

Zawartość rtęci w rybach z Wisły w latach 1998-2002

Content of mercury in fish from Wisła between 1998 and 2002

ELŻBIETA STĘŻYCKA^{1/}, JERZY BZDĘGA^{1/}, KATARZYNA PAWLIKOWSKA^{1/}, ANDRZEJ SIWICKI^{2/}

^{1/} Wojskowy Instytut Higieny i Epidemiologii w Warszawie

^{2/} Zakład Patologii i Immunologii Ryb Instytutu Rybactwa Śródlądowego w Żabiańcu k/Warszawy

Wstęp i cel pracy: Rtęć stanowi istotne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego i zdrowia człowieka. Sole rtęci i w większym stopniu organiczne związki rtęci są łatwo pobierane przez organizmy żyjące w wodzie. Ryby również kumulują ten metal w dużej ilości głównie w tkance mięśniowej. Celem pracy była ocena zanieczyszczenia ryb odłowionych z Wisły.

Materiał i metody: Stężenie rtęci ogółem oznaczono w mięśniach ryb odłowionych z Wisły w pobliżu Warszawy i Włodawka w latach 1998, 2000 i 2002. W latach 2000 i 2002 oznaczono również stężenie rtęci w wątrobie ryb. Do pomiarów użyto metodę zimnych par absorpcyjnej spektrometrii atomowej, po uprzedniej mineralizacji na mokro próbek z użyciem stężonego kwasu siarkowego i roztworu nadmanganianu potasu.

Wyniki: Średnie stężenie rtęci w mięśniach ryb wynosiło $0,102 \pm 0,007$ mg/kg w 1998r., $0,169 \pm 0,012$ mg/kg w 2000r. i $0,209 \pm 0,028$ mg/kg w 2002r., a w wątrobie $0,101 \pm 0,008$ mg/kg w 2000r. i $0,142 \pm 0,024$ mg/kg w 2002r. Najwyższe poziomy rtęci stwierdzono w mięśniach boleń (*Aspius aspius*) i leszcza (*Abramis brama*), $0,450$ mg/kg i $0,330$ mg/kg.

Wnioski: W żadnej z przebadanych próbek ryb stężenie rtęci nie przekraczało wartości dopuszczalnej $0,5$ mg/kg. Jednocześnie, zanieczyszczenie rtęcią ryb z Wisły było większe niż innych ryb słodkowodnych w kraju.

Słowa kluczowe: ryby, rtęć

Background and purpose: Mercury presents great threat to the natural environment and to human health. Mercury salts and to far greater extent organic mercury are readily taken up by organism living in water. Fish also accumulate this metal to high concentration in the muscle tissue. The aim of this study was the assessment of the mercury contamination of the fish fished in the Vistule river.

Material and methods: Total mercury concentration was determined in the muscle tissue of fish fished in Vistula river in the vicinity of Warsaw and Włodawek in the years 1998, 2000 and 2002. In the years 2000 and 2002 the concentration of mercury in the liver tissue was also measured. Mercury was measured using the method of cold-vapour atomic absorption spectrometry after wet digestion of the samples with concentrated sulfuric acid and solution of potassium permanganate.

Results: The average mercury concentration in muscle tissue of fish was $0,102 \pm 0,007$ mg/kg in 1998, $0,169 \pm 0,012$ mg/kg in 2000 and $0,209 \pm 0,027$ mg/kg in 2002, while in liver $0,101 \pm 0,008$ mg/kg in 2000 and $0,142 \pm 0,024$ mg/kg in 2002. The highest levels were found in *Aspius aspius* and in bream (*Abramis brama*), $0,450$ mg/kg and $0,330$ mg/kg respectively.

Conclusion: In none of the examined samples did the concentration of mercury exceed the acceptable value of $0,5$ mg/kg. In the same time the mercury contamination of fish from the Vistule river was higher than the contamination of other fresh-water fish in the country.

Key words: fish, mercury

Cel pracy

Zanieczyszczenie środowiska człowieka metalami ciężkimi, w tym rtęcią, stanowi poważny problem toksykologiczny. Rtęć i jej związki należą do silnych trucizn dla człowieka, powodują uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego oraz działają nefrotoksycznie [1].

Do środowiska wodnego rtęć dostaje się wraz z dopływem ścieków, spływami gruntowymi i powierzchniowymi oraz bezpośrednio z powietrza w wyniku opadów atmosferycznych i suchej depozycji [2].

Rtęć w wodzie występuje głównie jako jony rtęciowe dwu- i jednowartościowe, rtęć elementarna oraz w

postaci metylortęci. Rozpuszczalność soli rtęci w wodzie jest bardzo mała, dlatego zawartość rtęci rozpuszczonej w wodzie jest zwykle niska [3].

Rtęć charakteryzuje się dużą kumulacją w organizmach wodnych i osadach dennych. Ryby pobierają rtęć głównie poprzez przyjmowanie pokarmu oraz w wyniku absorpcji metalu w jonowej formie przez skrzel i przez zewnętrzną warstwę śluzu. Większa część skumulowanej w rybach rtęci występuje w postaci metylortęci. Usuwanie metylortęci z organizmu ryb jest powolne-okres biologicznego półtrwania wynosi kilkaset dni [4].

Na zawartość rtęci w mięśniach ryb wywiera wpływ wiele czynników: zawartość rtęci w wodzie,

temperatura i zawartość tlenu rozpuszczonego, zawartość węgla organicznego, odczyn wody oraz rodzaj spożywanego pokarmu, gatunek, wiek i rozmiar ryb [4].

Celem pracy była ocena zanieczyszczenia rtęcią ryb bytujących w Wiśle w okolicach Warszawy i Włocławka.

Materiał i metody

Ryby złowiono w Wiśle w okolicach Włocławka i Warszawy jesienią 1998 r., 2000 r. i 2002 r. Stężenie rtęci ogółem oznaczono w próbkach mięśni pobranych od 58 ryb, a od 2000 r. również w wątrobach 26 ryb. Do czasu analizy próbki mięśni i wątrób przechowywano w stanie głębokiego zamrożenia (-20°C). Próbkę w ilości 0,4-0,8 g roztwarzano w stężonym kwasie siarkowym przez 1 h w temperaturze 70°C , a następnie przez 2 h z dodatkiem 6% roztworu nadmanganianu potasu. Nadmiar nadmanganianu potasu usuwano przy pomocy roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy. Stężenie rtęci w mineralizacie oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką zimnych par. Jako czynnik redukcyjny stosowano 10% roztwór chlorku cyny II w roztworze kwasu solnego. Pomiary wykonano na aparacie Pye Unicam SP9 800 z wykorzystaniem przystawki do oznaczania rtęci [5].

Wyniki i omówienie

Dopuszczalną zawartość metali w środkach spożywczych określa aktualnie rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13.01.2003r. [6]. Zawartość rtęci dla większości gatunków ryb nie powinna przekraczać 0,5 mg/kg. Dla niektórych wymienionych gatunków ryb – np. szczupak, węgorz, halibut – rozporządzenie wprowadza wyższy poziom zanieczyszczenia rtęcią wynoszący 1 mg/kg.

W żadnej z przebadanych próbek ryb nie wystąpiło przekroczenie dopuszczalnego stężenia rtęci. Najwyższe stężenie rtęci, dla ryb drapieżnych wykry-

to w mięśniach bolenia (*Aspius aspius*) 0,45 mg/kg i 0,35 mg/kg mokrej masy w 2002 r. oraz szczupaka (*Esox lucius*) 0,25 mg/kg w 2000r. Wśród ryb niedrapieżnych najwyższy poziom tego metalu obserwowano w mięśniach leszcza (*Abramis brama*) 0,33 mg/kg w 2000r. i 0,31 mg/kg w 2002 r.

Średnie stężenie rtęci w mięśniach badanych ryb wynosiło 0,122 mg/kg w 1998 r., 0,169 mg/kg w 2000 r. i 0,209 mg/kg w 2002 r. a w wątrobie 0,101 mg/kg w 2000 r. i 0,142 mg/kg w 2002 r. (tab. I). Wyższe średnie stężenie rtęci w rybach odłowionych w 2002 r. w porównaniu 1998 r. i 2000 r., związane jest z tym, że w tym roku badano tylko ryby odłowione w zbiorniku włocławskim w pobliżu tamy, gdzie gromadzi się najwięcej zanieczyszczeń. Wcześniejsza praca wykazała, że ryby z okolic Włocławka są bardziej zanieczyszczone metalami ciężkimi w porównaniu do ryb odłowionych w okolicach Warszawy czy Zalewu Zegrzyńskiego [7]. W rybach odłowionych w 2000 r. w Żalewie Zegrzyńskim wykryto średnio 0,130 mg/kg rtęci.

Według danych z GUS, zawartość rtęci w mięśniach karpia w ostatnich latach była znacznie niższa, średnio wynosiła 0,035 mg/kg, a w 2001 r. mieściła się w zakresie od 0,003 mg/kg do 0,148 mg/kg, z medianą 0,024 mg/kg [8].

Dla leszczy odłowionych z Wisły w okolicach Czerwińska w latach 1996-1997 średnie stężenie rtęci w mięśniach wynosiło odpowiednio 0,106 mg/kg i 0,256 mg/kg, a w wątrobie tych ryb 0,076 mg/kg i 0,174 mg/kg [9]. Ryby niedrapieżne odłowione w Bugo-Narwi zawierały średnio 0,064 mg/kg rtęci, a drapieżne 0,189 mg/kg [10].

W przypadku ryb słodkowodnych charakterystyczny jest duży rozrzut wyników w zależności od miejsca połowu [4]. Według wieloletnich danych z piśmiennictwa, Szprengier-Juszkiewicz podaje, że stężenie rtęci w rybach odłowionych z Wisły jest czterokrotnie wyższe w porównaniu do ryb z innych łowisk [11].

Tab. I. Stężenie rtęci ogółem w mięśniach i wątrobie ryb złowionych w Wiśle (mg/kg mokrej masy)

Rok	Miejsce połowu	Rodzaj prób	Liczba ryb	Średnia (odchylenie standardowe)	Rozrzut	Mediana
1998	okolice Warszawy	mięśnie	20	0,122 (0,007)	0,055-0,151	0,115
2000	okolice Warszawy	mięśnie	14	0,151 (0,013)	0,069-0,221	0,147
		wątroba	10	0,105 (0,010)	0,070-0,161	0,112
	okolice Włocławka	mięśnie	10	0,193 (0,019)	0,090-0,330	0,184
		wątroba	8	0,095 (0,013)	0,047-0,160	0,112
	Wisła (ogółem)	mięśnie	24	0,169 (0,012)	0,069-0,330	0,192
		wątroba	18	0,101 (0,008)	0,047-0,161	0,098
2002	okolice Włocławka	mięśnie	14	0,209 (0,027)	0,106-0,450	0,164
		wątroba	8	0,142 (0,024)	0,067-0,288	0,133

Średnie stężenie rtęci w wątrobie ryb stanowiło od 50% do 70% średniego stężenia rtęci w mięśniach ryb. Ryby kumulują rtęć głównie w tkance mięśniowej, w mniejszym stopniu w wątrobie i jelitach.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że ryby pochodzące z Wisły mimo, że nie wykazują przekroczenia dopuszczalnego stężenia rtęci, są w dalszym ciągu bardziej zanieczyszczone rtęcią w porównaniu do ryb słodkowodnych w skali całego kraju.

Wnioski

1. Stężenie rtęci w rybach bytujących w Wiśle nie przekracza obowiązujących norm.
2. Wysokie stężenie rtęci, szczególnie w mięśniach ryb drapieżnych odłowionych w okolicach Włocławka świadczy o utrzymujących się zasobach rtęci w zbiorniku włocławskim.

Piśmiennictwo / References

1. Inorganic Mercury. Environmental Health Criteria 118, IPCS (International Program on Chemical Safety) WHO, Geneva 1991.
2. Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa 1999, 170.
3. Dojlido JR. Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995, 92.
4. Downs SG, Macleod CL, Lester JN. Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish. *Water Air Soil Poll* 1998, 108: 149-187.
5. Whideside PJ. Introduction to Atomic Absorption Spectrophotometry. Pye Unicam Ltd, Cambridge 1979, 67.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. Dz. U. Nr 37, poz. 326 w sprawie maksymalnych zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności.
7. Stężycka E, Bzdęga J, Siwicki A. Zanieczyszczenie kadmem, ołowiem i rtęcią ryb odłowionych z Zalewu Zegrzyńskiego i Wisły. *Problemy Higieny* 2001, 73, 138-141.
8. Rocznik Statystyczny. Ochrona Środowiska. GUS. Warszawa 2002.
9. Zarski TP i wsp. Der Einfluß des Hochwassers auf den Quecksilbergehalt verschiedener Fischgewebe im Mittellauf der Veichsel. *Mat. Konf. Nauk.: Mengen -und Spurenelemente*. 19 Arbeitstanung. Jena, 2000 1147-1150.
10. Budzińska-Wrzesień E, Wrzesień R. Aktualne problemy skażenia rtęcią ryb pochodzących ze zlewiska Bugo-Narew. *Żywnie Człowieka i Metabolizm*, 2000, XXVII, Suplement: 307-309.
11. Szprengier-Juszkiewicz T. Skażenie rtęcią żywności pochodzenia zwierzęcego w Polsce. *Med Wet* 1996, 52: 163-166.