

Metale ciężkie i chlorowane węglowodory w niektórych gatunkach ryb z rzeki Odry

*Mikołaj Protasowicki, Władysław Ciereszko, Anna Perkowska,
Artur Ciemniak, Izabela Bochenek, Ewa Brucka-Jastrzębska
Akademia Rolnicza, Szczecin*

Jan Błachuta

Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Wrocław

1. Wstęp

Jednymi z wielu zanieczyszczeń, które z całego obszaru dorzecza Odry trafiają do jej ujścia są metale ciężkie oraz chlorowane węglowodory, w tym pestycydy i polichlorowane bifenyle. Substancje te są powszechnie znanym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska. Porównanie stężeń metali ciężkich w badanych materiałach i porównanie ich z wartościami naturalnymi pozwala oszacować stopień skażenia ekosystemów, a w tym żyjących w nich organizmów (Johnels et al., 1967; Portmann, 1972).

Z drugiej strony obecność substancji chloroorganicznych takich jak lindan, DDT czy polichlorowane bifenyle, które w środowisku są substancjami obcymi pokazuje nam w jakim stopniu w poszczególnych obszarach istotny jest problem antropopresji (Falandysz, 1982; Schneider, 1982; Zitko i in., 1976).

Badania zawartości tych substancji w rybach i innych organizmach wodnych żyjących w wodach estuarium Odry podjęto na początku lat 70-tych (Chodyncki i in., 1975). Wyniki badań wskazują, że poziom zanieczyszczenia hydrobiontów w estuarium Odry był bardzo zróżnicowany, co jest szczególnie widoczne w przypadku planktonu, w którym poziom kontaminantów obniżał się w miarę oddalania się od Szczecina w kierunku Bałtyku. Pewne różnice notowano także na podstawie badania tkanek ryb (Protasowicki, 1991; Ciereszko, 1993).

Analiza wyników wieloletnich badań pozwoliła stwierdzić, że w tym czasie poziom rtęci, cynku i Σ DDT w niektórych hydrobiontach wykazywał

trend spadkowy. Rosła natomiast zawartość kadmu, ołowiu i PCB. Pozostałe badane ksenobiotyki (Cu i γ -HCH) nie wykazywały istotnych tendencji zmian (Protasowicki, 1991; Ciereszko, 1993).

Ryby są często wykorzystywane jako bioindykatory zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi i innymi substancjami toksycznymi czy szkodliwymi (Johnels i in., 1967; Portmann, 1972; Statham i in., 1976). Celem niniejszych badań było określenie poziomu bioakumulacji niektórych metali ciężkich i substancji chloroorganicznych w wybranych gatunkach ryb z Odry.

2. Materiały i metody

Materiał do badań stanowiły ryby poławiane w latach 1996÷2000 w Międzyodrze (dolny bieg Odry) oraz w rejonie Wrocławia (górnny bieg Odry). Ogółem do badań pobrano 130 ryb w tym: płoć – *Rutilus rutilus* (34 osobniki), wzdręga – *Scardinius erythrophthalmus* (10), leszcz – *Abramis brama* (16), krap – *Blicca bjoerkna* (28), rozpiór – *Abramis ballerus* (10), karp – *Cyprinus carpio* (10), boleń – *Aspius aspius* (5) i okoń – *Perca fluviatilis* (17).

Do analiz chemicznych pobrano próbki mięśni, wątroby, nerki i skrzela (listki skrzelowe). We wszystkich próbkach oznaczano metale ciężkie (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn) natomiast chlorowane węglowodory (γ -HCH, Σ DDT, PCB) z uwagi na brak dostatecznej ilości materiału oznaczano tylko w mięśniach, wątrobach i skrzelach ryb z Międzyodrza.

Zawartość rtęci oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem techniki zimnych par (CV AAS) po spaleniu próbek na mokro wg procedury Adriana (1971). Pozostałe metale oznaczano metodą płomieniowej lub bezpłomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS, GF AAS) w próbkach spalonych wg wcześniej opisanej metody (Protasowicki, 1985). Odzyski wyznaczone wobec materiału referencyjnego DOLT-2 wynosiły dla: Hg – 93,8; Cd – 92,6; Pb – 88,7; Cu – 94,7 i Zn – 95,6%. Błąd względny oznaczeń dla Hg, Cu i Zn nie przekraczał 5%, a dla Cd i Pb – 10%. Węglowodory chlorowane analizowano metodą chromatografii gazowej po ich ekstrakcji n-hexanem i oczyszczeniu wg metody Jensena i Reutengardtha (1984). Do obliczenia jako materiał porównawczy stosowano standardy pestycydów (IPO) oraz mieszaniny Aroclor (1248, 1254 i 1260; 1:1:1). Z uwagi na brak materiału referencyjnego w przypadku węglowodorów chlorowanych możliwe jest podanie jedynie błędu względnego metody, który dla oznaczeń równoległych wynosił nie więcej niż 15%.

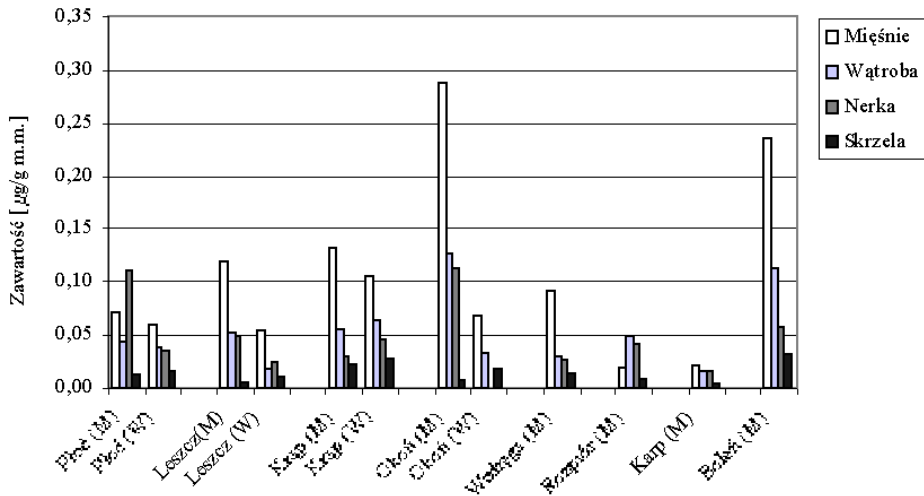
3. Wyniki i dyskusja

Wyniki badań zawartości wybranych metali ciężkich przedstawiono na rysunku 1. Porównanie zawartości rtęci w narządach ryb wskazuje, że w większości przypadków najwyższe stężenia tego pierwiastka występowały w mięśniach. Wyjątek stanowiła wyższa zawartość rtęci w nerkach płoci oraz w nerkach i wątrobach rozpióra z wód Międzyodrza (dolny bieg Odry). Zawartość rtęci w mięśniach ryb drapieżnych jest przyjętym obecnie wskaźnikiem poziomu zanieczyszczenia ekosystemów wodnych. Naturalne tło, zależnie od źródła, wynosi od 0,02 do 0,15 mgHg/kg tkanki mięśniowej ryby (Kozak i in. 1994). W niniejszych badaniach największe ilości tego metalu stwierdzono w mięśniach okoni oraz boleni z rejonu Międzyodrza, u których wykazano odpowiednio 0,28 i 0,23 mgHg/kg. Pozwala to wnioskować, że ryby z rejonu Międzyodrza narażone są na podwyższone ilości rtęci w środowisku. Stężenia tego metalu w mięśniach ryb pozostałych gatunków były niższe, lecz we wszystkich przypadkach porównanie ryb z górnego biegu Odry ze złowionymi w dolnym biegu rzeki wskazywało, że wyższe zawartości rtęci występowały w mięśniach ryb z tego drugiego obszaru.

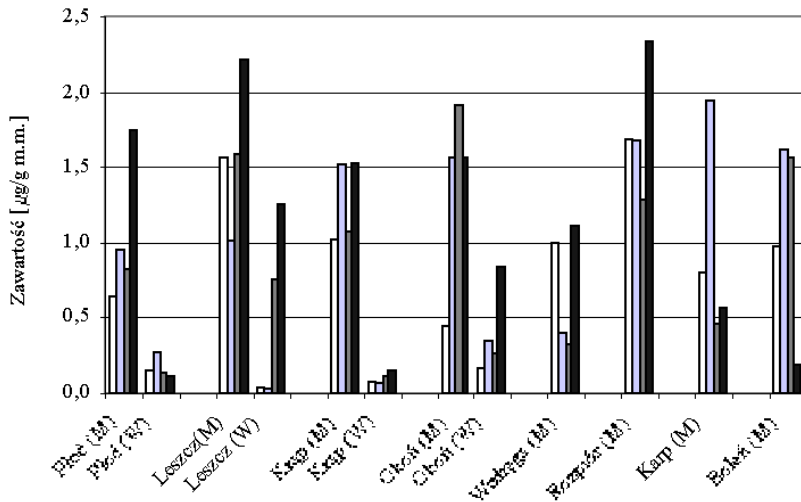
W związku z podwyższoną zawartością rtęci, także w stosunku do „naturalnego poziomu” – 0,2 mg/kg m.m. podawanego przez Johnels i wsp. (1967) jako charakterystycznego dla ryb z nie zanieczyszczonych wód śródlądowych, należy stale kontrolować zawartość tego metalu w mięśniach ryb drapieżnych Międzyodrza.

Zawartość kadmu w mięśniach ryb była bardzo niska, porównywalna z rybami z rzeki Peczory (Syberia) (Allen-Gil i in. 1995), a więc umiejscowionych z dala od wpływów zanieczyszczeń antropogenicznych. Najwyższe stężenia notowano w nerkach, które w organizmie ryb i innych kręgowców są dla kadmu organem docelowym. W większości przypadków więcej kadmu zawierały nerki ryb odłowionych w rejonie Wrocławia, a mniej nerki zwierząt z obszaru Międzyodrza. Na tym tle odmiennie układały się zawartości tego pierwiastka w mięśniach. Ponadto w porównaniu z nerkami poziom kadmu w mięśniach był znacznie niższy, co przy stosunkowo wysokiej zawartości kadmu w skrzelach i wątrobach może sugerować, że pierwiastek wchłonięty drogą oddechową lub pokarmową jest tylko w niewielkim stopniu kumulowany w mięśniach ryb.

a) Hg



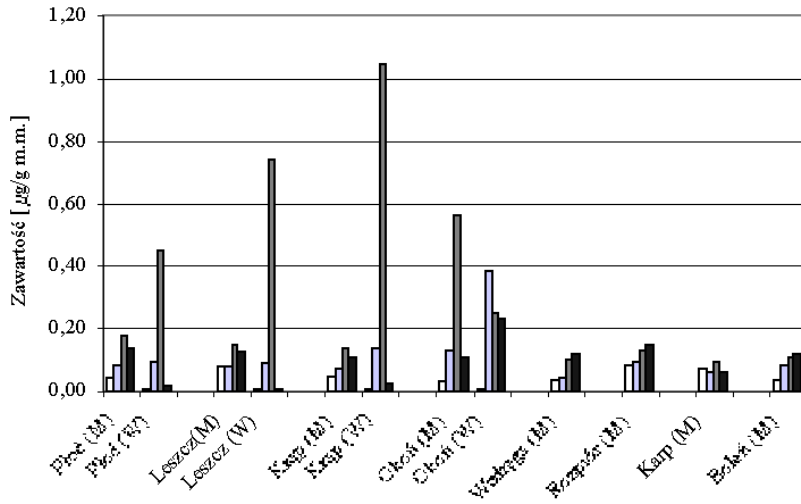
b) Cd



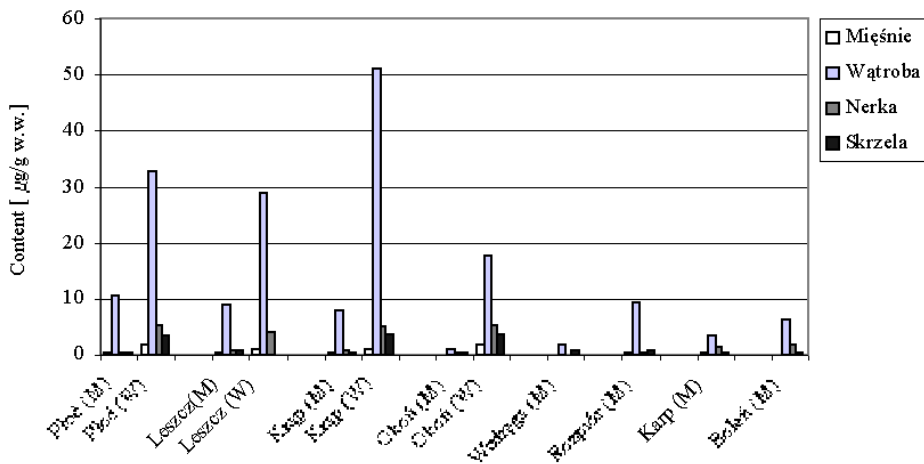
Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w rybach z Międzyodrza (M) oraz Odry w rejonie Wrocławia (W)

Fig. 1. Heavy metals content in fish from Międzyodrza (M) and Odra in Wrocław area (W)

c) Pb

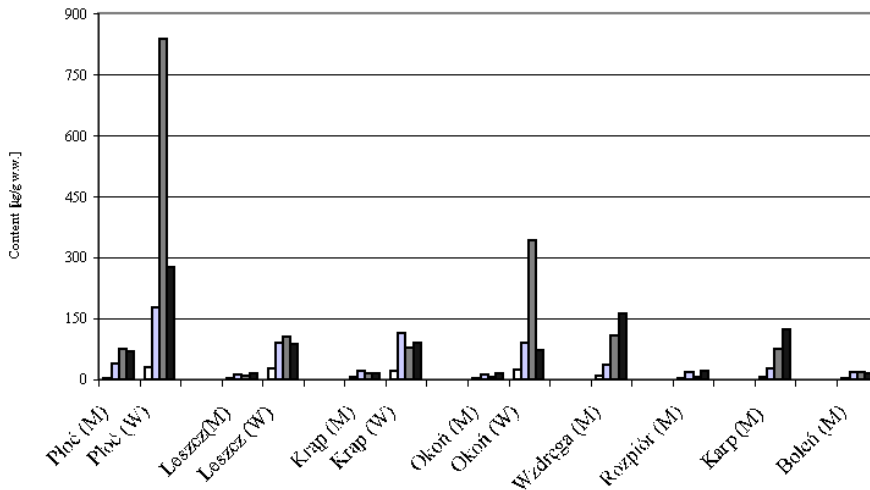


d) Cu



Rys. 1. cd
Fig. 1. cont.

e) Zn



Rys. 1. cd

Fig. 1. cont.

Ołów w największych ilościach występował w skrzelach ryb, co pozwala przypuszczać, że u większości badanych gatunków zwierząt tej grupy był on pobierany drogą oddechową. Równie wysokie, a niekiedy nawet wyższe zawartości ołowiu obserwowano w wątrobach i nerkach. W przypadku gdy zawartość pierwiastka w nerkach jest większa niż w mięśniach można uznać, że procesy wydalenia dominują nad kumulacją. Porównanie zawartości ołowiu w badanych narządach ryb z Odry w rejonie Wrocławia i powyżej Szczecina wskazuje, że ryby w dolnym biegu rzeki zawierały znacznie większe ilości tego metalu. Zawartość ołowiu w mięśniach wszystkich gatunków ryb z Międzyodrza, poza okoniem, osiągnęła lub przekroczyła najwyższą dopuszczalną zawartość w rybach określoną w polskim prawodawstwie (Dziennik Ustaw 2003).

W przeciwieństwie do rtęci, kadmu i ołowiu uznawanych za metale toksyczne miedź jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania organizmów zwierząt w tym także ryb. W badaniach stwierdzono, że na tle wszystkich badanych narządów największe zawartości miedzi wykazywała wątroba, co można tłumaczyć z jednej strony obecnością w tym narządzie metaloenzymów zawierających ten pierwiastek, a z drugiej odkładaniem jego nadmiaru. Poza różnicami międzygatunkowymi w zawartości miedzi większe jej ilości notowano w narządach ryb złowionych w Odrze w rejonie Wrocławia, co jest szczególnie widoczne na przykładzie porównania poziomu metalu w wątrobach.

Cynk tak jak i miedź w organizmie zwierząt pełni pozytywną rolę. W badaniach wykazano, że jego rozmieszczenie w narządach było bardzo zróżnicowane, przy czym w największym stopniu odnotowano to u płoci i okoni odłowionych w Odrze w rejonie Wrocławia. Bardzo wysokie zawartości stwierdzono w nerkach tych ryb. Podobnie jak i w przypadku miedzi większe ilości cynku wykazywały narządy ryb złowionych w górnym odcinku Odry. Notowano także pewne niewielkie różnice międzygatunkowe.

Reasumując można stwierdzić, że zawartość metali ciężkich w narządach ryb była zróżnicowana i zależała również od gatunku. Zwykle najwyższe zawartości rtęci notowano w mięśniach, kadmu w nerkach, ołowiu w skrzelach, a miedzi i cynku w wątrobach.

Wszystkie narządy ryb złowionych w obszarze Międzyodrza zawierały więcej rtęci i ołowiu niż te pochodzące z Odry w rejonie Wrocławia. W przypadku miedzi i cynku relacje były odwrotne. Natomiast stosunek między zawartościami kadmu był zależny od narządu – w rejonie Wrocławia wyższa zawartość tego pierwiastka występowała w nerkach i skrzelach ryb podczas gdy w mięśniach jego stężenie było niższe niż u ryb analogicznych gatunków złowionych w Międzyodrzu. W wątrobach te różnice nie były tak jednoznaczne.

Rysunek 2 przedstawia rozkład zawartości lindanu (γ -HCH), sumy DDT oraz polichlorowanych bifenyli (PCB's) w narządach gatunków ryb powszechnie występujących w Odrze. Niestety z uwagi na brak dostatecznej ilości materiału nie oznaczono zawartości tych ksenobiotyków w nerkach, a także w rybach z Odry w rejonie Wrocławia.

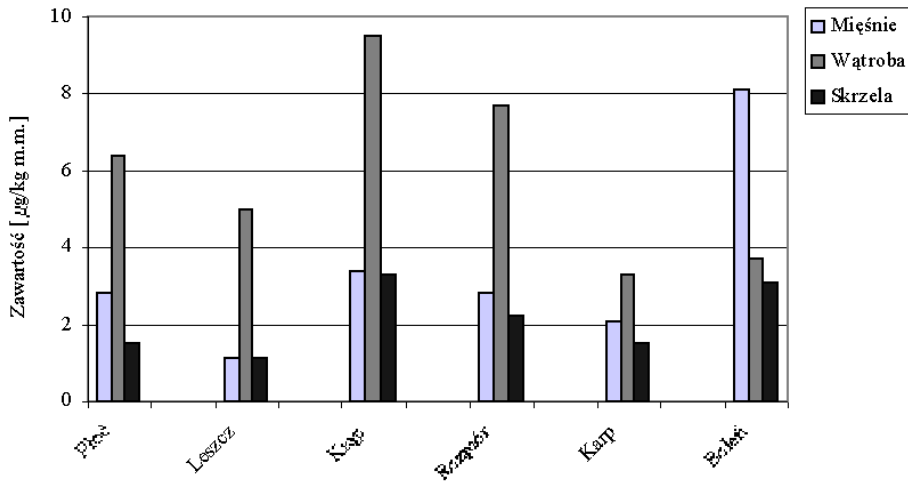
Porównanie zawartości γ -HCH w narządach badanych gatunków ryb wskazuje, że najwięcej lindanu zawierały wątroby, przy czym najwyższy poziom odnotowano w przypadku wątrób krapia (white bream). Mięśnie i nerki ryb większości gatunków zawierały wyraźnie mniejsze ilości tego ksenobiotyku. Jedynie w przypadku bolenia stosunek stężeń układał się odwrotnie – mięśnie wykazywały średnio dwukrotnie więcej lindanu niż wątroby i skrzela.

DDT u ryb również kumulowało się głównie w wątrobie, przy stosunkowo niewielkiej zawartości w mięśniach i skrzelach. Najwyższe stężenia stwierdzono w wątrobach krapia. Również i w przypadku DDT wyjątek stanowiły narządy bolenia, a mianowicie zawartość w mięśniach i wątrobach tego gatunku była dwukrotnie wyższa niż w skrzelach.

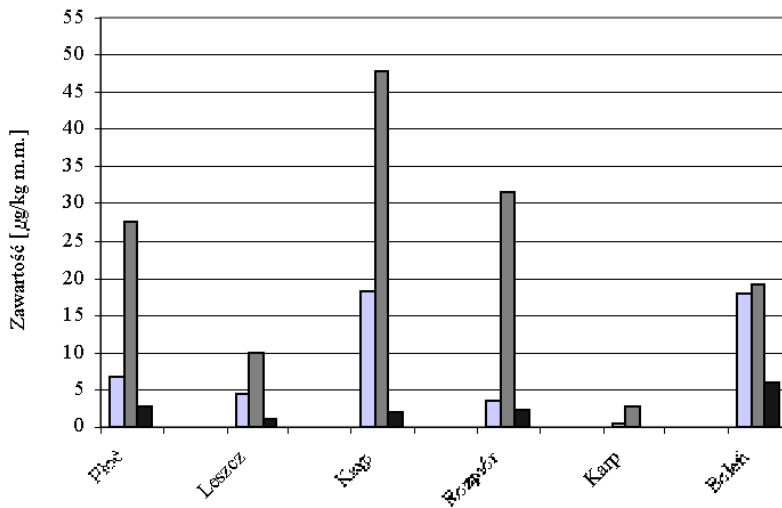
PCB's wykazywały podobny rozkład w narządach ryb jak DDT.

W rybach analizowane węglowodory chlorowane w największych ilościach kumulowały się zazwyczaj w wątrobach, a w dalszej kolejności w mięśniach i skrzelach. Wyjątek stanowiła kumulacja lindanu w narządach bolenia.

a) γ -HCH

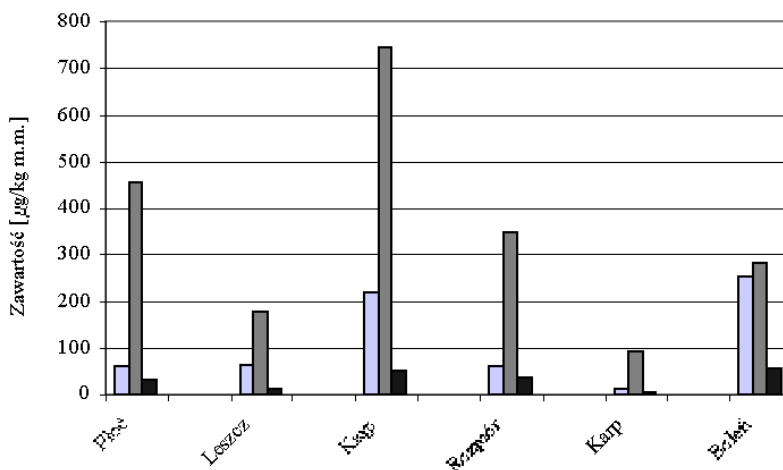


b) Σ DDT



Rys. 2. Zawartość polichlorowanych węglowodorów w rybach z Międzyodrza (M)
Fig. 2. Content of polychlorinated hydrocarbons in fish from Międzyodrze area (M)

c) PCBs



Rys. 2. cd.

Fig. 2. cont.

4. Wnioski

Stwierdzono różnice w zawartości metali ciężkich i węglowodorów chlorowanych w tkankach ryb, przy czym zależały one od gatunku ryby i rodzaju narządu.

Wyższe zawartości rtęci i ołowiu wykazywały narządy ryb złowione w Międzyodrzu niż te pochodzące z Odry w rejonie Wrocławia. W przypadku miedzi i cynku relacje były odwrotne. Natomiast stosunek między zawartościami kadmu nie był tak jednoznaczny i w znacznej mierze zależał od narządu – w rejonie Wrocławia wyższa zawartość tego pierwiastka występowała w nerkach i skrzelach ryb podczas gdy w mięśniach jego stężenie było niższe, a w wątrobach różnice te zmieniały się w zależności od gatunku.

Literatura

1. **Adrian W.:** *A new digestion method for biological material utilising pressure.* At. Absorpt. Newsl. 10, 4, 96. 1971.
2. **Allen-Gil S.M., Martynov V.G.:** *Heavy metal burdens in nine species of freshwater and anadromous fish from Pechora River, northern Russia.* Sci. Total Environ., **160/161:** 653÷659. 1995.

3. **Chodyniecki A., Kurpios M., Protasowicki M., Ociepa A., Juran J.:** *Studies on mercury content in selected fish species from Pomeranian Bay and Szczecin Firth.* Acta Ichthyol. et Piscat., **5**: 51÷57. 1975.
4. **Ciereszko W.:** *Polichlorowane węglowodory w wybranych hydrobiontach ujścia Odry i Zalewu Szczecińskiego.* Studia i Materiały MIR, Seria S, 121÷124. 1993.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. **37**: 326. 2003.
6. **Falandysz J.:** *Chlorinated hydrocarbon in salmon netted in Gdańsk Bay.* Baltic Sea (Poland). Meeresforschung, **29**: 219÷224. 1982.
7. **Jensen, S., Reutengardh L.:** *Determination of the some chlorinated hydrocarbons in biological material.* Baltic Sea Environ. Proc. **12**: 149÷156. 1984.
8. **Johnels A.G., Westermarck T., Berg W., Persson P.I., Sjöstrand B.:** *Pike (Esox lucius L.) and some other aquatic organisms in Sweden as indicators of mercury contamination in the environment.* Oikos, **18**: 323÷333. 1967.
9. **Kozak E., Sebastian M., Suchy M., Szczepaniak W., Szpadt R., Zawada A.:** *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami* (red. R. Szpadt), PIOŚ, Warszawa 1994.
10. **Portmann J.E.:** *The levels of certain metals in fish from costal waters around England and Wales.* Aquaculture, **1**: 91÷96. 1972.
11. **Protasowicki M.:** *Long-term studies on heavy metals in aquatic organisms from River Odra mouth area.* Acta Ichthyol. et Piscat., suppl., **21**: 301÷309. 1991.
12. **Protasowicki M.:** *Comparison techniques of fish sample preparation for heavy metals analysis by flame AAS.* Proc 24th CSI, Garmish-Partenkirchen 15÷20.09.1985. 3, Th I 046, 548÷549. 1985.
13. **Schneider R.:** *Polychlorinated biphenyls (PCBs) in cod tissues from the Western Baltic: Significance of equilibrium partitioning and lipid composition in the bioaccumulation of lipophilic pollutants in gill-breathing animals.* Meeresforschung, **29**: 69÷79. 1982.
14. **Statham C.N., Melancon M.J., Lech J.J.:** *Bioconcentration of xenobiotics in trout bile: a proposed monitoring aid for some waterborne chemicals.* Science, **193**: 680÷681. 1976.
15. **Zitko V., Hutzinger O.:** *Uptake of chloro- and bromobiphenyls, hexachloro- and hexabromobiphenyls by fish.* Bull. Environ. Contamin. Toxicol., **16**: 665÷673. 1976.