

JERZY FALANDYSZ¹, LIDIA STRANDBERG¹, TADEUSZ MIZERA², ELŻBIETA KALISIŃSKA³

SKAŻENIE BIELIKÓW ZWIĄZKAMI CHLOROORGANICZNYMI W POLSCE*

THE CONTAMINATION OF WHITE-TAILED SEA EAGLES WITH ORGANOCHLORINES IN POLAND

- 1) Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii,
Uniwersytet Gdański,
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18,
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz
- 2) Katedra Zoologii, Akademia Rolnicza,
60-625 Poznań, al. Wojska Polskiego 71c
Kierownik: prof. dr hab. A. Bereszyński
- 3) Katedra Zoologii, Akademia Rolnicza,
71-466 Szczecin, ul. Doktora Judyma 20
Kierownik: dr hab. E. Kalisińska

Przedstawiono wyniki oznaczeń stężenia pozostałości trwałych, lipofilnych i toksycznych związków chloroorganicznych (PCBs, DDTs, HCHs, HCBz, PCBz, CHLs, aldryna, dieldryna, endryna, izodryna, endosulfan 1 i 2, mireks, TCPM-H i TCPM-OH) w tkance mięśniowej bielików padłych na terenie Polski w latach 1991-1996 oraz w obumarłym jaju bielika z 1995 r.

W Polsce tak jak i w innych krajach nadbałtyckich w latach 1950-1970 miał miejsce mały sukces gniazdowy, a jednocześnie zmniejszenie się liczebności populacji bielików gnieźdzących się w rejonie wybrzeża Bałtyku. W kraju stopniowe powiększanie się liczebności bielików odnotowano na przełomie lat 1970/1980. U progu lat 90-tych szacunkowa liczba par wyniosła 210-240, a w roku 1998 doliczono się niemal 500 par bielików [13, 14]. Pomimo dobrego sukcesu gniazdowego i powiększania się populacji bielików w kraju w ostatnich latach, to spośród par gnieźdzących się nad Zalewem Szczecińskim szereg już od wielu lat nie ma sukcesu gniazdowego. W Szwecji i Norwegii u kilku „starych” par bielików gnieźdzących się nad Bałtykiem i Morzem Północnym także już od wielu lat nie odnotowano sukcesu gniazdowego [11, 12, 16]. Obserwowane zaburzenia w reprodukcji i okresowe zmniejszenie się liczebności bielików w rejonie wybrzeży Bałtyku i Morza Północnego m. in. wytłumaczono skażeniem środowiska DDT i jego metabolitami (*p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE i *p,p'*-DDMU; DDTs), polichlorowanymi bifenylami (PCBs), a po

*Badania sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu DS.

części także innymi ksenobiotykami halogenoorganicznymi wprowadzonymi przez człowieka do środowiska naturalnego.

W tej pracy przedstawiono wyniki badań stopnia skażenia pozostałościami ksenobiotyków chloroorganicznych bielików, które padły w części północno-zachodniej i zachodniej Polski w latach 1991–1996 oraz w niewyklutym jaju bielika.

MATERIAŁ I METODYKA

Tusze bielików otrzymane do badania pochodziły z wyspy Wolin i jej okolic, Puszczy Wkrzańskiej oraz woj. piłskiego, zielonogórskiego i wrocławskiego (tab. I). Matrycę wyselekcjonowaną do analizy były mięśnie piersiowe. Zakres oznaczeń obejmował takie syntetyczne związki chloroorganiczne jak: DDTs (*p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE i *p,p'*-DDMU); PCBs; izomer α , β i γ heksachlorocykloheksanu (HCH; HCHs); HCBz (heksachlorobenzen); PCBz (pentachlorobenzen); związki z grupy chlordanu (CHLs; *cis*-i *trans*-chlordan, *cis*-i *trans*-nonachlor, oksychlordan, heptachlor, epoksyd heptachloru, MC-5, MC-6 i U82); dieldryna; aldryna; endryna; izodryna; endosulfan 1; endosulfan 2; mireks; *tris*(4-chlorofenyl)metan (TCPM-H) i *tris*(4-chlorofenyl)metanol (TCPM-OH).

Sposób przygotowania próbek łącznie z opisem metody ekstrakcji, oczyszczania i frakcjonowania wyciągu, rozdziału oznaczanych związków w kolumnie kapilarnej chromatografu gazowego (HRGC) oraz ich detekcji, identyfikacji i interpretacji ilościowej chromatogramu z zastosowaniem niskorozdzielczej spektrometrii mas (LRMS) przedstawiono w innych pracach [3, 7, 17, 18]. Informacje o składzie i stężeniu polichlorowanych naftalenów (PCNs), dioksyn (PCDDs), furanów (PCDFs) i CHLs w tkankach i narządach kilku bielików spośród okazów omawianych w tej pracy przedstawiono w innych opracowaniach [3, 7, 17].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W mięśniach piersiowych bielików oraz w jaju wykryto większość spośród oznaczanych związków. W żadnej z próbek nie wykazano pozostałości aldryny, endryny, izodryny, endosulfanu 1 i endosulfanu 2 (tab. I). Związkami dominującymi w ciele bielików były PCBs i DDTs. Bieliki żerujące w rejonie wybrzeża Bałtyku i Zalewu Szczecińskiego w porównaniu z okazami ze śródlądowych terenów lęgowych cechuje względnie większe skażenie PCBs niż DDTs. Wymieniona różnica wynika z większego skażenia PCBs niż DDTs środowiska Bałtyku w latach 1980–1990 z jednej strony, a dominacji DDTs w słodkowodnych łańcuchach zależności troficznych w Polsce z drugiej. Duża różnica w wielkości ilorazu PCBs/DDTs pomiędzy bielikami gnieźdzącymi się nad Bałtykiem i Zalewem Szczecińskim (PCBs/DDTs od 1,0 do 7,5), a tymi z głębi łądu (PCBs/DDTs < 1,0), pozwala na rozróżnienie obu populacji z wykorzystaniem tych dwu substancji jako znaczników chemicznych. W zależności od surowości zimy większość lub praktycznie wszystkie polskie bieliki zimują w rejonie ujścia Odry, Warty oraz Wisły. Zatem, okresowy pobyt nad morzem bielików pochodzących ze śródlądowych miejsc gniazdowania w kraju może nieco zmieniać wielkość ilorazu ze stężeń PCBs/DDTs w ciele tych ptaków.

HCHs, HCBz, PCBz, CHLs, dieldryna, mireks, TCPM-H i TCPM-OH są obecne w ciele bielików w Polsce w znacznie mniejszym stężeniu niż PCBs czy DDTs. Badając bieliki w tej pracy po raz pierwszy wykazano skażenie matrycy środowiskowej z obszaru Polski pozostałościami mireksu. Polichlorowane bifenyle i DDTs w bardzo dużym stężeniu wykazano w mięśniach piersiowych kilku spośród zbadanych bielików oraz w jedynym zbadanym niewyklutym jaju (tab. I). W tabeli II zestawiono dostępne dane

Tabela I. Ksenobiotyki chloroorganiczne w mięśniach piersiowych bielików ($\mu\text{g/g}$ masy lipidów)
Organochlorines in breast muscles of white-tailed sea eagle ($\mu\text{g/g}$ lipid weight)

Miejsce*	Wolin	Wolin	Wolin	Wolin	Wolin	Wolin	Wolin	PW	WSz	WSz	WP	WZ	WW
Rok	1992	1993	1993	1993	1994	1995	1995	1991	1994	1993	1992	1991	1991
Płeć	Samiec	Samiec	Samiec	Samica	Samiec	Samiec	jajo	Samiec	Samiec	Samica	Samiec	Samiec	Samiec
Wiek	Dorosły	Dorosły	Dorosły	Dorośla	Dorosły	Dorosły		Dorosły	Dorosły	Młodo- ciana	Młodo- ciany	Młodo- ciany	Dorosły
Związki**													
PCBs	2600	120	14	100	2300	230	390	2600	920	9,5	0,97	19	45
DDTs	2000	63	38	88	490	200	270	4700	480	4,8	3,1	52	360
HCHs	NA	0,018	0,017	0,016	0,11	0,035	0,012	NA	0,056	0,047	0,05	0,071	0,050
HCBz	0,74	0,36	0,017	0,13	5,3	0,77	0,51	9,2	1,2	0,52	0,028	1,4	0,16
PCBz	NA	0,14	0,028	0,066	0,75	0,30	0,22	NA	0,35	0,20	NS	0,088	NA
CHLs	2,3	0,22	0,11	0,79	33	1,1	1,6	5,8	5,5	0,061	0,014	0,21	0,40
Dieldryna	1,1	0,070	0,084	0,67	19	0,20	0,31	3,0	2,0	0,051	0,021	0,29	0,25
Mireks	1,2	0,042	0,012	0,14	0,88	0,058	0,13	2,6	0,52	0,0017	NS	0,020	0,11
TCPM-H	12	0,45	0,024	0,92	19	0,59	1,2	33	1,9	0,013	0,0094	0,078	0,53
TCPM-OH	4,2	NA	0,043	0,56	54	0,67	1,3	27	NA	NA	0,014	0,19	0,56
Lipidy (%)	14,9	16,8	12,2	5,7	1,2	8,4	6,6	1,5	6,8	6,0	4,0	0,87	5,6

Objaśnienia:

* Wolin, wyspa Wolin i jej okolice; PW, Puszcza Wkrzańska; WSz, woj. szczecińskie; WP, woj. pilskie; WZ, woj. zielonogórskie; WW, woj. wrocławskie.

** Aldryna, endryna, izodryna, endosulfan 1 i 2 – nie stwierdzono

Tabela II. Stężenia pozostałości DDTs i PCBs w mięśniach piersiowych pojedynczych okazów bielików z rejonu Zatoki Pomorskiej i Zalewu Szczecińskiego padłych w latach 1981–1995 oraz w jajach bielika

Residue concentrations of DDTs and PCBs in breast muscles of the single specimens of white-tailed sea eagles from the area of the Pomeranian Bay and Firth of Szczecin found dead in 1981–1995 and in eggs of white-tailed sea eagles

Rok	Lipidy (%)	DDTs μg/g m.m.	DDTs μg/g m.l.	PCBs μg/g m.m.	PCBs μg/g m.l.
Mięśnie piersiowe					
1981	1,2	16	1300	120	9800
1982	0,90	140	15000	340	38000
1984	7,9	80	1000	79	1000
1986	1,8	110	6400	170	9500
1987	2,1	250	12000	490	23000
1989	NA	NA	NA	68	NA
1990	NA	NA	NA	17	NA
1991	1,5	71	4700	39	2600
1992	14,9	300	2000	390	2600
1993	16,8	11	63	20	120
1993	12,2	4,7	38	1,8	14
1993	5,7	5,1	88	5,9	100
1994	1,2	5,8	490	27	2300
1995	8,4	17	200	20	230
Jaja					
1984	NA	35	NA	39	NA
1996	6,6	18	270	25	390

NA – nie analizowano

o skażeniu pozostałościami PCBs i DDTs bielików oraz jaj bielika pochodzących znad Zatoki Pomorskiej i Zalewu Szczecińskiego z lat 1981–1995 [1, 2, 4–6, 8–10].

Spośród dorosłych bielików znad Zatoki Pomorskiej i Zalewu Szczecińskiego padłych w latach 1981–1995 kilka cechowało bardzo duże skażenie PCBs i DDTs. Nagromadzenie m.in. PCBs i DDTs do dużych stężeń w ciele samic bielika determinuje obecność tych związków w dużym stężeniu w jajach i bezpośrednio prowadzi do obniżenia lub zahamowania reprodukcji (mały sukces gniazdowy lub jego brak) [12, 15, 16]. Stężenia tak PCBs jak i DDTs w tkance mięśniowej niektórych spośród zbadanych bielików (tab. II) były tak duże, że mogły wywołać zatrucie neurotoksyczne w miarę spalania depozytu lipidów ustroju. W przypadku wpływu neurotoksycznego DDTs i PCBs synergizm może wykazywać conajmniej dieldryna, a przypuszczalnie także i inne chloroorganiczne pestycydy cyklodienowe oraz pozostałe trwale związki halogenoorganiczne skażające środowisko. Brak lub mały sukces gniazdowy wśród niektórych „starych” par bielików gnieźdzących się nad Zalewem Szczecińskim można tłumaczyć dużym skażeniem tych ptaków conajmniej PCBs i DDTs. Stężenie krytyczne *p,p*-DDE

w jajach bielików określono na 25 $\mu\text{g/g}$ masy mokrej, a w przypadku bielików amerykańskich na 12 $\mu\text{g/g}$ m. m., cyt. za [16]. W zbadanych jajach (tab. II) stężenie DDTs jest zbliżone lub większe niż sugerowane krytyczne stężenie *p,p*-DDE. Na podstawie wykazanego, dużego skażenia DDTs, PCBs i innymi związkami chloroorganicznymi jaj i mięśni piersiowych oraz przytoczonymi wielkościami krytycznymi stężenia DDE można sugerować, że wymienione ksenobiotyki są odpowiedzialne za obserwowany jeszcze mały sukces gniazdowy u niektórych par bielików. Niemniej, duży wzrost liczebności bielików w Polsce w ciągu ostatnich 20 lat wskazuje, że związki takie jak PCBs i DDTs nie mają obecnie wpływu na zdolność reprodukcyjną tych ptaków na poziomie całej populacji bielików w Polsce.

Młode bieliki, pochodzące z terenu Mazur lub z niektórych innych śródlądowych obszarów lęgowych w kraju bez problemu zajmują opuszczone rewiry i zastępują „stare”, pojedyncze okazy lub pary ptaków z rejonu Zatoki Pomorskiej i Zalewu Szczecińskiego – padłe m. in. w wyniku skażenia PCBs czy DDTs. Z danych zestawionych w tabeli II można wnosić, że dorosłe bieliki znad Zatoki Pomorskiej i Zalewu Szczecińskiego na przestrzeni lat 1981–1995 (tab. II) wykazują coraz mniejsze skażenie pozostałościami tak PCBs jak i DDTs.

Wydaje się, że w latach 90-tych DDT nie był już produkowany i stosowany w jakimkolwiek kraju europejskim (np. w Rumuni był produkowany i stosowany co najmniej do 1985; w niektórych republikach byłego ZSRR co najmniej do roku 1986, a w Uzbekistanie zużyto > 70000 ton w latach 1970–1983), cyt. za [8]. Zatem, nawet w przypadku okresowego stosowania DDT gdzieś na półkuli północnej, ale daleko poza Europą, i w konsekwencji nieuniknionego nanoszenia i deponowania DDTs drogą atmosferyczną na powierzchni lądu i wód powierzchniowych m. in. w Polsce oraz w Morzu Bałtyckim, to skażenie DDTs i oddziaływanie tych związków w naszym rejonie świata silnie zmalało w ciągu ostatnich 20–30 lat.

Podziękowanie: Autorzy dziękują inż. *Bogdanowi Jakuczynowi* z Dyrekcji Wolińskiego Parku Narodowego oraz członkom Komitetu Ochrony Orłów (KOO) za wieloletnią pomoc i dostarczany materiał do badań.

J. Falandysz, L. Strandberg, T. Mizera, E. Kalisińska

THE CONTAMINATION OF WHITE-TAILED SEA EAGLES WITH ORGANOCHLORINES IN POLAND

Summary

The residues of PCBs, DDTs, HCHs, HCBz, PCBz, CHLs, aldrin, dieldrin, endrin, isodrin, endosulfan 1, endosulfan 2, mirex, TCPM-H and TCPM-OH were determined in breast muscles and an egg of white-tailed sea eagles collected in Poland in 1991–1995. The method of measurement was capillary gas chromatography and low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS) after a non-destructive extraction, clean-up and fractionation of the sample. Only aldrin, endrin, endosulfan 1 and endosulfan 2 were absent in birds and egg examined. Some of the adult white-tailed sea eagles collected dead from the coastal area of the Baltic Sea still remain relatively high contaminated with organochlorines, and the concentrations of PCBs and DDTs in those birds ranged between 2300–2600 and 490–2000 $\mu\text{g/g}$ lipids, respectively. In dead egg concentration of PCBs was 390 $\mu\text{g/g}$ lipids (25 $\mu\text{g/g}$ wet weight), while of DDTs 270 $\mu\text{g/g}$ lipids (18 $\mu\text{g/g}$ w.w.).

PIŚMIENICTWO

1. *Falandysz J.*: Metals and organochlorines in adult and immature males of white-tailed eagle. *Environm. Conserv.* 1986, 13, 69.
2. *Falandysz J.*: Metals and organochlorones in a female white-tailed eagle from Uznam Island, southwestern Baltic Sea. *Environm. Conserv.* 1984, 11, 262.
3. *Falandysz J., Florek A., Bergqvist P-A., Kulp SE., Strandberg B., Strandberg L., Rappe C., Mizera T.*: PCDDs i PCDFs w tkance mięśniowej i wątrobie bielików. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 26, 407.
4. *Falandysz J., Jakuczun B.*: Związki polichlorowe i pierwiastki śladowe w tkankach i narządach dwóch okazów orła bielika. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1986, 19, 131.
5. *Falandysz J., Jakuczun B., Mizera T.*: Metals and organochlorines in four female white-tailed eagles. *Mar. Pollut. Bull.* 1988, 19, 521.
6. *Falandysz J., Król W., Jakuczun B.*: Metale i związki polichlorowe w tkankach i jajach bielika (*Haliaeetus albicilla*) (L.) oraz w jajach orlika krzykliwego (*Aquila pomarina*) (Brem). *Bromat. Chem. Toksykol.* 1987, 20, 233.
7. *Falandysz J., Strandberg L., Kulp SE., Strandberg B., Bergqvist P-A., Rappe C.*: Congener-specific analysis of chloronaphthalenes in white-tailed sea eagles *Haliaeetus albicilla* breeding in Poland. *Chemosphere* 1996, 33, 51.
8. *Falandysz J., Strandberg B., Strandberg L., Rappe C.*: *Environ. Sci. Technol.* 1999, w druku.
9. *Falandysz J., Szefer P.*: Metals and organochlorines in a specimen of white-tailed eagle. *Environm. Conserv.* 1983, 10, 256.
10. *Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R., Rucińska L., Mizera T., Jakuczun B.*: Congener-specific analysis of polychlorinated biphenyls in white-tailed sea eagles *Haliaeetus albicilla* collected in Poland. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 1994, 26, 13.
11. *Falandysz J., Yamashita N., Tanabe S., Tatsukawa R., Mizera T., Jakuczun B.*: Highly toxic non-ortho-chlorine substituted coplanar PCBs in white-tailed sea eagles *Haliaeetus albicilla* from Poland. *W Raptor Conservation Today. B-U Meyburg, RD Chancellor* (red.). WWGBP/The Pica Press, 1994, Berlin-Paris-London, 1994, 725.
12. *Helander B.*: Mortality and causes of death in Swedish sea-eagles. *Sea-eagle Symposium, Runde, Western Norway 14th-17th March, 1996.*
13. *Helander B., Olsson A., Bignert A., Litzén K., Asplund L., Bergman A.*: Abnormal dehydration in eggs of the white-tailed sea eagle (*Haliaeetus albicilla*) in Sweden – a persisting effect from high exposure to organochlorines? *Organohalogen Compd.* 1998, 39, 423.
14. *Mizera T., Szymkiewicz M.*: Trends, status and management of the white-tailed sea eagle *Haliaeetus albicilla* in Poland. *Birds of Prey Bulletin* 1991, 4, 1.
15. *Mizera T.*: The present status of the white-tailed eagle in Poland. *WWF Workshop: „Population development of white-tailed eagle and the situation of environmental contamination on the Baltic coast”.* Stolpe, Niemcy, Nov. 22, 1998.
16. *Olsson A., Helander B., Bignert A., Litzén K., Asplund L., Bergman A.*: Is PCB responsible for embryo toxicity in white-tailed sea eagle (*Haliaeetus albicilla*) from the Swedish Baltic coast? *Organohalogen Compd.* 1998, 39, 17.
17. *Nygard T., Skaare J.U.*: Organochlorines and mercury in eggs of white-tailed sea eagles *Haliaeetus albicilla* in Norway 1974–1994. *W Holarctic Birds of Prey. R.D.Chancellor., B.-U. Meyburg., J.J. Ferrero* (red.). ADENEX-WWGBP, 1998, 501. Berlin, Paris, London.
18. *Strandberg L., Falandysz J., Strandberg B., Bergqvist P-A., Florek A., Rappe C., Mizera T.*: Związki z grupy chlordanu w bielikach (*Haliaeetus albicilla*) z terenu Polski. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 29, 191.

19. *Strandberg B., Strandberg L., van Bavel., 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.

Otrzymano: 1998.12.18