Draško Grujić, Stefan Purjakov i Živko Klajić

Teški metali u tkivima žutooke *Rutilus rutilus* kao indikator zagađenja vode Petničkog jezera

U letnjem periodu 2003. godine vršeno je ispitivanje koncentracija teških metala u tkivima riba iz Petničkog jezera (Valievo, zapadna Srbija). Istraživanje je sprovedeno na uzorku od 10 jedinki, a za ciljne organe su uzeti jetra i škrge. Ispitivane su koncentracije sledećih teških metala: Ni, Cu, Cd, Fe, Mn, Zn i Pb. Najkritičnije koncentracije imaju kadmijum sa 6.2 mg/kg u jetri i 2.9 mg/kg u škrgama i olovo sa 37.6 mg/kg u jetri i 10.9 mg/kg u škrgama. Statističke razlike u koncentraciji teških metala između jetre i škrga uočene su za kadmijum (p<0.05), gvožđe (p<0.05) i olovo (p<0.005). Razlog za povećanu koncentraciju kadmijuma u jetri najverovatnije je metal-metal interakcija. Naime, zbog visoke koncentracije Zn u škrgama eliminacija Cd iz njih je mnogo efikasnija. Isto tako, veće koncentracije kadmijuma i olova u jetri mogu se tumačiti i kao posledica sezonskog variranja.

Uvod

Iako hemijske analize vode i sedimenata predstavljaju nezamenljiv segment toksikoloških studija na nivou hidroekosistema, poslednje dve decenije su obeležene pokušajima da se u trend analize uvedu ekotoksikološka biomonitoring ispitivanja. Visoka varijabilnost i trenutni karakter hemijskih parametara predstavljaju neke od razloga uspostavljanja monitoringa akumulacije toksičnih materija u tkivima hidrobionata, posebno riba, za koje se na osnovu

brojnih analiza smatra da su pouzdaniji indikatori zagađenja voda. Brojne studije distribucije teških metala u ribama ukazuju da jetra predstavlja jedan od ciljnih organa akumulacije.

U grupu teških metala spadaju metali čija je gustina veća od 5 g/cm³. Kada je reč o transportu i interakciji teških metala, reke predstavljaju možda i najsloženije akvatične sisteme. Veliki odnos površine i zapremine, karakterističan za reke, uslovljava intenzivne interakcije sa atmosferom, unošenje materijala suspendovanog u atmosferskoj vodi, ali i stalnu razmenu gasova, naročito kod turbulentnog kretanja brzih reka. Kao posledica javlja se zasićenost kiseonikom, naročito u površinskim slojevima, ali po pravilu i na gotovo čitavom profilu reke. Ova zasićenost omogućava održanje visokog redoks-potencijala, brzu razgradnju degradibilne organske supstance, a Fe i Mn ostaju u svom oksidovanom obliku, najčešće kao suspendovani koloidni hidroksidi. Teški metali u fluvijalnoj sredini se inače nalaze u tri oblika: kao rastvoreni, koloidno dispergovani i suspendovani. Oblik u kom se pojavljuju je od velikog značaja za ponašanje, toksičnost i biodostupnost. Osim ove, korisna je i podela na osnovu faktora koji primarno određuju njihovo ponašanje u fluvijalnoj sredini na teške metale najvećim delom kontrolisane biološkim procesima (Fe i Mn, o čemu je već bilo reči) i teške metale koje najvećim delom kontrolišu geohemijski procesi (primeri bi bili: Cu, Pb, Zn i Cd, čije ponašanje određuju adsorpcioni i procesi kompleksiranja na suspendovanom i koloidno dispergovanom neorganskom i organskom materijalu).

Draško Grujić (1986), Beočin, Kralja Petra I b3/6, učenik 1. razreda Srednje poljoprivredne škole sa domom učenika u Futogu

Stefan Purjakov (1986), Zemun, Cara Dušana 167, učenik 1. razreda Zemunske gimnazije

Živko Klajić (1984), Bačko gradište, Rade Končara 78, učenik 3. razreda Srednje poljoprivredne škole sa domom učenika u Futogu

MENTOR:

Boris Jovanović, student druge godine PMF-a u Nišu, odsek biologija sa ekologijom, mlađi saradnik u ISP Da bi se obezbedilo pravilno poređenje rezultata u okviru regiona ili sliva, osnovni problem ekotoksikoloških studija predstavlja pravilan izbor indikatorskih organizama. Pošto žutooka (*Rutilus rutilus*) ima gušću populaciju i veću biomasu u odnosu na ostale vrste koje se sreću u Petničkom jezeru, odabrano je da se na osnovu sadržaja teških metala u pojedinim organima ove vrste proceni opterećenje hidroekosistema Petničkog jezera ovim polutantima. Tokom istraživanja razmatrane su koncentracije sledećih teških metala: Cu, Pb, Fe, Zn, Cd, Mn i Ni.

Petničko jezero se nalazi 7 km jugoistočno od Valjeva. Jezero je veštačko, izgrađeno 1987 godine. Nastalo je akumulacijom vode posle izgradnje brane na Pocibravi. Cilj izgradnje jezera je zaštita objekata od plavnog talasa. Petničko jezero je smešteno na 44°14'47" severne geografske širine i 19°55'48" istočne geografske dužine. Jezero se nalazi na nadmorskoj visini od 200 m, površine 3 ha, najveća dubina je 7 m. Za jezero je karakteristična životna zajednica stajaćih voda.

Cilj istraživanja je utvrđivanje koncentracije teških metala u tkivima *Rutilus*-a iz Petničkog jezera, kao i poređenje koncentracija u škrgama i jetri.

Materijal i metode

Izlov primeraka Rutilus rutilus se vršio metodom sportskog ribolova. Priprema uzoraka tkiva Rutilus rutilus-a je uradjena standardnim postupkom "mokre digestije" (APHA 1989). Koncentracije teških metala (Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Ni i Mn) bile su izmerene na AAS-u (Philips, Pye Unicom SP9), i izražene kao mg/kg sveže mase (jetra i škrge), mg/l (voda). Kod primene indeksa metalozagađenja (Teodorović 2001), za reprezentativni uzorak smatra se 3 do 10 individua iste vrste, iste uzrasne kategorije, sličnih masa i veličina. Smatra se da je uzorak n =10 reprezentativan jer se pokazalo da standardna devijacija iznosi do 30% srednje vrednosti (ibid.). Svakoj individui je bila određena dužina, masa, starost, kao i sveža masa monitor organa. Masa jedinki je bila merena odmah na terenu, kako bi se izbegle post mortem promene, i promene nastale usled zamrzavanja i odmrzavanja materijala. Masa jedinki je merena pomoću tehničke vage preciznosti ±1 g. Dužina jedinki merena je uz pomoć noniusa. Sveža masa ciljnih organa merena je pomoću digitalne vage na dve decimale (ACCULAB^R V-2000, Capacity

200 g, Readability 0.01 g). Prosečna masa uzorkovanih jedinki iznosi 15 g, prosečna dužina 10.92 cm, a prosečna sveža masa ciljnih organa 0.172 g za jetru i 0.396 g za škrge.

Starost je određena standardnim metodama analize krljušti (APHA 1989). Da bi se izbegao efekat progresivnog nagomilavanja rezidijuma metala rastom i starenjem, odabran je uzorak koga čine uniformne jedinke od 2+ do 4+ godina starosti. Da bi se izbegla kontaminacija uzorka, radilo se na polipropilenskim podlogama sa gumenim rukavicama bez talka i korišćene su hiruške makaze, skalpeli i pincete, sve od nerđajućeg čelika.

Rezultati i diskusija

Prilikom analize vode Petničkog jezera utvrđeno je da su svi teški metali ispod praga detekcije, a razlog za to su koncentracije teških metala koje su bile koriscene za kalibraciju AAS-a, koje su bile za red veličine veće od onih u jezerskoj vodi. S obzirom da su teški metali detektovani u organima *Rutilus*-a pretpostavlja se da je do usvajanja istih došlo iz sedimenta jezera. Zbog lakšeg razumevanja problema pozvali bismo se na ranije utvrđene rezultate koncentracije teških metala u Petničkom jezeru (Popović 2002), koji su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Koncentracije teških metala u vodi Petničkog jezera (g/L)

Metal	Koncentracije metala u vodi	
Zn	10.6	
Fe	0.078	
Mn	1.21	
Ni	16.1	
Cu	2.61	
Cd	0.154	
Pb	2.00	

Pilikom analize *Rutilus rutilus* (L. 1758) na teške metale (Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Ni i Mn) došlo je do pozitivne detekcije pomenutih teških metala. Koncentracije teških metala u organima *Rutilus*-a prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2. Koncentracije teskih metala (mg/kg)

	sr. vrednost	st. devijacija
jetra-Ni	13.4	12.6
škrge-Ni	15.3	5.6
jetra-Cu	16.3	7.6
škrge-Cu	12.4	21.3
jetra-Cd	6.2	3.9
škrge-Cd	2.9	1.4
jetra-Fe	258.4	253
škrge-Fe	26	26.9
jetra-Mn	5.8	3.6
škrge-Mn	5.3	2.3
jetra-Zn	35.8	19.3
škrge-Zn	24.5	7.6
jetra-Pb	37.6	22.5
škrge-Pb	10.9	4.5

Poređenjem koncentracije teških metala između jetre i škrga utvrđeno je da nema statistički značajnih razlika između koncentracija Ni, Cu, Mn i Zn. Statističke razlike u koncentraciji teških metala između jetre i škrga uočene su pomoću Wilcoxonovog testa parova za sledeće hemijske elemente: Cd, Fe i Pb (p < 0.05, p < 0.05 i p < 0.005 respektivno). Hadson i Sprague (1975) su, koristeći vrstu Salmo salar kao model, ustanovili da su ribe osetljivije na Zn pri nižim temperaturama. Zato su riblje vrste aklimatizovane na hladnije uslove sredine mnogo osetljivije na niže doze cinka od toplovodnih vrsta, koje mogu da akumuliraju mnogo veće količine cinka u škrgama. Samim tim, Rutilusu koji živi u toplijim vodama koncentracija od 25 mg/kg u škrgama ne predstavlja nikakvu pretnju od ispoljavanja toksičnosti. Zbog ovoga se veća koncentracija Cd u jetri od one u škrgama može objasniti metal-metal interakcijom. Odavno je poznato da postoje metal-metal interakcije, odnosno da elementi koji su međusobno slični (fizički i hemijski) interreaguju antagonistički. Tako se Cd ponaša kao Znantagonist. Eliminacija Cd-a iz škrga je signifikantno brža kod riba izloženih cinku (Hadson, Sprague 1975, prema: Kastori 1997). S obzirom da je koncentracija Zn u škrgama Rutilus-a mnogo veća od koncentracije Cd, eliminacija Cd iz škrga je značajno brža.

Veća koncentracija Pb u jetri od one u škrgama može se objasniti činjenicom da ribe olovo usvajaju dvojako: putem vode (apsorpcija preko kože, škrga i crevnog trakta) i dietarno, odnosno preko hrane. Kako je olovo u vodi iz jezera zastupljeno sa svega 2 g/L, to znači da olovo nije ni moglo da bude deponovano u nekoj većoj količini u škrgama. Veću koncentraciju olova i kadmijuma u jetri možemo objasniti i činjenicom da su Kok i saradnici (Kock et al. 1996) utvrdili pravilno sezonsko variranje koncentracije Cd i Pb u jetri i bubrezima. U jetri su koncentracije bile najniže neposredno pred kraj zime, da bi rasle uporedo sa porastom temperature tokom leta.

Analizirajući rezultate može se zaključiti da su žutooke iz Petničkog jezera u svojim organima akumulirale relativno velike količine olova i kadmijuma. Maksimalni nivo tolerancije kadmijuma kod ljudi iznosi 500 mg/kg, a po jugoslovenskim propisima maksimalno dozvoljena koncentracija u jestivom delu riba, to jest u mišićima, iznosi 0.1 mg/kg za Cd i 1 mg/kg za Pb. Za ostale teške metale još uvek nisu propisani normativi. Resorbcija unetog Cd-a se kod kičmenjaka vrši u tankom crevu, koje može limitirati njegovo usvajanje: svega 1-6% Cd-a usvojenog preko mukoze creva stigne do muskulature (Ohti and Chenior 1991, prema: Teodorović 2001). Digestivni trakt ima, dakle, sposobnost da zadrži i konačno eliminiše Cd iz organizma putem fecesa.

S obzirom da su koncentracije teških metala po nekoliko desetina puta manje u mišićima riba od koncentracije u ciljnim organima njihovog deponovanja, možemo zaključiti da su ribe iz Petničkog jezera upotrebljive za bezbednu ishranu ljudi, ali ne preporučujemo konzumaciju njihovih unutrašnjih organa. Daljim istraživanjima bi trebalo utvrditi koncentracije teških metala u mišićima riba, kao i u sedimentu Petničkog jezera. U zavisnosti od tih rezultata mogla bi biti izvršena klasifikacija jezerskog ekosistema na osnovu sadržaja metala u mišićima riba i jezero bi moglo biti svrstanu u jednu od četiri osnovne klase kvaliteta vode.

Zaključak

Ovim istraživanjem utvrđeno je da su unutrašnji organi riba iz Petničkog jezera akumulirali velike količine teških metala, i da bi njihovo korišćenje u ishrani bilo štetno po zdravlje ljudi.

Najzabrinjavajuće koncentracije imaju kadmijum sa 6.2 mg/kg u jetri i 2.9 mg/kg u škrgama i olovo sa 37.6 mg/kg u jetri i 10.9 mg/kg u škrgama. S druge strane, korišćenje ribljeg mesa u ishrani bilo bi sasvim bezbedno po zdravlje ljudi.

Statističke razlike u koncentraciji teških metala između jetre i škrga uočene su za sledeće hemijske elemente: Cd, Fe i Pb. Mišljenja smo da je koncentracija Cd u jetri veća od one u škrgama zbog metal-metal interakcije, jer je zbog visoke koncentracije Zn u škrgama eliminacija Cd iz istih mnogo efikasnija. Takođe, veću koncentraciju Pb i Cd u jetri tumačimo kao posledicu sezonskog variranja.

Literatura

APHA 1989. Standard methods for the Examination of water and wastewater, 16th Edition

Barbour M. T., Gerritsen J., Snyder B. D., Stribing J. B. 1999. Rapid Bioassessment Protocols for Use in Streams and Wodeable Rivers: Periphyton, Bentic Macroinvertebrates and Fish, Second Edition. EPA 841-B-99-002. U.S. Environmental Protection Agency; Office of Water; Washington D.C.

Jevtić J. 1989. *Ribarstvo – praktikum*. Beograd: Naučna knjiga

Garborino R., Hayes H. C., Roth D. A., Antweiler R. C., Brinton T. I., Taylor H. E. 1995. Heavy Metals in the Mississippi River. U.S. Geological survey circular, 1133 (ed. R. H. Meade). Reston, Virginia.

Kastori R. 1997. Teški metali u životnoj sredini. Novi Sad.

Milanović T. 1999. Kvalitet vode u akumulacijama – modeliranje, ocenjivanje, praćenje. Beograd: Zadužbina Andrejević

Nastova-Đorđioska R., Teodorović I., Đukić N., Maletin S., Boškova T., Živić N. Ocena kvaliteta vode donjeg toka reke Vardar na osnovu akumulacije teških metala u tkivima *Barbus meridionalis*. U *Zaštita voda* 2000. 29 konferencija o ak-

tuelnim problemima zaštite voda, Mataruška Banja, 6-9 jun 2000. Jugoslovensko društvo za zaštitu voda

Popović Ž. 2002. Ispitivanje sadržaja teških metala u dominantnim vodenim makrofitama Petničkog jezera. *Petničke sveske*, 54: 117

Soldatović B., Zimonjić D. 1988. *Biologija i gajenje riba*. Naučna knjiga. Beograd.

Teodorović I. 2001. *Indeks metalozagađenja – prilog monitoringu površinskih voda*. Beograd: Zadužbina Andrejević

Draško Grujić, Stefan Purjakov and Živko Klajić

Fish Tissues as Water Polution Indicator in Lake Petnica

The examination of heavy metals in fish tissues from Petnica lake (Valjevo region, western Serbia) has been carried out in the summer of 2003. The research was conducted on 10 specimens of roach of approximately same age and growth. Liver and gills were tested for the presence of 7 heavy metals: Ni, Cu, Cd, Fe, Mn, Zn and Pb. The most alarming concentrations were those of Cd, 6.2 mg/kg in liver and 2.9 mg/kg in gills, and Pb, 37.6 mg/kg in liver and 10.9 mg/kg in gills. No statistically significant differences were observed between the contrentracions of Ni, Cu, Mn and Zn in liver and gills. Significant differences were observed in contrentracions of Cd (p<0.05), Fe (p<0.05) and Pb (p<0.005). For Cd this difference could be explained by metal-metal interaction, because of the high contrentration of Zn in roach gills. The difference in Pb concentrations could be explained by seasonal variation. Concentrations of metals in lake water were low, below the level of detectability.

ZBORNIK RADOVA 2003