

JERZY FALANDYSZ¹, HIDEKI ICHIHASHI², TADEUSZ MIZERA³, SHIN-ICHI YAMASAKI⁴

SKŁAD MINERALNY WYBRANYCH TKANEK I NARZĄDÓW BIELIKA

MINERAL COMPOSITION OF SELECTED TISSUES AND ORGANS OF WHITE-TAILED SEA EAGLE

¹ Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii,
Uniwersytet Gdański,

80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18,

Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

² The Institute of Cetacean Research,

Toyomi 4-18, Chuo-ku, Tokyo 104-0055, Japonia

³ Katedra Zoologii, Akademia Rolnicza,

60-625 Poznań, al. Wojska Polskiego 71c,

Kierownik: prof. dr hab. A. Bereszyński

⁴ Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai, Japonia

Spośród 42 pierwiastków: K, S, P, Mg, Na, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Ag, Cd, In, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hg, Tl, Pb, Bi, Th i U, których stężenie oznaczano w mięśniach piersiowych, wątrobie i nerkach 12 bielików padłych w Polsce w latach 1991-1995 tylko dwa metale wnosily realne ryzyko dla zdrowia i życia tych ptaków. Ostre zatrucie ołowiem wykazano u 2 orłów, a u 4 kolejnych ptaków w względnie dużym stężeniu wykazano nagromadzoną w tkankach i narządach ręc.

Współzależności pomiędzy organizmami żywymi a wielkościami przepływu substancji i czynników szkodliwych w biosferze można w sposób prawidłowy zinterpretować tylko wtedy kiedy stosowne badania analityczne obejmują praktycznie wszystkie pierwiastki, łącznie z oznaczeniem konkretnych toksycznych form chemicznych metali, różne syntetyczne trucizny środowiskowe, a także uwzględniając kryteria specyficzne dla określonych gatunków. Do czynników chemicznych eksterminacji bielików gnieżdżących się nad Morzem Bałtyckim oraz w części śródlądowej Polski są zaliczane syntetyczne związki halogenoorganiczne – trwałe w środowisku, toksyczne i zdolne do biokumulacji, także ołów zawarty w połykanym z pożywieniem śrucie myśliwskim oraz silnie biokumulowana i podlegająca biomagnifikacji w łańcuchu zależności troficznych tych ptaków ręc [4, 5, 7, 8]. W niektórych krajach bieliki giną corocznie także w wyniku

* Praca wykonana w ramach projektów: No 32 (NJ-3) List of Joint Projects of the First Japan-Poland Intergovernmental Consultation on Cooperation in the Field of Science and Technology oraz Komitetu Badań Naukowych nr Z/38/3/98.

spożycia przynęty na wilki, lisy polarne lub ptaki krukowate, którą zatruto np. strychnią, luminalem albo fosforem.

W tej pracy przedstawiono wyniki badań składu mineralnego mięśni piersiowych, wątroby i nerek orłów bielików padłych ostatnio z różnych przyczyn w Polsce.

MATERIAŁ I METODYKA

Materiał badany obejmował mięśnie piersiowe, wątrobę i nerki 10–12 bielików padłych w części zachodniej i północno-zachodniej kraju w latach 1991–1995. Wysuszone i sproszkowane próbki o masie od ~100 do ~200 mg naważano bezpośrednio do naczyń teflonowych i roztworzano z 5 ml roztworu stężonego kwasu azotowego (Kanto Chemical Co., Inc, EL grade 1.38). Naczynie teflonowe zamykano i umieszczano w kuchence mikrofalowej w celu rozтворzenia próbek. Po rozтворzeniu otrzymany mineralizat rozcieńczano wodą dwukrotnie destylowaną do objętości 50 ml (50,6 g wagowo). Siedem pierwiastków (K, S, P, Na, Mg, Ca i Fe), które występują w mięśniach piersiowych, wątrobie i nerkach bielików we względnie dużym stężeniu, oznaczono techniką emisyjnej spektroskopii atomowej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES; Maxim-III, Applied Research Laboratories, Szwajcaria).

Pozostałe 35 pierwiastków (tab. I) oznaczono techniką podwójnie zogniskowanej, wysokorozdzielczej spektrometrii mas z indukcyjnie sprzężoną plazmą (HR-ICP-MS; PlasmaTrace, VG Elemental, Wielka Brytania) z nebulizerem ultradźwiękowym (USN, Applied Research Laboratories, Szwajcaria). W celu oznaczenia wymienionych 35 pierwiastków mineralizat rozcieńczano dziesięciokrotnie wodą podwójnie destylowaną, a jako wzorzec wewnętrzny dodawano roztwór indu (100 pg In/ml). Analizę prowadzono w superczystym środowisku (laboratorium klasa 100, czysta kabina klasa 1000). Wszystkie naczynia i pojemniki laboratoryjne przetrzymywano w 1% roztworze kwasu azotowego przez okres ponad 1 miesiąca, a przed użyciem dokładnie płukano w wodzie podwójnie destylowanej. Warunki pracy aparatów ICP-AES i HR-ICP-MS dokładnie przedstawiono w innej pracy [3]. Rzetelność metody sprawdzano analizując szereg biologicznych materiałów odniesienia: liście jabłoni (1515) OK, liście brzoskwini (1547), liście cytryny (1572); liście pomidora (1573); igły sosny (1575), trawę ryżową (281); mąkę ryżową – niepolerowaną o małej zawartości kadmu (10a) i mąkę ryżową – niepolerowaną o dużej zawartości kadmu (10b), a także inne matryce o certyfikowanej zawartości pierwiastków [9–11].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań składu mineralnego mięśni piersiowych, wątroby i nerek bielików zestawiono w tab. I. Potas, siarka, fosfor, sód, magnez, wapń i żelazo są typowymi makroskładnikami, a we frakcji mineralnej tkanek i narządów zbadanych bielików pierwiastki te występowały w największym stężeniu. Pozostałe z oznaczanych pierwiastków wykrywano w znacznie mniejszym stężeniu, tj. < 400 µg/g masy suchej. Stężenia cynku, manganu, miedzi, niklu i chromu wykazane w tkankach zbadanych bielików zasadniczo nie odbiegają od wielkości zanotowanych u kilku okazów padłych w pierwszej połowie lat 1980-tych [1, 2, 4, 6], a w przypadku pozostałych pierwiastków brak jest jakichkolwiek danych w dostępnym piśmiennictwie naukowym.

Spośród typowych metali toksycznych w tkankach i narządach dwóch okazów orła bielika w dużym stężeniu wykryto ołów, a u czterech innych także rtęć (tab. I). Berylu, baru, selenu i antymonu nie oznaczano, a zanotowane stężenia arsenu, srebra i kadmu w mięśniach piersiowych, wątrobie i nerkach wszystkich zbadanych orłów można określić jako małe. Dwa bieliki, które padły w wyniku ostrego zatrucia ołowiem na terenie woj. gorzowskiego zimą 1986/1987, zawierały ten metal w mięśniach piersiowych,

Tabela I. Pierwiastki w mięśniach piersiowych, wątrobie i nerkach bielików ($\mu\text{g/g}$ masy suchej)
 Elements in breast muscles, liver and kidneys of white-tailed sea eagles ($\mu\text{g/g}$ dry weight)

Pierwiastek	Mięśnie piersiowe	Wątroba	Nerki
K	11000 (6000–17000)	9900 (8000–13000)	8800(7000–15000)
S	10000 (7900–13000)	17000 (14000–21000)	14000 (12000–17000)
P	7300 (4600–11000)	9700 (6600–12000)	9500 (5300–13000)
Na	2600 (1600–4700)	5200 (3100–7900)	5000 (3500–7400)
Mg	850 (610–1200)	640 (330–970)	750 (450–1100)
Ca	470 (120–1400)	720 (230–1300)	880 (300–3600)
Fe	310 (160–1000)	1200 (440–5100)	1200 (210–2900)
Zn	12 (61–220)	170 (93–320)	140 (59–360)
Rb	17 (5,2–33)	17 (9,1–35)	15 (6,7–26)
Cu	9,2 (3,9–16)	13 (5,7–36)	14 (6,6–40)
Ni	2,1 (0,9–6,7)	13 (2,5–24)	6,5 (1,2–16)
Hg	1,8 (0,02–5,6)	5,8 (0,60–21)	52 (1,4–220)
Pb	0,98 (0,05–3,9)	5,0 (0,48–40)	5,8 (0,19–48)
Mn	1,6 (0,6–5,9)	8,5 (1,8–16)	4,6 (2,5–7,2)
Sr	1,1 (0,4–2,9)	0,5 (0,5–0,6)	15 (6,7–26)
As	(0,20 (0,004–1,2)	0,27 (0,071–0,67)	0,079 (0,005–0,17)
Cr	0,15 (0,02–0,80)	0,087 (0,01–0,23)	0,058 (0,01–1,1)
V	0,057 (0,003–0,14)	0,077 (0,001–0,23)	0,35 (0,010–1,1)
Y	0,031 (0,009–0,28)	0,0029 (0,0009–0,0068)	0,0021 (0,0009–0,0047)
Ag	0,01	0,056 (0,002–0,23)	0,037 (0,003–0,13)
Cd	0,020 (0,004–0,051)	0,15 (0,015–0,41)	1,5 (0,029–4,4)
In	0,025 (0,0009–0,0037)	0,0050 (0,0010–0,010)	0,0041 (0,0009–0,0093)
Cs	0,079 (0,004–0,23)	0,057 (0,006–0,21)	0,058 (0,005–0,18)
La	0,071 (0,0009–0,85)	0,014 (0,0020–0,037)	0,0031
Ce	0,082 (0,0009–0,85)	0,023 (0,0040–0,055)	0,0067 (0,0028–0,013)
Pr	0,032 ((0,0009–0,15)	0,0026 (0,0009–0,0046)	0,0010 (0,0009–0,0010)
Nd	0,076 (0,003–0,53)	0,009 (0,002–0,19)	0,003 (0,001–0,004)
Sm	0,011 (0,0009–0,087)	0,0016 (0,0009–0,0029)	0,0010 (0,0009–0,0010)
Eu	0,006 (0,001–0,016)	0,001 (0,001–0,001)	–
Gd	0,016 (0,0009–0,083)	0,0016 (0,0009–0,0029)	0,0013 (0,0009–0,0020)
Tb	0,0055 (0,0010–0,0010)	–	–
Dy	0,014 (0,0010–0,051)	0,0009 (0,0009–0,0010)	0,0010 (0,0009–0,0010)
Ho	0,0037 (0,0009–0,0091)	–	–
Er	0,0069 (0,0009–0,025)	–	–

Tabela I cd.

Pierwiastek	Mięśnie piersiowe	Wątroba	Nerki
Tm	0,0036	-	-
Yb	0,0073 (0,0009-0,020)	-	-
Lu	0,0023 (0,0019-0,0027)	-	-
Tl	0,006 (0,00220,013)	0,009 (0,006-0,016)	0,031 (0,003-0,065)
Bi	0,0020 (0,0009-0,0055)	0,0039 (0,0009-0,0085)	0,0043 (0,0019-0,0086)
Th	0,013 (0,001-0,11)	0,001 (0,001-0,001)	0,001 (0,001-0,003)
U	0,017 (0,001-0,075)	0,002 (0,001-0,001)	0,001 (0,001-0,001)

(-) nie oznaczano

wątrobie i nerkach w stężeniu, odpowiednio: 0,91–1,2, 18–28 i 9,7–13 $\mu\text{g/g}$ masy mokrej [4]. Spośród zbadanych 12 bielików u dwóch okazów stężenie ołowiu w mięśniach piersiowych wyniosło 2,4 i 3,9 $\mu\text{g/g}$ m.s., tj. 0,5 i 0,8 $\mu\text{g/g}$ m.m. Z kolei w wątrobie i nerkach jednego z bielików stężenie ołowiu wyniosło odpowiednio, 40 i 48 $\mu\text{g/g}$ m.s., tj. 8 i 10 $\mu\text{g/g}$ m.m. Wymienione wielkości wskazują, że dwa spośród 12 zbadanych bielików padły w wyniku ostrego zatrucia ołowiem. Źródłem dużych dawek ołowiu dla orłów jest zazwyczaj śrut myśliwski lub jego fragmenty zawarte w postrzelonej lub zabitej przez myśliwych zwierzynie – w Polsce głównie łyskach, łownych ptakach wodnych, które są podstawowym składnikiem pożywienia bielików w tej grupie zwierząt. Padła lub postrzelona zwierzyna, która wymknęła się myśliwym, jest dla bielika łatwym łupem. Dla bielików amerykańskich *Haliaeetus leucocephalus* krytyczne stężenie ołowiu wskazujące na ostre zatrucie tym metalem określono na 10 $\mu\text{g/g}$ m.m. w wątrobie i 5 $\mu\text{g/g}$ m.m. w nerkach [4].

W wątrobie pięciu na osiem zbadanych bielików we względnie dużym stężeniu wykryto rtęć, tj. odpowiednio: 3,5, 4,1, 4,1, 9,6 i 21 $\mu\text{g/g}$ m.s. Z kolei w nerkach siedmiu spośród dziesięciu okazów rtęć wykryto w stężeniu 4,9, 7,3, 22, 23, 48, 190 i 220 $\mu\text{g/g}$ m.s., a w mięśniach piersiowych u trzech spośród siedmiu ptaków było 1,9, 3,3 i 5,6 μg Hg/g m.s. Przytoczone wielkości stężenia rtęci w tkankach i narządach bielików są mniejsze aniżeli wykrywano u padłych orłów w Szwecji czy Niemczech w okresie stosowania w rolnictwie alkilortęciowych zapraw nasiennych [7]. Bieliki znad Morza Bałtyckiego, które dożyły sędziwego wieku (> 10–20 lat), mogą nagromadzać rtęć w ciele do dużych stężeń gdyż ich pokarmem są najczęściej względnie skażone tym metalem ptaki morskie, a także relatywnie znacznie mniej skażone rtęcią ryby bałtyckie. Bieliki gnieżdżące się na śródlądziu kraju są znacznie mniej skażone rtęcią niż okazy gnieżdżące się nad morzem [4].

J. Falandysz, H. Ichihashi, T. Mizera, S. Yamasaki

MINERAL COMPOSITION OF SELECTED TISSUES AND ORGANS OF
WHITE-TAILED SEA EAGLE

Summary

The analysis of the concentrations of K, S, P, Mg, Na, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Ag, Cd, In, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hg, Tl, Pb, Bi, Th and U in tissues and organs of white-tailed sea eagle collected dead in Poland has revealed that the metal of risk is lead, and to a somewhat degree also mercury. An intoxication of white-tailed sea eagles with lead is due to ingestion of lead pellets from the waterfowl injured or killed by the hunters, which than become recaptured by the birds. In the case of mercury a source of elevated concentrations of that element in tissues and organs of some white-tailed sea eagles examined is their food (waterfowl and fish) originating from a coast of the Baltic Sea and the Firth of Szczecin.

PIŚMIENICTWO

1. Falandysz J.: Metals and organochlorines in adult and immature males of white-tailed eagle. Environ. Conserv. 1986, 13, 69.
2. Falandysz J.: Metals and organochlorines in a female white-tailed eagle from Uznam Island, southwestern Baltic Sea. Environ. Conserv. 1984, 11, 262
3. Falandysz J., Ichihashi H., Piszczek M., Yamasaki S.: Pierwiastki w poroście pustułka pęcherzykowata *Hypogymnia physodes* porastającym różne forofity. Bromat. Chem. Toksykol. 1998.
4. Falandysz J., Jakuczun B., Mizera T.: Metals and organochlorines in four female white-tailed eagles. Mar. Pollut. Bull. 1988, 19, 521.
5. Falandysz J., Mizera T.: Trace element concentrations in feathers of white-tailed sea eagles *Haliaeetus albicilla* collected recently in Poland. w Raptor Conservation Today. B.-U. Meyburg, R.D. Chancellor (red.). WWGBP/The Pica Press, Berlin-Paris-London, 1994, 717.
6. Falandysz J., Szefer P.: Metals and organochlorines in a specimen of white-tailed eagle. Environ. Conserv. 1983, 10, 256.
7. Falandysz J., Włodarczyk J., Ichihashi H., Mizera T.: Stężenie rtęci ogółem w wybranych tkankach i narządach bielików *Haliaeetus albicilla* gnieźdzących się w Polsce. Bromat. Chem. Toksykol. 1997, 30, 267.
8. Oehme G.: Zur Quecksilberückstandsbelastung tot aufgefunder Seeadler, *Haliaeetus albicilla*, in den Jahren 1967–1978. Hercynia N.F. Leipzig. 1991, 4, 353.
9. Shimamura T., Iwashita M., Takaku Y., Akabane I., Tsumura A., Yamasaki S.: Determination of the trace elements in a Mizuho ice core sample by a combination of conventional and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. Proc. NIPR Symposium on Polar Meteorology and Glaciology 1995, 9, 33.
10. Yamasaki S., Tsumura A., Cai D.: Microwave dissolution and ICP-MS for the determination of trace and ultra-trace elements in plant tissue. W: Applications of plasma source mass spectrometry. G. Holland, A. M. Eaton (red.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, 110.
11. Yoshida T., Yamasaki S., Tsumura A.: Determination of trace and ultra-trace elements in 32 international geostandards by ICP-MS. Jour. Min. Pet. Econ. Geol. 1992, 87, 107.

Otrzymano: 1998.12.18