

# Zawartość chromu, niklu, cynku i miedzi w tkankach słodkowodnych ryb wszystkożernych i drapieżnych oraz w wodzie i osadach dennych<sup>1)</sup>

JÓZEF SZKODA, JAN ŻMUDZKI, AGNIESZKA NAWROCKA

Zakład Farmakologii i Toksykologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach,  
Al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy

Otrzymano 24.02.2015

Zaakceptowano 15.04.2015

Szkoda J., Żmudzki J., Nawrocka A.

## Concentrations of chromium, nickel, zinc and copper in the tissues of freshwater omnivorous and predatory fish, in water and in sediment

### Summary

Between 2011 and 2013, the concentrations of chromium, nickel, zinc and copper were determined in the muscle of different species of freshwater fish (omnivorous and predatory), in water and in sediments. Samples were collected from 10 areas, including the major rivers and lakes in Poland, affected by different sources of environmental pollution (industrial, municipal, and agricultural). The concentrations of Cr, Ni, Zn and Cu were analysed by atomic absorption spectrometry in 397 muscle and liver samples of fish and in 128 samples of sediments and water. The analytical procedures were covered by the quality assurance programme. The present studies showed that the average concentrations of chromium (0.065 mg/kg) and nickel (0.043 mg/kg) in the muscles of fish were low. The concentrations of zinc and copper were higher: 12.64 mg/kg in the muscles and 32.88 mg/kg in the liver for Zn, and, 0.44 mg/kg in the muscles and 10.81 mg/kg in the liver for Cu. The concentrations of the elements under analysis in water were below the limit of quantification methods. The highest concentrations of these elements were found in sediments from the Vistula River at the height of Kraków and Warsaw and from the Odra River at the height of Wrocław.

Our studies and results from the available literature indicate that the concentrations of Cr, Ni, Zn, and Cu in the tissues of fish do not pose a risk to consumers' health.

**Keywords:** chromium, nickel, zinc, copper, fish, sediments

Problem skażenia ryb i innych organizmów wodnych pierwiastkami toksycznymi związany jest z zanieczyszczeniem wód w wyniku szeroko rozumianej działalności człowieka.

Zawartość pierwiastków toksycznych, w tym również chromu i niklu w rybach, osadach czy wodzie są przedmiotem wielu badań naukowych (5, 12, 13, 23-25).

W badaniach prowadzonych nad toksycznością chromu i niklu dla ryb wykazano, że nadmierna ilość w środowisku wodnym poważnie wpływa na najważniejsze organy i normalne zachowanie tych zwierząt (23, 24), jednak główne funkcje biologiczne chromu to aktywacja wielu enzymów biorących udział w utrzymaniu prawidłowej struktury białek oraz regulacji przemiany cukrów i tłuszczów w organizmie (10, 16, 18, 23). Z kolei rola niklu w fizjologii zwierząt i człowieka pozostaje niejasna, pierwiastek ten zaliczany jest do śladowych, a główne funkcje biologiczne niklu to

aktywacja wielu enzymów. Wykazuje on także działanie immunotoksyczne i rakotwórcze. Jest najbardziej rozpowszechnionym alergenem, a jednocześnie trudny do wyeliminowania z bezpośredniego otoczenia (4, 6, 8). Z kolei takie pierwiastki, jak cynk i miedź, odgrywają ważną rolę w układzie biologicznym zwierząt (9, 11, 27). Wpływają one korzystnie na funkcjonowanie organizmów wodnych przy niskich stężeniach, zaś przy wyższych stężeniach mogą być potencjalnie toksyczne. Z uwagi na powszechność występowania chromu, niklu, cynku i miedzi badanie zawartości w rybach i osadach stanowi istotne źródło informacji o obecności tych pierwiastków w środowisku.

Celem badań była ocena zawartości chromu, niklu, cynku i miedzi w wybranych gatunkach wolno żyjących ryb słodkowodnych bytujących w różnych akwenach na terenie Polski (rzeki, jeziora, zbiorniki wodne) oraz w osadach dennych i wodzie. Ryby, ze względu na zajmowaną pozycję w wodnym łańcuchu troficznym, są dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska

<sup>1)</sup> Badania wykonano w ramach projektu rozwojowego NCBR Nr 12-0127-10.

wodnego metalami. Stężenie badanych pierwiastków (Cr, Ni, Zn i Cu) w tkankach, tj. mięśniach i wątrobie jest wypadkową procesów kumulacji i detoksykacji, na które istotnie wpływają czynniki środowiskowe. W pracy dokonano także oceny zawartości tych pierwiastków w rybach w aspekcie zagrożeń dla zdrowia człowieka.

### Materiał i metody

W latach 2011-2013 badaniom poddano różne gatunki ryb słodkowodnych (wszystkożerne i drapieżne), osady i wodę pochodzące z tego samego środowiska wodnego. Przy wyborze do badania różnych gatunków ryb brano pod uwagę sposób ich odżywiania, a także oddziaływanie lokalnego środowiska. Ryby wszystkożerne żywią się przeważnie częściami roślin, glonami i drobnymi zwierzętami bezkręgowymi. Natomiast ryby drapieżne, a szczególnie dorosłe osobniki zjadają wyłącznie większe żywe organizmy. Materiał do badań pobrano z 10 akwenów w liczbie: ryby – 397 (wszystkożerne – 238 i drapieżne – 159) (tab. 1) oraz osad – 138 próbek i woda – 138 próbek. Próbkę zostały pobrane z następujących rzek i jezior:

– Wisły na wysokości Krakowa i Warszawy, gdzie głównymi źródłem zanieczyszczenia tej rzeki są ścieki przemysłowe, komunalne oraz spływające z pól nawozy. Zanieczyszczenia te przyczyniają się do występowania w wodach niebezpiecznych substancji chemicznych, w tym metali toksycznych. W Wiśle, zarówno w Krakowie, jak i Warszawie występuje wszelka biała ryba, a głównie leszcze, okonie, płocie, krąpie, sumy, sandacze i szczupaki;

– Odry na wysokości Wrocławia i ujścia Warty, gdzie największy problem wśród wielu zanieczyszczeń chemicznych stanowią niezmiennie metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Są to substancje stosowane w dużych ilościach zarówno w różnych gałęziach przemysłu, jak i w życiu codziennym. Ważnym elementem obciążającym wody powierzchniowe tej rzeki są rozproszone źródła emisji, a szczególnie rolnictwo. Mimo zanieczyszczeń w Odrze występuje wiele gatunków ryb, m.in. leszcze, płocie, sumy, bolenie, pstrągi, szczupaki, sandacze i okonie;

– rzeki Wkry, gdzie poważnym problemem powodującym degradację wód są zanieczyszczenia z kanalizacji ściekowej na terenach wiejskich oraz zanieczyszczenie

wód gospodarką ściekową i rolniczą poprzez punktowe zanieczyszczenia z gospodarstw rolnych ukierunkowanych na hodowlę drobiu, trzody chlewnej czy bydła. Głównymi gatunkami ryb, które występują na większości odcinków Wkry, są: boleń, brzana, leszcz, kleń, jaź, szczupak, okoń, płoć;

– rzeki Brdy, gdzie w strukturze przestrzennej tego regionu występują: rolnictwo i przetwórstwo rolno-spożywcze, przemysł lekki, turystyka z lasami i licznymi jeziorami. W przypadku rolnictwa specyficzna dla terenu jest przemysłowa produkcja trzody chlewnej i intensywne nawożenie pól gnojowicą, co powoduje zanieczyszczenie wód gruntowych oraz degradację chemiczną i biologiczną gleby;

– jeziora Łańskiego i jeziora Maróz – Pojezierze Mazurskie, wody tych jezior zaliczono do II klasy czystości i otoczone jest niemal ze wszystkich stron wielkim kompleksem leśnym. Bogatą ichtiofaunę tworzą liczne gatunki ryb, a najczęściej poławiane są duże płocie, leszcze, okonie, szczupaki i węgorze;

– jeziora Lipczyno Wielkie – Pojezierze Pomorskie, czyste ekologicznie jezioro położone na obszarze powiatu człuchowskiego, otoczone sosnowymi borami;

– Dunajca w okolicach Zbiornika Rożnowskiego, który powstał w wyniku spiętrzenia wód Dunajca na 80 km rzeki. Wody zbiornika ulegają stopniowemu zamulaniu w wyniku nanoszenia przez Dunajec i wpadające do niego potoki żwiru i mułów. W zbiorniku dominują leszcze, płocie, okonie i sandacze;

– zbiornika Elektrowni Rybnik, utworzonego przez spiętrzenie wód rzecznych Rudy zaporą w Rybniku Stodołach dla potrzeb elektrowni. Jest to elektrownia węglowa, gdzie pył węglowy może zanieczyszczać glebę i wodę różnymi substancjami toksycznymi. Specyficzne warunki (woda ciepła miesza się z zimną) spowodowały, że występują tam liczne okazy wielu gatunków ryb: karpia, płocia, leszcza, sandacza, okonia.

W pobieranie próbek ryb do badań zaangażowani byli przedstawiciele Inspekcji Weterynaryjnej oraz Polskiego Związku Wędkarskiego. Ryby, osad i woda były pobierane i dostarczane do laboratorium przez Inspekcję Weterynaryjną w okresie wiosenno-letnim każdego roku.

Po dostarczeniu ryb do laboratorium w PIWet-PIB w Puławach były one niezwłocznie poddawane ocenie (stan zdrowotny, gatunek, wiek, długość, masa) oraz obróbce celem przygotowania próbek laboratoryjnych. W kolejnym etapie przygotowania próbek laboratoryjnych pobierano wątrobę, usuwano łuski oraz filetowano. Następnie każdą próbkę mięśni ryb mielono oddzielnie na maszynie do mielenia. Tak przygotowane próbki laboratoryjne mięśni i wątrób do czasu analizy przechowywano w woreczkach foliowych w stanie zamrożonym, w temp.  $-20^{\circ}\text{C}$ . Otrzymane próbki osadów i wody przechowywano w chłodziarce w temp.  $6^{\circ}\text{C}$ .

Tkanki ryb (mięśnie, wątroba) i wodę mineralizowano na sucho w piecu elektrycznym w temp.  $450^{\circ}\text{C}$ . Osady mineralizowano na mokro, wykorzystując do tego celu wyso-

Tab. 1. Badane gatunki ryb słodkowodnych

Ryby wszystkożerne	Liczba próbek	Ryby drapieżne	Liczba próbek
Płoć ( <i>Rutilus rutilus</i> )	106	Szczupak ( <i>Esox lucius</i> )	60
Leszcz ( <i>Abramis brama</i> )	100	Sandacz ( <i>Sander lucioperca</i> )	32
Lin ( <i>Tinca tinca</i> )	13	Okoń ( <i>Perca fluviatilis</i> )	25
Ukleja ( <i>Alburnus alburnus</i> )	2	Karaś ( <i>Carassius carassius</i> )	2
Krap ( <i>Blicca bjoerkna</i> )	16	Jaź ( <i>Leuciscus idus</i> )	5
Brzana ( <i>Barbus barbus</i> )	1	Kleń ( <i>Squalius cephalus</i> )	8
		Miętusz ( <i>Lota lota</i> )	8
		Sum ( <i>Silurus glanis</i> )	10
		Sumik ( <i>Ameiurus nebulosus</i> )	4
		Boleń ( <i>Leuciscus aspius</i> )	5
Razem	238	Razem	159

kociśnieniowy piec mikrofalowy. Wszystkie badane pierwiastki analizowano metodami z wykorzystaniem technik absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Oznaczenia chromu i niklu przeprowadzono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym. Cynk i miedź oznaczano metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej (19).

Ważnym elementem prowadzonych badań jest zapewnienie jakości stosowanych procedur analitycznych. Stosowane w tych badaniach procedury oznaczenia Cr, Ni, Cu i Zn zostały zwalidowane i są sprawdzane w badaniach wewnątrzlaboratoryjnych i międzylaboratoryjnych poprzez analizę próbek kontrolnych wzbogaconych, a także analizę certyfikowanych materiałów referencyjnych. Laboratorium uczestniczy regularnie w krajowych badaniach biegłości, a także w badaniach biegłości organizowanych przez Laboratoria Referencyjne Unii Europejskiej (EURL-CEFAO, ISS, Rzym, Włochy oraz EURL w Geel, Belgia).

### Wyniki i omówienie

Wyniki przeprowadzonych badań (w mg/kg świeżej masy) zestawiono w tab. 2 i 3 oraz na ryc. 1.

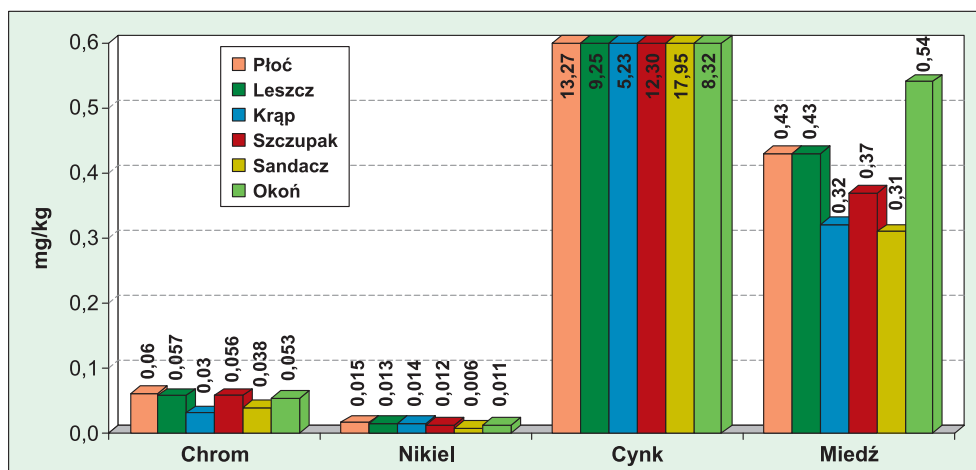
Chrom – średnia zawartość tego pierwiastka w mięśniach ryb wszystkich rodzajów i drapieżnych była zbliżona we wszystkich akwenach i wynosiła, odpowiednio, 0,064 i 0,066 mg/kg. W poszczególnych akwenach

średnia zawartość chromu w mięśniach ryb wszystkich rodzajów i drapieżnych była zawarta, odpowiednio, w zakresie 0,026 – 0,091 mg/kg i 0,026 – 0,145 mg/kg (tab. 2). Najwyższą zawartość chromu stwierdzono w wątrobach ryb wszystkich rodzajów, a szczególnie w rybach pochodzących ze Zbiornika Elektrowni Rybnik (tab. 3), gdzie zawartość średnia tego pierwiastka wynosiła 0,512 mg/kg, zaś zawartość maksymalna była wielokrotnie wyższa i wynosiła 2,48 mg/kg. Z zestawienia średnich stężeń chromu w mięśniach wybranych gatunków ryb wynika, że pierwiastek ten na podobnym poziomie występował u takich gatunków, jak: płoć, leszcz, szczupak, okoń i blisko dwukrotnie niższym u krapki oraz sandacza (ryc. 1). Podobne zawartości chromu w mięśniach i wątrobach ryb słodkowodnych stwierdzali inni autorzy (17, 21, 22). W badanych próbkach wody stężenie chromu kształtowało się poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody, tj. 0,003 mg/kg. Znacznie wyższe poziomy tego metalu stwierdzono w badanych osadach, gdzie zawartość chromu wynosiła od 2,017 mg/kg (rzeka Wkra) do 49,18 mg/kg s.m. (rzeka Wisła na wysokości Krakowa). Mimo tak znacznych rozbieżności w zawartości chromu w analizowanych osadach, w żadnej próbce nie stwierdzono stężenia wyższego od wartości granicznej PEL

Tab. 2. Zawartość pierwiastków w mięśniach ryb z wybranych akwenów (mg/kg św.m.)

Region	Wskaźniki	Cr		Ni		Zn		Cu	
		wszystkożerne	drapieżne	wszystkożerne	drapieżne	wszystkożerne	drapieżne	wszystkożerne	drapieżne
Wisła (Kraków)	n	43	11	43	11	43	11	43	11
	średnia	0,039	0,030	0,020	0,034	10,67	9,85	0,35	0,34
	maks	0,247	0,060	0,050	0,081	21,49	14,21	0,53	0,55
Wisła (Warszawa)	n	23	20	23	20	23	20	23	20
	średnia	0,072	0,133	0,026	0,039	7,65	10,06	0,37	0,31
	maks	0,423	1,14	0,058	0,481	17,32	22,22	0,59	0,56
Odra (Wrocław)	n	15	18	15	18	15	18	15	18
	średnia	0,081	0,145	0,023	0,009	13,81	10,79	0,48	0,42
	maks	0,393	0,753	0,161	0,012	22,37	14,03	0,62	0,48
Odra (Ujście Warty)	n	19	9	19	9	19	9	19	9
	średnia	0,063	0,034	0,008	0,020	10,37	12,08	0,82	0,93
	maks	0,383	0,383	0,025	0,095	19,93	23,64	1,60	1,86
Wkra (pow. żuromiński, fermi drobiowe)	n	37	21	37	21	37	21	37	21
	średnia	0,056	0,032	0,008	0,004	11,43	11,87	0,43	0,34
	maks	0,413	0,151	0,025	0,018	21,39	28,51	1,45	0,47
Brda (pow. człuchowski, fermi trzody chlewnej)	n	29	29	29	29	29	29	29	29
	średnia	0,06	0,053	0,005	0,006	17,73	14,71	0,53	0,44
	maks	0,64	0,327	0,016	0,034	70,98	40,78	0,84	1,91
J. Łąskie, J. Maróz (Pojezierze Mazurskie)	n	21	21	21	21	21	21	21	21
	średnia	0,026	0,077	0,004	0,005	11,46	23,39	0,46	0,25
	maks	0,191	0,424	0,009	0,01	20,78	35,93	0,62	0,45
J. Lipczyno Wielkie (Pojezierze Pomorskie)	n	12	13	12	13	12	13	12	13
	średnia	0,091	0,067	0,005	0,004	21,08	16,95	0,61	0,43
	maks	0,641	0,327	0,015	0,009	70,98	40,78	0,84	0,53
Dunajec (Zb. Rożnowski)	n	14		14		14		14	
	średnia	0,059	nb	0,019	nb	10,92	nb	0,43	nb
	maks	0,265		0,050		19,64		0,55	
Zbiornik Elektr. Rybnik	n	25	17	25	17	25	17	25	17
	średnia	0,088	0,026	0,009	0,004	8,39	6,63	0,30	0,21
	maks	0,506	0,099	0,019	0,008	21,56	15,07	0,45	0,36

Objaśnienie: św.m. – świeża masa; nb – nie badano



Ryc. 1. Stężenia pierwiastków w mięśniach ryb (wartości średnie w mg/kg św.m.)

(Probable Effects Levels), która dla tego pierwiastka wynosi 90 mg/kg s.m. (3). Wartości wyższe od tego poziomu mogą być szkodliwe dla bytujących w tym środowisku organizmów wodnych.

W niektórych krajach ustalono, że w pełnej diecie pobranie chromu całkowitego powinno się kształtować w zakresie od 20 µg/dzień dla dzieci do 70 µg/dzień dla osób dorosłych. Pobranie tego pierwiastka na poziomie mediany dla całej populacji europejskiej wynosi od

30 µg/dzień dla dzieci do 100 µg/dzień dla dorosłych (10). Uwzględniając średnie stężenie tego pierwiastka w mięśniach ryb na poziomie 0,060 mg/kg, absorpcję z żywnością w zakresie 0,4-2,5% (10), należy przypuszczać, że przy spożyciu tak niewielkiej ilości ryb dostarcza się do organizmu tylko nieznaczna ilość tego pierwiastka.

Nikiel – przeprowadzone badania wykazały, że pierwiastek ten w badanych tkankach ryb słodkowodnych (tab. 2) występuje w niskich stężeniach. W mięśniach wybranych gatunków ryb (ryc. 1) średnia zawartość wynosiła od 0,006 do 0,15 mg/kg. Wielokrotnie wyższe zawartości średnie stwierdzono w rybach pochodzących z Wisły i Odry w porównaniu z pozostałymi badanymi regionami. Podobnie, choć na wyższym poziomie, układały się stężenia niklu stwierdzane w wątrobach ryb (tab. 3). W badaniach nad zawartością niklu w rybach słodkowodnych prowadzonych przez wielu autorów

Tab. 3. Zawartość pierwiastków w wątrobie ryb z wybranych akwenów (mg/kg św.m.)

Region	Wskaźniki	Cr		Ni		Zn		Cu	
		wszystkożerne	drapieżne	wszystkożerne	drapieżne	wszystkożerne	drapieżne	wszystkożerne	drapieżne
Wisła (Kraków)	n	43	11	43	11	43	11	43	11
	średnia	0,042	0,044	0,198	0,072	25,38	18,57	8,81	8,85
	maks	0,188	0,071	3,962	0,305	89,67	26,93	22,91	24,62
Wisła (Warszawa)	n	23	20	23	20	23	20	23	20
	średnia	0,044	0,051	0,054	0,028	41,78	39,46	11,20	7,83
	maks	0,211	0,288	0,204	0,111	90,62	63,45	20,42	20,74
Odra (Wrocław)	n	15	18	15	18	15	18	15	18
	średnia	0,067	0,025	0,079	0,103	29,69	25,42	22,97	6,37
	maks	0,275	0,100	0,114	0,154	38,40	30,69	48,85	10,78
Odra (ujście Warty)	n	19	9	19	9	19	9	19	9
	średnia	0,034	0,075	0,033	0,030	18,75	33,61	9,99	10,29
	maks	0,066	0,201	0,086	0,056	28,02	68,04	19,51	37,47
Wkra (pow. żuromiński, fermi drobiowe)	n	37	21	37	21	37	21	37	21
	średnia	0,078	0,058	0,041	0,059	60,56	26,45	15,31	3,33
	maks	0,128	0,149	0,210	0,148	96,57	77,6	21,63	14,68
Brda (pow. człuchowski, fermi trzody chlewnej)	n	29	29	29	29	29	29	29	29
	średnia	0,010	0,015	0,001	0,068	20,39	45,21	5,25	7,59
	maks	0,018	0,048	0,001	0,444	27,73	71,33	7,37	11,26
J. Łąskie, J. Maróz (Poj. Mazurskie)	n	21	21	21	21	21	21	21	21
	średnia	0,048	0,021	0,023	0,062	34,10	40,24	10,18	37,18
	maks	0,091	0,046	0,373	0,088	41,82	74,25	22,19	45,22
J. Lipczyno Wielkie (Poj. Pomorskie)	n	12	13	12	13	12	13	12	13
	średnia	0,021	0,013	0,021	0,142	23,57	36,46	10,20	4,64
	maks	0,064	0,040	0,301	1,41	32,66	81,37	18,04	24,20
Dunajec (Zb. Rożnowski)	n	14		14		14		14	
	średnia	0,049	nb	0,107	nb	41,49	nb	26,13	nb
	maks	0,081		0,216		82,15		43,8	
Zbiornik Elektr. Rybnik	n	25	17	25	17	25	17	25	17
	średnia	0,512	0,305	0,050	0,015	48,22	16,97	28,95	4,35
	maks	2,480	1,167	0,265	0,024	106,47	21,64	61,8	10,62

Objaśnienie: jak w tab. 2.

w różnych częściach świata wykazano, że nikiel występował na bardzo zróżnicowanym poziomie, od setnych części mg/kg do kilku mg/kg s.m. (1, 26). W badanych próbkach wody nie stwierdzono niklu w stężeniu powyżej granicy oznaczalności stosowanej metody tj. 0,010 mg/kg.

W badanych próbkach osadów nikiel stwierdzono w zakresie od 1,32 mg/kg s.m. do 39 mg/kg s.m. Wartość tła geochemicznego dla tego pierwiastka (5 mg/kg s.m.) została przekroczona w 26% badanych próbek pobranych głównie z Wisły na wysokości Krakowa. Wartość graniczna PEL dla niklu wynosząca 42 mg/kg s.m. nie została przekroczona w żadnej z analizowanych próbek (3). Pobranie niklu z diety kształtuje się na poziomie około 150 µg/dzień, tj. około 2,5 µg/kg masy ciała/dzień (8). Uwzględniając zawartość niklu stwierdzoną w rybach na poziomie niskich setnych części mg/kg oraz absorpcję z żywności na poziomie około 1%, należy stwierdzić, że oznaczone zawartości nie stanowią zagrożenia dla zdrowia konsumenta.

Cynk i miedź – pierwiastki te charakteryzują się szeroką gamą funkcji życiowych i są obecne w każdej komórce żywego organizmu. Znajomość występowania tych pierwiastków jest niezwykle ważna zarówno w odniesieniu do miejsca ich bytowania, jak i spożycia przez ludzi.

Średnia zawartość cynku w mięśniach ryb wszystkich rodzajów i drapieżnych dla wszystkich badanych regionów kształtowała się na poziomie około 13 mg/kg. Najwyższą średnią zawartość tego pierwiastka stwierdzono w mięśniach szczupaków – 17,95 mg/kg (ryc. 1), zaś wartość maksymalna była dwukrotnie wyższa. W badaniach prowadzonych przez Papagiannisa i wsp. na terenie Grecji (21) oraz Bilandžića i wsp. na terenie Chorwacji (2) w mięśniach ryb słodkowodnych cynk stwierdzano na podobnym poziomie. Znacznie wyższe zawartości cynku stwierdzono w wątrobach, gdzie zawartość średnia Zn dla ryb wszystkich rodzajów wynosiła 34,38 mg/kg, zaś wartość maksymalna przekroczyła poziom 100 mg/kg (tab. 3). Podobnie wyższe zawartości cynku w wątrobach w porównaniu z mięśniami zostały stwierdzone przez Jarića i wsp. (14). W analizowanych próbkach wody oznaczone stężenie cynku kształtowało się znacznie poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody, tj. 0,10 mg/kg. Natomiast w badanych osadach cynk występował w dość szerokim zakresie stężeń: od kilku mg/kg s.m. w próbkach pobranych z rzek i jezior mazurskich do ponad 500 mg/kg s.m. w próbkach pobranych z Wisły na wysokości Krakowa. W 23% badanych próbek osadów z tej miejscowości została przekroczona wartość PEL, która dla cynku została określona na poziomie 315 mg/kg s.m. (3). Zgodnie z opinią naukową opracowaną przez European Food Safety Authority (EFSA), spożycie tego pierwiastka obliczone na poziomie 97,5 percentyla powinno wynosić: 6,2 do 10,27 mg/dzień dla kobiet i od 5 do 12,5 mg/dzień dla mężczyzn (9).

Na podobnym poziomie zostało ustalone spożycie tego pierwiastka dla populacji polskiej (15).

Miedź – średnia zawartość tego pierwiastka w mięśniach ryb wszystkożernych wynosiła 0,48 mg/kg zaś w mięśniach ryb drapieżnych 0,41 mg/kg. Około dwukrotnie wyższą zawartość Cu stwierdzono w mięśniach ryb odłowionych w Odrze u Ujścia Warty (tab. 2). Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości miedzi w tej tkance zależnie od gatunku (ryc. 1). Wielokrotnie wyższe zawartości miedzi stwierdzono w wątrobach badanych ryb: wszystkożernych – 14,90 mg/kg, drapieżnych – 6,71 mg/kg. W badaniach prowadzonych przez wielu autorów na terenie Europy stężenie tego pierwiastka zarówno w mięśniach, jak i wątrobach badanych ryb utrzymywało się na podobnym lub nieco wyższym poziomie (1, 7, 17, 20). Ustalono, że zawartość Cu w tkankach zwierząt gospodarskich nie powinna być wyższa niż 5 mg/kg w mięsie i 30 mg/kg w nerkach i podrobach jadalnych (11). Średnie spożycie miedzi przez osoby dorosłe w krajach europejskich szacuje się w zakresie od 1,0-2,0 mg/dzień (11). Zalecane dzienne pobranie tego pierwiastka dla populacji polskiej jest nieco niższe i wynosi 0,9 mg/dzień (15).

Stężenie miedzi w wodzie z badanych akwenów było poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody, tj. 0,040 mg/kg. W badanych osadach miedź występowała na dość zróżnicowanym poziomie. Najniższą średnią zawartość tego pierwiastka stwierdzono w próbkach osadów pobranych z jeziora Lipczyńskie Wielkie (1,19 mg/kg) zaś najwyższą w osadach pobranych z Wisły na wysokości Warszawy (30,19 mg/kg s.m.), gdzie zawartość maksymalna osiągnęła poziom 172 mg/kg s.m. Zawartość ta była niższa od granicznej wartości PEL, która dla miedzi została ustalona na poziomie 197 mg/kg s.m. (3). W badaniach osadów prowadzonych przez innych autorów (5, 26) stężenie miedzi kształtowało się w zakresie od 17,86 do 49,88 mg/kg s.m.

Kontrolowanie zawartości chromu, niklu, cynku i miedzi w tkankach ryb w odniesieniu do gatunku i miejsca ich bytowania jest niezwykle ważne w aspekcie oceny narażenia konsumenta. Mimo braku dopuszczalnych limitów w rybach dla badanych pierwiastków, w świetle przeprowadzonych badań oraz dostępnego piśmiennictwa nie stanowią one zagrożenia dla zdrowia człowieka. Jednoczesne oznaczanie tych pierwiastków w wodzie, osadach i rybach stanowi istotne źródło informacji o ich obecności w środowisku.

### Piśmiennictwo

1. Bervoets L., Blust R.: Metal concentrations in water, sediment and gudgeon (*Gobio gobio*) from a pollution gradient: relationship with fish condition factor. *Environ. Pollut.* 2003, 126, 9-19.
2. Bilandžić N., Sedak M., Dokić M., Varenina I., Solomun Kolanović B., Božić D., Brstilo M., Šimić B.: Determination of zinc concentrations in foods of animal origin, fish and shellfish from Croatia and assessment of their contribution to dietary intake. *J. Food Comp. Anal.* 2014, 35, 61-66.
3. Bojakowska I., Sokolowska G.: Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegl. Geol.* 1998, 46, 49-54.

4. *Cempel M., Nikel G.*: Nickel: A review of its sources and Environmental toxicology. Polish J. Environ. Stud. 2006, 15, 375-382.
5. *Chale F. M. M.*: Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissues from Lake Tanganyika. Sci. Total. Environ. 2002, 299, 115-121.
6. *Denkhaus E., Salnikow K.*: Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. Crit. Rev. Oncol. Hemat. 2002, 42, 35-56.
7. *Djedjibegovic J., Larssen T., Skrbo A., Marjanović A., Sober M.*: Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Food Chem. 2012, 131, 469-476.
8. EFSA; Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Nickel. The EFSA Journal 2005, 146, 1-21.
9. EFSA; Scientific Opinion on Dietary Reference Values for zinc. EFSA Journal 2014, 12, 3844.
10. EFSA; Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. EFSA Journal 2014, 12, 3595.
11. EFSA; Scientific Opinion on the safety and efficacy of copper compounds (E4) as feed additives for all animal species: cupric sulphate pentahydrate based on a dossier submitted by Manica S.p.A. EFSA Journal 2012, 10, 2969.
12. *Helios-Rybicka E., Adamiec E., Aleksander-Kwaterczak U.*: Distribution of trace metals in Odra River system: Water-suspended matter-sediments. Limnologia 2005, 35, 185-198.
13. *Hosseini Alhashemi A., Sekhavatjou M. S., Hassanzadeh Kiabi B., Karbassi A. R.*: Bioaccumulation of trace elements in water, sediment, and six fish species from a freshwater wetland, Iran. Microchem. J. 2012, 104, 1-6.
14. *Jarić I., Višnjić-Ješić Ž., Cvijanović G., Gačić Z., Jovanović L., Skorić S., Lenhardt M.*: Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (*Acipenser ruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. Microchem. J. 2011, 98, 77-81.
15. *Jarosz M.* (red.): Normy żywienia dla populacji polskiej – nowelizacja. Wydawca Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa 2012, s. 222.
16. *Krejpcio Z.*: Essentiality of Chromium for Human Nutrition and Health. Pol. J. Environ. Stud. 2001, 10, 399-404.
17. *Mendil D., Uluözlü O. D.*: Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey. Food Chem. 2007, 101, 739-745.
18. *Mishra A. K., Mohanty B.*: Acute toxicity impacts of hexavalent chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch). Environ. Toxicol. Phar. 2008, 26, 136-141.
19. *Nawrocka A., Szkoda J.*: Determination of chromium in biological material by electrothermal atomic absorption spectrometry method. Bull. Vet. Inst. Pulawy 2012, 56, 585-589.
20. *Papagiannis I., Kagalou I., Leonardos J., Petridis D., Kalfakakou V.*: Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). Environ. Int. 2004, 30, 357-362.
21. *Rahman M. S., Molla A. H., Saha N., Rahman A.*: Study on heavy metals levels and its risk assessment in some edible fishes from Bangshi River, Savar, Dhaka, Bangladesh. Food Chem. 2012, 134, 1847-1854.
22. *Squadrone S., Prearo M., Brizio P., Gavinelli S., Pellegrino M., Scanzio T., Guarise S., Benedetto A., Abete M. C.*: Heavy metals distribution in muscle, liver, kidney and gill of European catfish (*Silurus glanis*) from Italian Rivers. Chemosphere 2013, 90, 358-365.
23. *Svecevičius G.*: Acute toxicity of hexavalent chromium to European freshwater fish. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2006, 77, 141-146.
24. *Svecevičius G.*: Acute toxicity of nickel to five species of freshwater fish. Polish J. Environ. Stud. 2010, 19, 453-456.
25. *Szkoda J., Żmudzki J., Nawrocka A., Kmiecik M.*: Toxic elements in free-living freshwater fish, water and sediments in Poland. Bull. Vet. Inst. Pulawy 2014, 58, 589-595.
26. *Yu T., Zhang Y., Hu X., Meng W.*: Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China. Ecotox. Environ. Safe. 2012, 81, 55-64.
27. *Zatta P., Frank A.*: Copper deficiency and neurological disorders in man and animals. Brain Res. Rev. 2007, 54, 19-33.

**Adres autora: dr hab. Józef Szkoda, prof. nadzw., Al. Partyzantów 57, 24-100 Pulawy; e-mail: szkoda@piwet.pulawy.pl**