

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

POZOSTAŁOŚCI CHLORDANU W RYBACH W ZATOCE GDAŃSKIEJ*

RESIDUES OF CHLORDANE IN FISH IN GULF OF GDAŃSK

¹ Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii,

Uniwersytet Gdański,

80-952 Gdańsk, ul. J. Sobieskiego 18

e-mail: jfalandy@chemik.chem.univ.gda.pl

Kierownik: prof. J. Falandysz

² Institute of Environmental Chemistry, Uniwersytet Umea,

S-901 87 Umea, Szwecja

Kierownik: prof. C. Rappe

Oznaczono skład i stężenie pozostałości związków z grupy chlordanu (CHLs) oraz ich metabolitów (cis-i trans-chlordan, cis-i trans-nonachlor, oksychlordan, heptachlor, epoksyd heptachloru, MC4, MC5, MC6, MC7, U82 i U83) w śledziach, dorszach, storniacach, okoniach, sandaczach, minogach, babkach obcych, dobijakach i tobiaszach złowionych w Zatoce Gdańskiej. W analizie zastosowano niedestrukcyjną metodę ekstrakcji, oczyszczania i frakcjonowania próbek z rozdzielaniem w kolumnie kapilarnej chromatografu gazowego i detekcją techniką niskorozdzielczej (1000 amu) spektrometrii mas (HRGC/LRMS). Poruszono kwestię rozmieszczenia przestrzennego CHLs w rybach w Zatoce Gdańskiej oraz możliwych źródeł pochodzenia tych związków.

Chlordan (CHLs) jest insektycydem chloroorganicznym o złożonym składzie – preparat techniczny zawiera ponad 150 związków [8, 9, 18, 25, 27, 28], w tym szereg chiralnych [4]. Syntezę chlordanu w skali laboratoryjnej po raz pierwszy przeprowadzono niezależnie w USA i w Niemczech w 1944 r. [7]. Właściwości owadobójcze CHLs wykazano w 1946 r., a syntezę na skalę techniczną rozpoczęto w 1947 r. [9]. Heptachlor – silnie owadobójczy składnik pestycydu chlordan syntetyzowano i sprzedawano jako odrębny preparat [2].

Chlordan jest pierwszym insektycydem z grupy pestycydów cyklodienowych zastosowanym w rolnictwie [10], jakkolwiek gros zużycia tego preparatu przypada na cele pozarolnicze – w ochronie drewnianych konstrukcji budowlanych, trawników, krzewów i drzew ozdobnych, drewnianych zabezpieczeń kanałów odwadniających oraz do fumigacji gleby. W rolnictwie chlordan stosowano w ochronie upraw kukurydzy, ziemniaków i pomidorów [6, 10]. Heptachlor stosowano głównie jako insektycyd i fungicyd [6]. W

* Komitet Badań Naukowych (KBN) DS nr 8250-4-0092-9.

USA od 1946 r. ogółem wyprodukowano 70000 ton chlordanu, z czego około 25% wyeksportowano [9]. Okres względnie intensywnego stosowania chlordanu i heptachloru na świecie przypada na lata 1960-te i wczesne 1970-te [10, 24]. Chlordan i heptachlor stosowano głównie przeciw mrówkom i termitom. W USA w 1986 r. przeciw termitom zużyto 340 ton heptachloru [7], a w Finlandii w różnych celach rokrocznie zużywano około 60 ton [26]. W Europie i Japonii chlordanu nie produkowano [1, 6]. Chlordan w małej ilości i krótko stosowano w krajach skandynawskich do lat 1960-tych [23]. Chlordan stosowano także w Polsce [5]. Niemniej, brak jest dostępnych danych o wielkości zużycia i okresie stosowania CHLs w kraju. W latach 1980-tych ograniczono wielkość produkcji chlordanu w USA [30], a ponadto zakazano jego stosowania w Niemczech, Holandii, Kanadzie i Japonii (także w byłym ZSRR – chociaż, być może, tak jak to miało miejsce w przypadku DDT, zakaz istniał tylko na papierze) [2, 10, 19]. Chlordan i heptachlor są w dalszym ciągu syntetyzowane w USA i eksportowane, a Australia w latach 1987–1989 sprowadziła ponad 280 ton heptachloru i 10 ton chlordanu [22]. Chlordan i heptachlor to stosunkowo tanie i skuteczne insektycydy o małej toksyczności ostrej oraz względnie bezpieczne dla personelu wykonującego zabiegi. Zatem, tak jak ma to miejsce w przypadku tych pestycydów chloroorganicznych, których produkcji lub stosowania oficjalnie zakazano, chlordan jest kuszącym produktem dla nielegalnej syntezy, obrotu i stosowania.

Szereg składników technicznego preparatu chlordan [cis-i trans-chlordan, cis-i trans-nonachlor; związki MC; MC4, MC5, MC6 i MC7 (tzw. Miyazaki compounds) oraz związki U (U82 i U83 – o dokładnie nieznanym budowie)], to związki trwałe w środowisku. Szczególnie trwałe są metabolity chlordanu i heptachloru, tj. odpowiednio, oksychlordan i epoksyd heptachloru. Trwałe składniki preparatu technicznego CHLs oraz trwałe metabolity to związki cechujące się wieloletnim okresem półtrwania w różnych matrycach środowiskowych.

Celem tej pracy jest przedstawienie wyników badań nad składem, stężeniem, rozmieszczeniem przestrzennym i źródłami pochodzenia związków z grupy chlordanu w jadalnych gatunkach ryb w Zatoce Gdańskiej.

MATERIAŁ I METODYKA

Ryby (tab. I) do badań złowiono w sieci stawne lub żaki w Zatoce Gdańskiej pod Gdańskiem, Gdynią lub Mikoszewem w 1992 r. Tok postępowania analitycznego obejmujący homogenizację i ekstrakcję próbek oraz oczyszczanie ekstraktu na drodze dializy przez półprzepuszczalną membranę polietylenową dokładnie opisano w innej pracy [29]. Przed ekstrakcją (otwarta kolumna szklana długości 1,0–1,5 m i o średnicy wewnętrznej 4 cm), na szczyt upakowanej w kolumnie próbki – mieszaniny odwodnionej i zhomogenizowanej z bezwodnym siarczanem sodowym, dozowano wzorzec wewnętrzny nr 1, zawierający po 500 ng znakowanych izotopowo ($^{13}\text{C}_{12}$) *p,p'*-DDT i dieldryny. Wstępnie oczyszczony dializat (zawierający jeszcze od 0,9 do 8,1% lipidów oryginalnie obecnych w próbce), doczyszczano i frakcjonowano na złożu wypełnionym żelom Florisil (Merck, Darmstadt, Niemcy; przemytym dwukrotnie, kolejno metanolem i chlorkiem metylenu). U wylotu kolumny, zaopatrzonej w kurek teflonowy, pakowano zwitek waty szklanej, następnie żel Florisil, a na szczyt bezwodny siarczan sodowy, kolejno wysuszony w 530°C przez 2 godz., i prażony w 550°C przez 50 godz. Tak przygotowany bezwodny siarczan sodowy do czasu analizy przechowywano zamknięty w stoju szklanym w suszarce elektrycznej w temperaturze 120°C. Kurek teflonowy, przed zamontowaniem w kolumnie, na 5–10 godz. zanurzano w chlorku metylenu z zlewce. Kolumna szklana miała długość całkowitą 35 cm –

dolna część kolumny miała długość 25 cm i średnicę 1 cm, a górna 10 cm i średnicę 3 cm. Przed wprowadzeniem ekstraktu do kolumny, żel z helem zalewano *n*-heksanem do poziomu powyżej warstwy bezwodnego siarczanu sodowego. Ewentualny nadmiar rozpuszczalnika odprowadzano, pozostawiając cienką warstwę nad siarczanem. Ekstrakt dozowano do kolumny pipetą *Pasteura* (jednorazowego użytku), zużywając czterokrotnie po 1 ml *n*-heksanu. Analit wymywano z kolumny w czterech frakcjach stosując szereg rozpuszczalników o wzrastającej polarności. Frakcję pierwszą wymywano 28 ml *n*-heksanu (łącznie 4 + 28 ml), frakcję drugą 38 ml mieszaniny chlorku metylenu z *n*-heksanem (15:85; obj./obj.), frakcję trzecią 56 ml mieszaniny chlorku metylenu z *n*-heksanem (50:50; obj./obj.), a frakcję czwartą 66 ml metanolu. Frakcję pierwszą i drugą łączono. Gros składników chlordanu jest wymywanych ze złoża z helem Florisil we frakcji pierwszej i drugiej, a epoksyd heptachloru w trzeciej [31]. Wyciek z kolumny zbierano do fiolek szklanych (poj. 100 ml), do których wcześniej dodano tetradekan (30 ml). Tetradekan spełnia rolę tzw. „trzymacza” pestycydów. Wymieniona substancja uniemożliwia wyparowanie do atmosfery oznaczanych związków chloroorganicznych, które zawsze są mniej lub bardziej lotne. Dotyczy to zwłaszcza tych etapów toku postępowania analitycznego, które są związane z całkowitym odparowaniem rozpuszczalnika „do sucha”, nawet wówczas kiedy jest to proces prowadzony w temperaturze pokojowej. Wszystkie frakcje wycieku z kolumny z helem Florisil pozostawiano w temperaturze pokojowej w celu swobodnego odparowania rozpuszczalników do objętości kilku ml. Kolejno, ekstrakty przenoszono ilościowo do fiolek o poj. 10,5 ml i tak pozostawiano do swobodnego, całkowitego odparowania rozpuszczalników. Następnie ekstrakty przenoszono do specjalnych fiolek (autofiolki), które umieszczano w karuzeli zautomatyzowanego dozownika (autosampler) układu GC/MS. Bezpośrednio przed przeniesieniem podwielokrotności ekstraktu do autofiolki dozowano do niej wzorec wewnętrzny nr 2, zawierający 100 ng znakowanego izotopowo ($^{13}\text{C}_{12}$) 2,2',4,5,5'-pentachlorobifenylu (PCBs nr 101).

Analizę składników chlordanu prowadzono techniką kapilarną chromatografii gazowej (chromatograf Hewlett-Packard 5890; kolumna Supleco PTE-5 – o długości 60 m i o średnicy wewnętrznej 0,32 mm; Bellefonte, PA, USA; zautomatyzowany dozownik próbek model Hewlett-Packard 7676A), w połączeniu z niskorozdzielczą spektrometrią mas z jonizacją wiązką elektronów i selektywną rejestracją jonów (SIR) (spektrometr masowy VG Analytical 11-250; Altricham, Anglia). Kolumnę chromatografu utrzymywano w temperaturze 180°C przez 2 min, następnie temperaturę podwyższano z prędkością 15 C/min – do osiągnięcia 205°C, i kolejno dalej podwyższano z prędkością 2 C/min. – aż do osiągnięcia 300°C. Separator pomiędzy chromatografem i spektrometrem mas utrzymywano w temperaturze 270°C, a źródło jonów w 250°C. Wzorcem obliczeniowym była mieszanina zawierająca te same ilości znakowanych izotopowo ($^{13}\text{C}_{12}$) *p,p'*-DDT, dieldryny i PCB nr 101 (w autofiolce ale bez ekstraktu) jak dodano do próbki, a także naturalne ($^{12}\text{C}_{12}$) wzorce *cis-i trans*-chlordanu, *cis-i trans*-nonachloru, oksychlordanu, heptachloru i epoksydu heptachloru [17]. Znakowane izotopowo ($^{13}\text{C}_{12}$) wzorce *p,p'*-DDT, dieldryny i PCB nr 101 (tzw. wzorec wielkości odzysku) dodawano do próbki na początku (*p,p'*-DDT, dieldryna) i końcu (PCB nr 101) toku postępowania analitycznego. Użycie tych samych substancji w tzw. wzorcach obliczeniowych (autofiolka bez ekstraktu – *p,p'*-DDT, dieldryna i PCB nr 101 obecne w takim samym stosunku mas jak dodano do próbki), pozwala na dokładną kontrolę wielkości odzysku oznaczanych związków w każdej badanej próbce. Zatem, możliwe jest skorygowanie wyników oznaczeń składników chlordanu do wielkości 100% odzysku. Wzorec obliczeniowy nie zawierał takich składników chlordanu jak MC4, MC5, MC7 i U82, a obliczając zawartość tych związków w próbce jako substancję odniesienia przyjmowano ($^{12}\text{C}_{12}$) *trans*-chlordan, a dla MC6 powierzchnię pola pod pikiem od *trans*-nonachloru (wykorzystano fakt, że właściwości fizykochemiczne wymienionych związków są podobne). Identyfikacji związków MC4, MC5, MC6, MC7, U82 i U83 dokonano porównując czasy retencji tych substancji w równoległym analizowanym wzorcu preparatu technicznego chlordanu (Poly Science Corporation, USA) z opublikowanymi danymi z piśmiennictwa [4].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Z danych zestawionych w Tab. I. wynika, że związki z grupy chlordanu są pozostałościami obecnymi we względnie małym stężeniu w częściach jadalnych wszystkich gatunków ryb w Zatoce Gdańskiej. Rozstęp stężeń CHLs w zbadanych rybach w przeliczeniu na masę moką (świeżą tkankę) wyniósł od 0,40 do 12 ng/g, a w przeliczeniu na masę lipidów od 7,2 do 56 ng/g. Wymienione wielkości można określić jako małe. Chlordan (*cis-i trans*-chlordan, *cis-i trans*-nonachlor oraz oksychlordan) w małym stężeniu wcześniej (1990 r.) wykryto w tkance mięśniowej węgorzy *Anguilla anguilla* (2,6 ng/g m.m.) i storni *Platichthys flesus* (3,1 ng/g m.m.) złowionych w Zatoce Gdańskiej [12]. Badając trany bałtyckie i atlantyckie [16, 21] oraz konserwy z wątrób dorszowych [15] wykazano, że pozostałości CHLs są obecne w rybach bałtyckich i ich przetworach conajmniej od 1971 r. Można przypuszczać, że w rybach i innych surowcach żywnościowych pozyskiwanych w Morzu Bałtyckim wymienione związki mogły być obecne już w latach 1950-tych, tj. krótko po ich wprowadzeniu do praktyki w USA.

Poza tranem, pozostałości CHLs od wczesnych lat 1970-tych wykrywano w różnym stężeniu także w tkance mięśniowej wielu gatunków ryb bałtyckich [11]. *Andersson* i wsp. [1] wykrywali CHLs w śledziu bałtyckim w latach 1970–1979 w stężeniu od 7,4 do 15 ng/g m.m., a w łosiosiu 36 ng/g m.m.

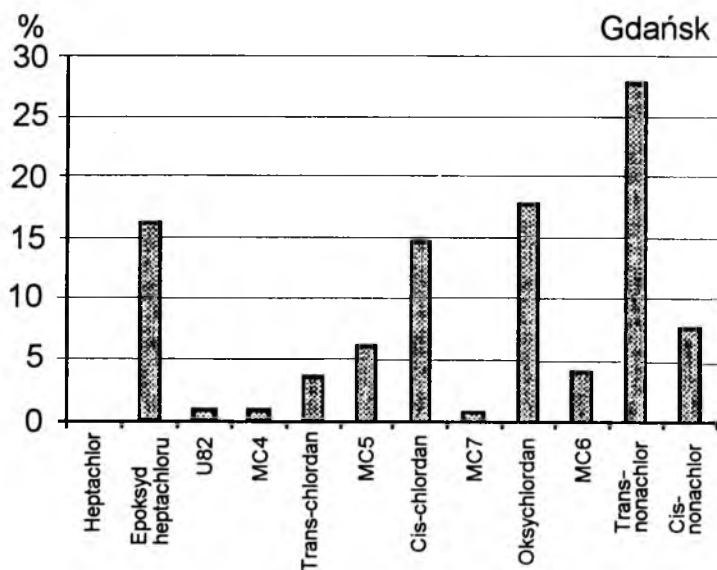
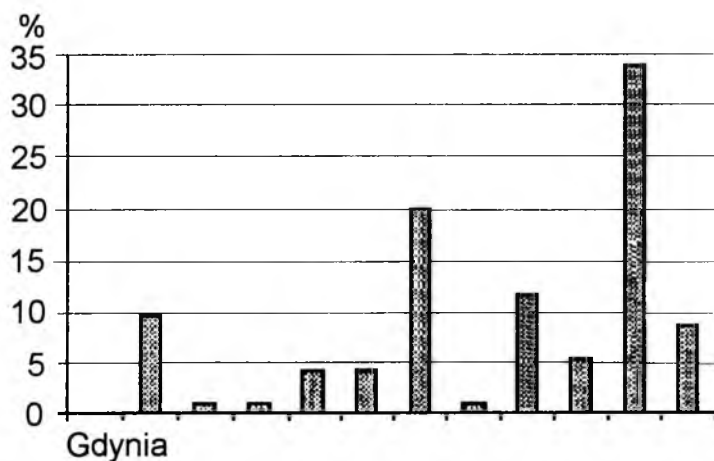
W wielu opracowaniach dotyczących występowania chlordanu w różnych matrycach środowiskowych, a zwłaszcza opublikowanych przed 1990 r., wyniki oznaczeń są podawano tylko dla niektórych składników tego preparatu, tj. głównie *cis*-chlordanu, *trans*-nonachloru i oksychlordanu – co bywa zdeterminowane progiem trudności analitycznych. Zatem często jest niemożliwe bezpośrednie porównywanie danych opublikowanych przez różnych autorów. Przeliczanie, adaptacja i porównywanie danych dostępnych jedynie z piśmiennictwa i dotyczących tylko wybranych składników, jest postępowaniem żmudnym. Dodatkowo, z uwagi na nie podawanie przez niektórych autorów prac dokładnych danych liczbowych o zawartości poszczególnych składników chlordanu, stosowne przeliczenia są z natury rzeczy mało dokładne. Wielkość ilorazu N/C (*trans*-nonachlor/*cis*-chlordan) w zbadanych rybach wynosi 0,86 dla storni i od 1,1 do 1,8 dla pozostałych gatunków. Wymienione wartości są nieco większe niż wykazano dla planktonu z części południowej Morza Bałtyckiego (0,76–1,0), niemniej potwierdzają one z jednej strony fakt braku ważnych lokalnych źródeł skażenia, a z drugiej nanoszenie chlordanu drogą atmosferyczną ze źródeł przestrzennie bardzo odległych od Zatoki Gdańskiej. W miejscach sąsiadujących czy bliskich od źródła skażenia chlordanem wielkość ilorazu N/C wynosi 0,15–0,45 [20].

Skład (%) pozostałości chlordanu i jego metabolitów w okoniach i minogach złowionych pod Gdynią i Gdańskiem przedstawiono na ryc. 1 i 2, a w storniach spod Gdyni, Gdańska i ujścia Wisły (na wysokości Mikoszewa) na ryc. 3. Tak w przypadku okoni jak i minogów brak jest większych różnic w składzie ilościowym pozostałości chlordanu i jego metabolitów w zależności od miejsca złowienia ryb – jakkolwiek, u ryb spod Gdańska udział *cis*-chlordanu jest nieco większy, a wyraźne są różnice w składzie CHLs pomiędzy oboma gatunkami (ryc. 1 i 2). Także podobny jest skład (%) pozostałości CHLs u storni złowionych pod Gdańskiem i Gdynią, a wyraźnie inny jest on u ryb złowionych przy ujściu Wisły do Zatoki Gdańskiej (ryc. 3). Duża zbieżność składu CHLs u ryb złowionych pod Gdynią i Gdańskiem, podobnie jak wielkość ilorazu N/C

Tabela 1. Zawartość chlordanu w rybach z Zatoki Gdańskiej (ng/g masy mokrej)
Chlordane content of fish in the Gulf of Gdańsk (ng/g wet weight)

Gatunek	Śledź	Dorsz	Stornia	Okoń	Sandacz	Minog	Babka obła	Dobijak	Tobiasz
n	1 (3)*	1 (3)	3 (15)	2 (16)	1 (3)	2 (6)	1 (6)	1 (20)	1 (20)
Lipidy (%)	9,7	3,4	4,6	5,6	4,4	15,0	4,8	5,7	5,6
Cis-chlordan	1,3	0,11	0,20 (0,15-0,24)	0,25 (0,14-0,35)	0,18	1,8 (0,3-3,2)	0,15	0,15	0,08
Trans-chlordan	0,21	0,02	0,06 (0,05-0,07)	0,06 (0,04-0,08)	0,04	0,31 (0,04-0,59)	0,03	0,04	0,02
Cis-nonachlor	0,33	0,05	0,06 (0,04-0,08)	0,12 (0,08-0,16)	0,09	0,61 (0,14-1,1)	0,08	0,07	0,03
Trans-nonachlor	1,1	0,15	0,23 (0,15-0,31)	0,43 (0,28-0,58)	0,24	2,1 (0,55-3,7)	0,25	0,20	0,09
Oksychlordan	0,54	0,02	0,02 (0,01-0,03)	0,07 (0,04-0,09)	0,02	0,3 (0,08-0,52)	0,03	0,03	0,01
Epoksyd heptachloru	0,35	0,14	0,10 (0,09-0,12)	0,17 (0,16-0,17)	0,15	0,03 (0,01-0,05)	0,09	0,09	0,06
MC4	0,05	0,003	0,01 (0,003-0,001)	0,01 (0,01-0,01)	0,01	0,08 (0,01-0,16)	0,01	0,01	0,004
MC5	0,33	0,04	0,05 (0,04-0,06)	0,07 (0,06-0,08)	0,06	0,54 (0,07-1,0)	0,05	0,04	0,03
MC6	0,15	0,02	0,02 (0,01-0,03)	0,07 (0,04-0,09)	0,02	0,3 (0,08-0,52)	0,03	0,03	0,01
MC-7	0,07	0,01	0,01 (0,005-0,01)	0,01 (0,01-0,01)	0,02	0,08 (0,01-0,15)	0,02	0,01	0,005
U82	0,04	0,01	0,01 (0,004-0,001)	0,01 (0,01-0,01)	0,01	0,08 (0,01-0,15)	0,01	0,01	0,004
U83	0,039	NA	NA	0,009	NA	NA	NA	NA	NA
CHLs	4,4	0,63	0,83 (0,62-1,0)	1,4 (1,0-1,8)	0,92	6,8 (1,4-12)	0,8	0,75	0,4

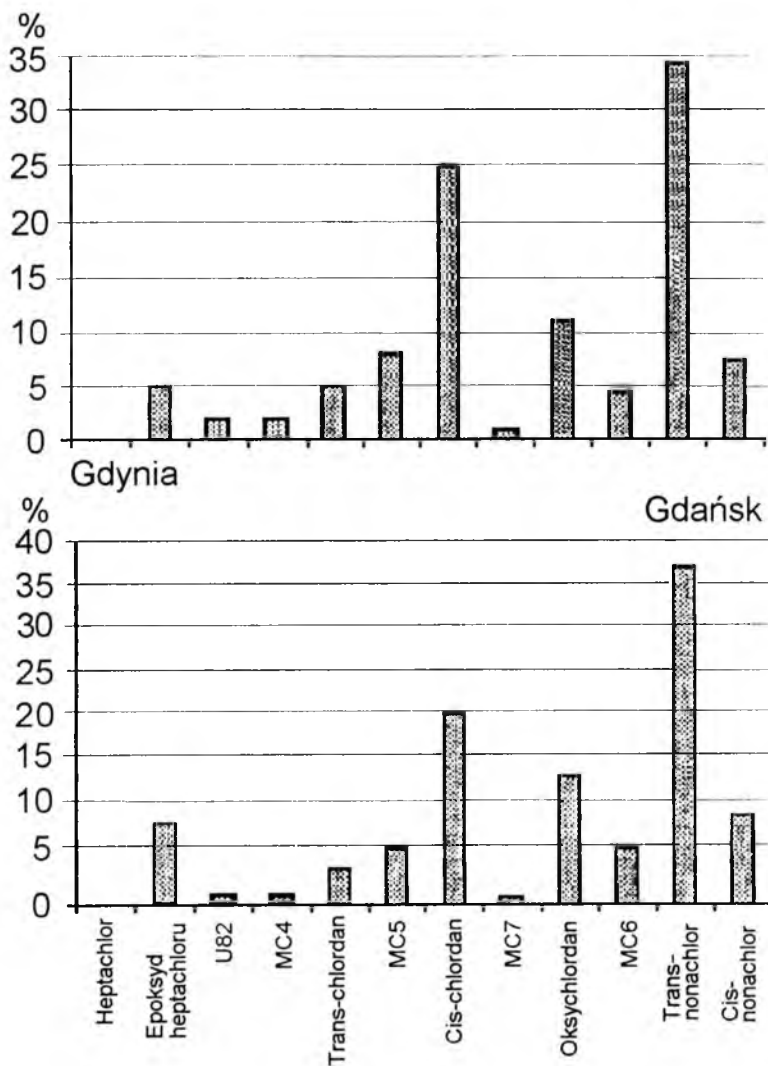
* Liczba próbek i liczba ryb (w nawiasie)



Ryc. 1. Skład (%) pozostałości CHLs w okoniach złowionych w dwóch miejscach w Zatoce Gdańskiej.

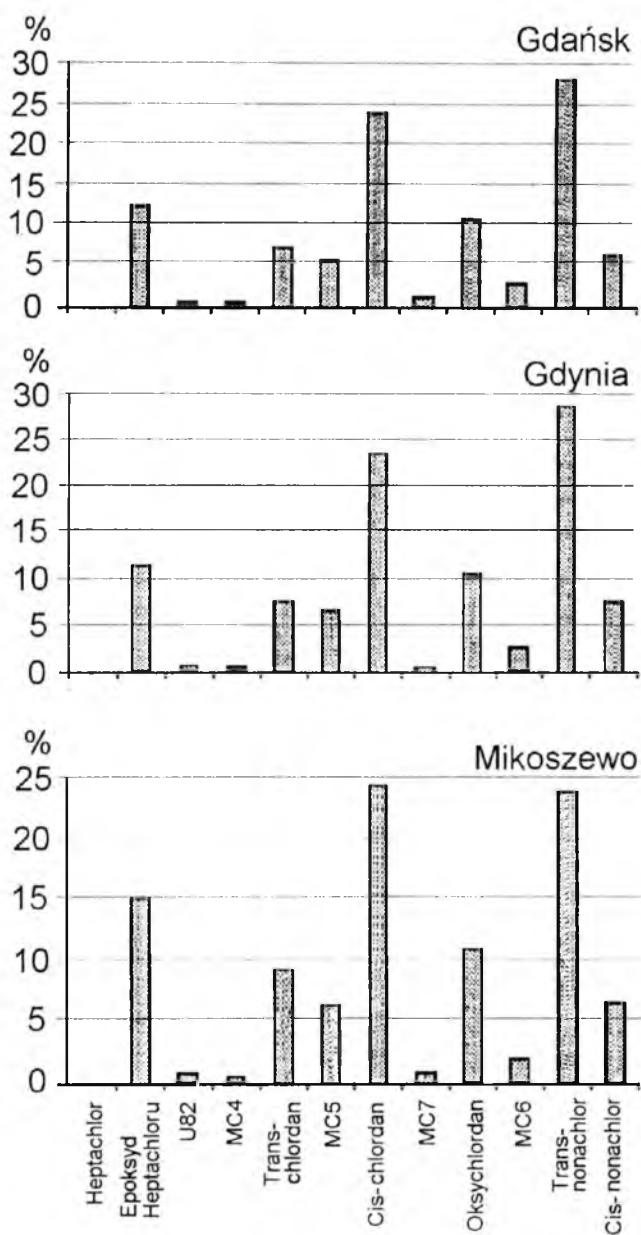
Fig. 1. Composition (%) of CHLs residues in perch caught in two sites in Gulf of Gdańsk.

wskazują na brak punktowych źródeł zanieczyszczenia tym pestycydem w niedalekim sąsiedztwie od Zatoki Gdańskiej. Z kolei nieco odmienny skład CHLs w storniach złowionych w okolicy ujścia Wisły może wynikać z pozostałości tego pestycydu nanoszonego w małej ilości (0,38 kg/rok; 1991–1992) wraz z wodami Wisły, a mniej w związku z deponowaniem drogą atmosferyczną do Zatoki Gdańskiej [13, 14].



Ryc. 2. Skład (%) pozostałości CHLs w minogach złowionych w dwóch miejscach w Zatoce Gdańskiej.

Fig. 2. Composition (%) of CHLs residues in lamprey caught in two sites in Gulf of Gdańsk.



Ryc. 3. Skład (%) pozostałości CHLs w storniach złowionych w trzech miejscach w Zatoce Gdańskiej.

Fig. 3. Composition (%) of CHLs residues in flounder caught in three sites in Gulf of Gdańsk.

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

RESIDUES OF CHLORDANE IN FISH IN GULF OF GDAŃSK

Summary

Concentrations, composition and spatial variations of the residues of the pesticide Chlordane were determined in several species of fish caught in Gulf of Gdańsk. The residues of Chlordane (*cis-i trans*-chlordane, *cis-i trans*-nonachlor, oxychlordane, heptachlor, heptachlor epoxide, MC4, MC5, MC6, MC7, U82 and U83) were found in all fish examined, however, the concentrations noted were low, *i.e.* from 0.40 to 12 ng/g wet weight. Among the Chlordane constituents and metabolites determined *trans*-nonachlor, *cis*-chlordane, oxychloridan, heptachlor epoxide, *cis*-nonachlor, MC5, MC6 and *trans*-chlordane were dominated, and MC4, MC7, U82 and U83 were minor compounds. No heptachlor residues were found in fish examined. A small concentrations and specific composition of the residues of Chlordane and its metabolites determined in fish from the Gulf of Gdańsk do indicate on a distant sources of pollution with that pesticide – mainly transported and deposited *via* the atmosphere.

PIŚMIENNICTWO

1. Andersson Ö., Linder C., Olsson M., Reutergardh L., Uvemo U., Widequist U.: Spatial differences and temporal trends of organochlorine compounds in biota from the Northwestern Hemisphere. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1988, 17, 755.
2. Barrie L.A., Gregor D., Hargrave B., Lake R., Muir D., Shearer R., Tracey B., Bidleman T.: Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. Sci. Total Environ. 1992, 122, 1.
3. Boverly T.G.: Chlordane in analytical methods for pesticides, plant, growth regulators and food additives. Vol. II. Insecticides. Gunter Zweig, Academic Press, NY, 1964, 49.
4. Buser H., Müller M., Rappe C.: Enantioselective determination of chlordane components using chiral high-resolution gas chromatography-mass spectrometry with application to environmental samples. Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 1533.
5. Byrdy S., Górecki K., Łaszcz E.: Pestycydy. PWRiL, Warszawa, 1976.
6. Chlordane. Environmental Health Criteria 34, World Health Organization, Geneva, 1984.
7. Chlordane, heptachlor, aldrin and dieldrin. Technical support document. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pesticide Programs, Washington, DC, 1987.
8. Cochrane W.P., Greenhalgh R.: Chemical composition of technical chlordane. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 1976, 59, 696.
9. Dearth M.A., Hites R.A.: Complete analysis of technical chlordane using mass spectrometry. Environ. Sci. Technol. 1991, 25, 245.
10. Eisler R.: Chlordane hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. Biological Report 85 (1–21) Contaminant Hazard Reviews Report 21. Fish and Wildlife Service, US: Department of the Interior, 1990.
11. Falandysz J.: Wielkość spożycia chlordanu z żywnością pochodzenia morskiego w Polsce. W przygotowaniu.
12. Falandysz J.: Związki chloroorganiczne w węgorzycy *Zoarces viviparus* z Zatoki Gdańskiej. Bromat. Chem. Toksykol. 1995, 28, 401.
13. Falandysz J., Brudnowska B., Iwata H., Tanabe S.: Pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle w wodzie Wiślanej. Roczn. PZH 1999, 50, 123.
14. Falandysz J., Brudnowska B., Iwata H., Tanabe S.: Pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle w powietrzu atmosferycznym w Gdańsku. Roczn. PZH 1999, 50, 39.

15. *Falandysz J., Kannan K., Tanabe S., Tatsukawa R.*: Persistent organochlorine residues in canned cod-livers of the southern Baltic origin. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1993, 50, 929.
16. *Falandysz J., Kannan K., Tanabe S., Tatsukawa R.*: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in cod-liver oils: North Atlantic, Norwegian Sea, North Sea and Baltic Sea. *Ambio* 1994, 23, 288.
17. *Falandysz J., Strandberg B., Strandberg L., Bergqvist P.A., Rappe C.*: Concentrations and spatial distribution of chlordanes and some other cyclodiene pesticides in Baltic plankton. *Sci. Total Environ.* 1998, 215, 253.
18. *Gaeb S., Born L., Parlar H., Korte F.*: Structural elucidation of an octachloro-component of technical chlordane (Compound K) by spectroscopic and X-ray methods. *J. Agric. Food Chem.* 1977, 25, 1365.
19. *Hoff R.M., Muir D.C.G., Grift N.P.*: Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in southern Ontario. I. Air concentration data. *Environ. Sci. Technol.* 1992, 26, 266.
20. *Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Tatsukawa R.*: Distribution of persistent organochlorines in the Oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 1080.
21. *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.
22. *Kannan K., Tanabe S., Williams R., Tatsukawa R.*: Persistent organochlorine residues in foodstuffs from Australia, Papua, New Guinea and the Solomon Islands: Contamination levels and human exposure. *Sci. Total Environ.* 1994, 153, 29.
23. *Klevaine L., Skaare J.U., de Ruiter E., Reijnders P.J.H.*: Organochlorine pesticide residue and PCBs in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) caught in Scandinavian waters. *Environ. Pollut.* 1995, 89, 137.
24. *Klevaine L., Skaare J.U., de Ruiter E., Reijnders P.J.H.*: Organochlorine pesticide residue and PCBs in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) caught in Scandinavian waters. *Environ. Pollut.* 1995, 89, 137.
25. *Miyazaki T., Yamagishi T., Matsumoto M.*: Isolation and structure elucidation of some components in technical grade chlordane. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1985, 14, 475.
26. *Moilanen R., Kumpulainen J., Pyysalo H.*: Margarine, butter, honey and vegetable oils as sources of organochlorine compounds in the Finnish diet. *Ann. Agric. Fenn.* 1986, 25, 177.
27. *Parlar H., Huster K., Gaeb S., Korte F.*: Isolation, identification, and chromatographic characterization of some chlorinated C 10 hydrocarbons in technical chlordane. *J. Agric. Food Chem.* 1979, 27, 278.
28. *Sovocool G.W., Lewis R.G., Harless R.L., Wilson N.K., Zehr R.D.*: Analysis of technical chlordane by gas chromatography mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1977, 49, 734.
29. *Strandberg B., Bergqvist P.-A., Rappe C.*: Dialysis with semipermeable membranes as an efficient lipid removal method in the analysis of bioaccumulative chemicals. *Anal. Chem.* 1998, 70, 526.
30. The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. Tenth edition. Merck & Co., Inc. Rathway, NY, 1983.
31. *Zook D.R., Buser H.-R., Bergqvist P.-A., Rappe C., Olsson M.*: Detection of *tris*(chlorophenyl) methane and *tris*(4-chlorophenyl) methanol in ringed seal (*Phoca hispida*) from the Baltic Sea. *Ambio*, 1992, 21, 557.