR, *W Schadstoffatlas Osteuropa. Ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Ost-Mitteuropa. E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein (red.).* Ecomed, Landsberg am Lech, 1994, 4.
14. *Heinisch E., Wenzel-Klein S., Hartman P., Schaffer P.*: Chloroorganische Pestizide und PCB in Ostsee-fischen. *W Schadstoffatlas Osteuropa. Ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Ost-Mitteuropa. E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein (red.).* Ecomed, Landsberg am Lech, 1994, 228.
15. *Jansson B., Andersson R., Asplund L., Litzén K., Nylund K., Sellström U., Uvemo U.-B., Wahlberg C., Wideqvist U., Odsjo T., Olsson M.*: Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. *Environ. Toxicol. Chem.* 1993, 12, 1163.
16. *Jensen S., Johnels AG, Olsson M, Otterlind G.*: DDT and PCB in marine animals from the Swedish waters. *Nature* 1969, 224, 247.
17. *Kannan K., Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R.*: Temporal trends of organochlorine concentrations in cod-liver oil from the southern Baltic proper, 1971–1989. *Mar. Pollut. Bull.* 1992, 24, 358.
18. *Strandberg B., Strandberg L., van 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 the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.* 1998, 215, 69.