



Rtęć w tuszach zwierząt łownych pochodzących z terenu województwa łódzkiego

*Jadwiga Albińska, Jacek Góralski,
Małgorzata Iwona Szykowska, Ewa Leśniewska,
Tadeusz Paryjczak
Politechnika Łódzka*

1. Wprowadzenie

Przez ostatnie dziesięciolecia człowiek swoją działalnością dokonał wiele zmian w środowisku. W wyniku gwałtownego rozwoju przemysłu, rolnictwa i przyrostu ludności nastąpiły niekorzystne zmiany w składzie chemicznym wody, powietrza atmosferycznego, gleby, produktów spożywczych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Tak więc ekologiczna wartość środowiska nie jest tożsama z oczekiwaniami, potrzebami rozwojowymi i życiowymi człowieka. Powstały i nadal powstają warunki, które nie sprzyjają zdrowiu, a nawet generują choroby. Dowodem jest szybko wzrastająca liczba zachorowań na tzw. choroby cywilizacyjne, w których środowisko odgrywa pierwszorzędową rolę. Rtęć należy do globalnych i niebezpiecznych mikro-zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Specyficzna natura tego metalu zdeterminowana jest dużą lotnością, trwałością i toksycznością poszczególnych form chemicznych – głównie metylortęci i rtęci pierwiastkowej. Rtęć spotykana

jest w przyrodzie powszechnie, występuje jednak w dużym rozproszeniu. Wiadomo, że jest pierwiastkiem nefrotoksycznym i neurotoksycznym, posiada właściwości mutagenne i alergizujące. Powoduje dysfunkcję układu nerwowego, mięśniowego oraz zaburza działanie enzymów i białek. Nie stwierdzono dotąd, aby rtęć pełniła w organizmach jakiegokolwiek funkcje metaboliczne czy fizjologiczne [21]. Rtęć może przedostawać się do organizmu przez układ oddechowy (84%), skórę (1%) oraz żywność (5÷15%) [23]. Naukowcy na całym świecie, którzy zajmują się tym zagadnieniem od wielu lat, starają się poznać i zrozumieć istotę znaczenia poszczególnych form rtęci w krążeniu pomiędzy różnymi elementami środowiska. Nadal głównym problemem jest uwalnianie metalu do środowiska jego przemiany oraz rozprzestrzenianie się pomiędzy ekosystemami. Bardzo poważnym problemem jest fakt, że rtęć raz wprowadzona do środowiska pozostaje w nim na zawsze [14, 16, 18]. Metal przedostaje się do ekosystemu z wielu zarówno naturalnych jak i antropogenicznych źródeł. Najważniejsze z nich to: spalanie paliw stałych, płynnych i gazowych, produkcja cementu, hutnictwo metali, wszystkie procesy przemysłowe stosujące rtęć i jej związki [17]. Dzięki swojej aktywności biologicznej i chemicznej, metal bardzo szybko zmienia formę przemieszczając się pomiędzy ekosystemami i różnymi elementami środowiska stając się przez to problemem nie tylko lokalnym, ale i globalnym. W efekcie obieg rtęci w przyrodzie jest procesem powtarzających się cykli odparowania, przenoszenia i deponowania.

Rtęć znajduje się we wszystkich tkankach zwierzęcych, jednak więcej jest jej w organizmach wodnych niż w lądowych. Najszybciej wchłaniane są alkilowe połączenia, głównie dimetylortęci. Organiczne połączenia rtęci są bardzo niebezpieczne dla człowieka i zwierząt ze względu na szybkość przedostawania się do komórek mózgowych. Działanie toksyczne wiąże się z powinowactwem do grup sulfhydrylowych, karboksylowych i aminowych oraz aminokwasów i polega na blokowaniu biochemicznych funkcji tych związków [24]. Określono dopuszczalne dawki rtęci dla człowieka, jednak nie są znane dokładne granice tolerancji na różne jej związki, jak również następcze skutki długiego działania niskich stężeń. Średnie pobieranie rtęci przez dorosłego człowieka szacuje się na 20 µg/dzień. Tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie rtęci ustalono na 300 µg, w tym 200 µg metylortęci, a dzienne 43 µg. W Polsce średnie pobieranie rtęci dla dorosłego człowieka wynosi 9÷33

$\mu\text{g}/\text{dzień}$ [12]. Najwięcej rtęci dwuwartościowej kumuluje się w nerkach. Metal odkłada się w tym narządzie w postaci kompleksu metalotioneiny. Okres biologicznego półtrwania rtęci w nerkach wyniósł, według badań doświadczalnych z udziałem ochotników, 64 dni [1]. Wiele informacji dotyczących wydalania rtęci z organizmu dostarczył eksperyment przeprowadzony w latach 70. na ochotnikach, którzy wdychali pary rtęci znakowanej izotopem radioaktywnym [1, 11]. Biologiczny okres półtrwania rtęci we krwi wynosi 2÷4 dni. W ciągu pierwszego tygodnia po ekspozycji 19% ilości uległo wydaleniu, w tym 50% z kałem, 37% z powietrzem wydychanym i 13% z moczem.

Uwzględniając wysoką toksyczność rtęci i jej związków, oczywistą sprawą jest, że wszelkie działania które zmierzają do zminimalizowania negatywnych skutków obecności tej toksyny w środowisku powinny być prowadzone na dużą skalę, najlepiej kontynentalną lub globalną. Kluczowym celem powinno być obniżenie poziomów rtęci w środowisku oraz narażenia ludzi na kontakt z rtęcią, w szczególności z metylortęcią odkładającą się głównie w rybach. Eliminacja problemu metylortęci odkładającej się w rybach prawdopodobnie będzie wymagać dziesiątek lat, ponieważ obecny poziom skażenia wynika z emisji rtęci w przeszłości i jego zmniejszenie będzie wymagać czasu nawet w przypadku zaprzestania emisji. Podjęte działania które prowadzą do maksymalnego ograniczenia ilości rtęci emitowanej do środowiska, w postaci odpadów stałych, ciekłych i gazowych są już realizowane w krajach Unii Europejskiej i w Stanach Zjednoczonych [6, 7]. Do najważniejszych dokumentów i porozumień międzynarodowych należą:

1. Konwencja w sprawie trans-granicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości (podpisana przez Polskę 24.06.1998), a zwłaszcza jeden z protokołów tej Konwencji – Protokół w sprawie metali ciężkich, uwzględniający emisje kadmu, ołowiu i rtęci.
2. Konwencja bazylejska dotycząca kontroli trans-granicznego przemieszczania i usuwania odpadów niebezpiecznych, sporządzona 22.03.1989 w Bazylei. Dokument uwzględnia odpady zawierające rtęć i obszary gdzie gleba jest skażona rtęcią.
3. Konwencja rotterdamska dotycząca procedury zgody w handlu międzynarodowym na wykorzystanie m.in. nieorganicznych i organicznych związków rtęci jako pestycydy. Konwencja weszła w życie w dniu 24.02.2004.

Obecnie w opracowaniu jest nowy dokument – konwencja o zasięgu światowym w sprawie przyszłych zobowiązań dotyczących rtęci. Postanowienia zawarte w dokumencie zmierzają do zminimalizowania negatywnych skutków obecności tego metalu w środowisku [10]. Szacuje się, że łączna roczna emisja rtęci, zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych wynosi 4800÷8300 Mg rocznie [23]. Pozytywnym zjawiskiem jest to, że zaznaczył się wyraźny malejący trend emisji rtęci w krajach europejskich w latach 1990÷2004 [20]. Do podstawowych czynników zanieczyszczających ekosystem rtęcią należą: odpady przemysłu chemicznego i elektronicznego, ścieki komunalne i przemysłowe, środki ochrony roślin. Na ilość rtęci która przedostanie się do wód, gleb i atmosfery, bezpośrednio mają wpływ następujące czynniki: wielkość, typ i odległość źródła emisji, a pośrednio warunki pogodowe, w tym prędkość wiatru i opady atmosferyczne [9, 13, 20]. Obowiązujące akty prawne w Polsce i Unii Europejskiej określają jedynie zawartość rtęci w mięśniach ryb i produktach rybołówstwa [3, 5]. W przypadku mięśni ryb całkowita zawartość rtęci nie powinna przekraczać 1 ppm w przeliczeniu na świeżą masę. Dla innych produktów spożywczych (mięso, podroby, jaja i mleko) nie określono jak dotąd w Unii Europejskiej najwyższych dopuszczalnych stężeń rtęci. W Polsce stosuje się graniczne ilości uwzględnione w nieobowiązującym już rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2003 roku [2]. W rozporządzeniu podano, że w mięsie ssaków i drobiu oraz w wątrobie i nerkach nie powinno być więcej niż 20 ng/g i 50 ng/g Hg w świeżej masie. Polska jako Państwo Unii Europejskiej jest zobowiązana do monitorowania rtęci u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego łącznie z gatunkami dzikimi, przy czym w rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi [4], które odnosi się do Dyrektywy Rady Europy 96/23 WE, wśród zwierząt łownych wymienia się trzy gatunki ssaków: sarna, jeleni i dzik. W wymienionych dokumentach u zwierząt tych oznaczane są dwie grupy substancji: polichlorowane bifenyle i pestycydy (grupa B 3a) oraz metale toksyczne w tym rtęć (grupa B 3c). W ciągu kilku lat trwania badań monitoringowych w Polsce, u ssaków łownych tylko w pojedynczych próbkach wątroby oznaczono przekroczenia poziomu rtęci [22, 25].

Celem niniejszej pracy było zbadanie zawartości rtęci całkowitej w próbkach mięsa dzikich zwierząt oraz ocena wpływu: rodzaju zwierzęcia oraz odległości miejsca pobrania próbki od miejsca postrzału na jej

zawartość. Dodatkowym zadaniem było porównanie zawartości rtęci w przebadanych tkankach (wątroba, nerki, płuca, mięśnie)

2. Materiały i metodyka

2.1. Materiał badawczy

Analizowany materiał został pobrany w latach 2009÷2010, z trzech gatunków dzikich zwierząt (sarna, dzik i jeleni). Z Łódzkiego Skupu Dziczyzny „Darz Bór”, pobrano próbki od 10 saren, 3 dzików i 3 jeleni. Sarny były to osobniki starsze niż 2 lata, o masie ciała do 20 kg. Pobrano mięśnie od 10 sztuk: z rany postrzałowej z 10 i 25 cm od rany, od trzech sztuk pobrano nerki, a od 9 sztuk pobrano wątroby. Dzikie były dwuletnimi osobnikami o masie 35÷40 kg. Pobrano mięśnie od 3 osobników: z rany postrzałowej z 10 i 25 cm od rany. Przebadano trzy sztuki jeleni. Jelenie były młodymi około 3-letnimi osobnikami o masie około 100 kg., przebadano próbki: z rany postrzałowej z 10 i 25 cm od rany oraz z wątroby. Z terenu Nadleśnictwa Belchatów, analizowany materiał został pobrany od 4 dzików i 5 jeleni. Dzikie były młodymi osobnikami nie starszymi niż 2 lata, o masie do 40 kg. Jelenie natomiast miały od 4 do 8 lat o masie około 110 kg. Materiał do analizy pobrano z nerek, wątrób, płuc, ran postrzałowych oraz mięśni w odległości: 5, 10, 15 i 20 cm od miejsca postrzału.

2.2. Metodyka badań

Całkowitą zawartość Hg w próbkach mięśni i tkankach (nerki, wątroba, płuca) oznaczono techniką zimnych par absorpcyjnej spektrometrii atomowej wykorzystując automatyczny analizator rtęci Mercury SP-3D, firmy Nippon Instruments Corporation. Aparat umożliwia pomiar małych zawartości rtęci w próbkach stałych, ciekłych i gazowych bez konieczności przygotowywania, z dużą czułością i wysoką dokładnością. W celu poprawnego przeprowadzenia oznaczeń analitycznych, przed przystąpieniem do pomiarów zawartości rtęci, wykonano krzywą kalibracyjną. Została ona sporządzona na podstawie sześciu standardów rtęci zawierających odpowiednio: 0,0 ng; 0,2 ng; 2,0 ng; 5,0 ng; 20,0 ng; oraz 40,0 ng. Do analizatora wprowadzano próbki o masie ok. 75 mg na łódeczki ceramiczne, gdzie w piecu rurowym następowało ich ogrzewanie, spalanie i rozkład. Procedura przygotowania próbek do analizy była na-

stępująca: na dno łódeczki wprowadzano kolejno: warstwę dodatku M (mieszanka węgla sodowego i wodorotlenku wapnia), odważoną ilość analizowanej próbki stałej S, warstwę dodatku M, następnie warstwę dodatku B (tlenek glinu) oraz warstwę dodatku M. Uzyskana końcowa sekwencja była następująca: M + S + M + B + M. Rola zastosowanych dodatków polega na minimalizacji wpływu matrycy (neutralizacji, absorpcji i rozkładzie powstających gazów), które mogą być przyczyną błędów pomiarowych. Przed analizą, dodatki M i B oraz łódeczki wyprażano w piecu laboratoryjnym w temperaturze 650°C, przez dwie godziny. Pomiar każdej próbki był powtarzany trzykrotnie. Próbki po pobraniu zostały zamknięte w szczelnych plastikowych torebkach, opisane, zamrożone (w temperaturze -20°C) w celu zachowania składu, aż do momentu wykonania analizy. Poprawność metody oznaczenia rtęci sprawdzono wykonując pomiary stężenia tego pierwiastka w materiałach odniesienia z certyfikowaną zawartością rtęci. Bovine Liver BCR 185R i Tuna Fish IMEP-20. Wyniki pomiarów zawartości rtęci w materiałach odniesienia oraz wartości certyfikowane przedstawia tabela 1. Wyznaczono granicę wykrywalności metody LOD = 0,11 ng i granicę oznaczalności LOQ = 0,14 ng.

Tabela 1. Certyfikowane zawartości rtęci w materiałach odniesienia oraz wyniki pomiarów zawartości rtęci wraz z ich odchyleniem standardowym (SD, *ang. standard deviation*) oraz względnym odchyleniem standardowym (RSD, *ang. relative standard deviation*)

Table 1. Certified values and results of measurements of mercury content in certified reference material together with standard deviation and relative standard deviation

| Materiał odniesienia | Certyfikowa zaw. Hg \pm U [ng/g] | Liczba próbek | Średnia zawartość Hg [ng/g] | SD [ng/g] | RSD [%] | Odzysk [%] |
|-----------------------|------------------------------------|---------------|-----------------------------|-----------|---------|------------|
| Bovine Liver BCR 185R | 44,0 \pm 1,6 | 3 | 45,1 | 1,9 | 6,8 | 96,0 |
| Tuna Fish IMEP-20 | 4320,0 \pm 160,0 | 3 | 4347,8 | 103,3 | 2,4 | 100,6 |

3. Wyniki i dyskusja

Wykonane badania miały na celu oznaczenie i porównanie zawartości rtęci w tkankach dzikich zwierząt takich jak: nerka, wątroba, płuca i mięśnie. Drugą badaną zależnością była korelacja ilości rtęci w zależności od odległości od rany postrzałowej. Dopuszczalne poziomy rtęci w mięśniach wynoszą 20 ng/g, a w podrobach 50 ng/g w świeżej masie. Rtęć do organizmu zwierząt łownych może przedostawać się z pożywieniem, w procesie oddychania, bądź wprowadzona wraz z pociskiem, ponieważ w konstrukcji naboju w spłonce może być stosowany piorunian rtęci. Sarna, dzik i jeleń są praktycznie zwierzętami roślinożernymi. W skład ich diety wchodzi: użytki zielone z pól, rośliny pastewne, zboża, kora młodych sosen, jagodziny oraz dodatkowo wykładana pasza (ziarno kukurydzy, buraki cukrowe, siano, marchew) z tym, że dieta dzika może być wzbogacona o drobne zwierzęta i pędraki. Rtęć, która przedostała się do organizmu drogami naturalnymi (pożywienie, oddychanie) powinna głównie akumulować się w takich narządach jak nerka, wątroba, płuca, a w mniejszym stopniu w mięśniach. Jeżeli rtęć została wprowadzona do organizmu wraz z pociskiem to powinna występować korelacja pomiędzy zawartością Hg w mięśniu, a odległością od rany postrzałowej. Statystyczną charakterystykę stężeń rtęci w wybranych tkankach i narządach zwierząt łownych, których próbki pobrane zostały z Łódzkiego Skupu Dziczyzny „Darz Bór” w 2009 r. przedstawiono w tabeli 2÷4.

Tabela 2. Statystyczna charakterystyka stężeń Hg [ng/g m.m] w tkankach i narządach saren, pobranych w 2009 r.

Table 2. Statistical characterization of mercury content [ng/g fresh meat] in organs and tissues of roe deer collected in 2009

| | N | $\bar{X}_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ | M | Min | Max |
|---------------|----|--------------------------------------|------|------|-------|
| Rana | 10 | 8,7 +/- 5,5 | 7,6 | 1,9 | 19,5 |
| 10 cm od rany | 10 | 7,0 +/- 5,5 | 4,4 | 1,5 | 18,9 |
| 25 cm od rany | 10 | 7,0 +/- 5,6 | 5,5 | 0,2 | 17,2 |
| Wątroba | 10 | 18,8 +/- 15,0 | 17,8 | 2,4 | 45,0 |
| Nerki | 3 | 52,3 +/- 53,4 | 21,5 | 21,4 | 114,0 |

N – liczba przypadków, $\bar{X}_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – średnia +/- odchylenie standardowe, M – mediana, Min – minimum, Max – maksimum

N – number of cases, $\bar{X}_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – average +/- standard deviation, M – median, Min – minimum, Max – maximum

Analizując rezultaty otrzymane dla mięśni saren (tab. 2) pobranych z rany postrzałowej oraz w odległości 10 i 25 cm od rany, stwierdzono około 20% więcej rtęci w ranie niż w tkankach oddalonych o 10 i 25 cm od niej. Sugeruje to, że ilość metalu wprowadzona wraz z pociskiem jest nieznaczna i nie powoduje istotnego wzrostu zawartości Hg w mięsie. Dla wszystkich przebadanych sztuk zawartość rtęci w mięsie sarny nie przekraczała dopuszczalnej zawartości 20 ng/g Hg, a średnia jej zawartość nie przekraczała 50% normy. Analiza próbek wątroby, nie wykazała przekroczenia dopuszczalnego stężenia Hg (50 ng/g), ale średnia zawartość jest większa niż w mięśniach, wynosi 18,8 ng/g. Dla trzech próbek wątroby, poziom Hg wynosił do 10% dopuszczalnego stężenia, dla 4 przypadków stanowił ok. 40% dopuszczalnej wartości, a w dwóch przypadkach wynosił 80÷90%. Badania zawartości rtęci w nerkach wykazały, że średnia zawartość wynosi 52,3 ng/g Hg, przy czym w przypadku jednej sztuki oznaczono ponad dwukrotne przekroczenie dopuszczalnego stężenia (114 ng/g), co można tłumaczyć spożyciem paszy zanieczyszczonej rtęcią. Należy podkreślić, że u sarny, dla której stwierdzono przekroczenie stężenia Hg w nerkach nie stwierdzono podwyższonego stężenia w mięśniach i wątrobie. W dwóch pozostałych nerkach ilość Hg wynosiła 21,5 ng/g, była ponad dwukrotnie mniejsza od wartości dopuszczalnej.

W tabeli 3, przedstawiono wyniki badań zawartości rtęci w mięsie dzików. Badania przeprowadzono dla trzech sztuk. Średnia zawartość rtęci wyliczona z trzech próbek wynosiła ok. 60÷80% dopuszczalnej wartości dla świeżego mięsa (20 ng/g). W mięsie dzików było najwięcej rtęci w porównaniu z mięsem saren i jeleni. Prawdopodobna przyczyna to bogatsza dieta tych zwierząt.

W tabeli 4, przedstawiono badania zawartości rtęci w mięśniach i wątrobie jeleni. W żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczenia zawartości rtęci (4,2÷5,9 ng/g) w mięśniach, nie ma również zależności ilości Hg od odległości od rany postrzałowej. W próbkach wątroby jelenia zawartość rtęci (17,2 ng/g), była podobna do ilości w wątrobach sarny (18,8 ng/g).

Tabela 3. Statystyczna charakterystyka stężeń Hg [ng/g m.m] w tkankach dzików, pobranych w 2009 r.

Table 3. Statistical characterization of mercury content [ng/g fresh meat] in tissues of wild boars collected in 2009

| | N | $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ | M | Min | Max |
|---------------|---|--------------------------------|------|------|------|
| Rana | 3 | 15,1 +/- 5,2 | 14,7 | 10,1 | 20,4 |
| 10 cm od rany | 3 | 15,6 +/- 3,3 | 16,3 | 12,0 | 18,4 |
| 25 cm od rany | 3 | 11,3 +/- 1,4 | 11,4 | 9,8 | 12,6 |

N – liczba przypadków, $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – średnia +/- odchylenie standardowe, M – mediana, Min – minimum, Max – maksimum

N – number of cases, $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – average +/- standard deviation, M – median, Min – minimum, Max – maximum

Tabela 4. Statystyczna charakterystyka stężeń Hg [ng/g m.m] w tkankach i narządach jeleni, pobranych w 2009 r.

Table 4. Statistical characterization of mercury content [ng/g fresh meat] in organs and tissues of deer collected in 2009

| | N | $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ | M | Min | Max |
|---------------|---|--------------------------------|------|-----|------|
| Rana | 3 | 4,2 +/- 2,5 | 3,3 | 2,3 | 7,1 |
| 10 cm od rany | 3 | 4,9 +/- 3,4 | 4,0 | 2,0 | 8,6 |
| 25 cm od rany | 3 | 5,9 +/- 2,5 | 5,6 | 3,6 | 8,6 |
| Wątroba | 3 | 17,2 +/- 13,8 | 15,0 | 4,7 | 32,0 |

N – liczba przypadków, $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – średnia +/- odchylenie standardowe, M – mediana, Min – minimum, Max – maksimum

N – number of cases, $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – average +/- standard deviation, M – median, Min – minimum, Max – maximum

W tabeli 5 i 6, przedstawiono wyniki zawartości rtęci dla zwierząt których próbki zostały pobrane z terenu Nadleśnictwa Bełchatów w 2010 roku. Materiał badawczy pochodził z tusz 4 dzików i 5 jeleni. Próbki do analizy pobrano z nerek, wątrób, płuc, ran postrzałowych oraz mięśni w odległości 5, 10, 15 i 20 cm od miejsca postrzału.

Poziom rtęci dla próbek mięsa czterech sztuk dzików (tab. 5), pobranych z różnych miejsc tuszy wynosi dla rany postrzałowej: 5,7÷10,7 ng/g, a dla próbek mięsa: 0,5÷5,9 ng/g. Zawartość rtęci w ranie postrzałowej jest około dwa razy większa, niż w okolicy rany i zmniejsza się wraz z odległością. Zawartość rtęci dla poszczególnych próbek była charakterystyczna dla danego osobnika. Największa zawartość znajdowała się w nerkach, a nieco mniejsza lecz większa niż w mięśniach była

w wątrobie. Płuca zaś zawierały zbliżoną zawartość Hg jak mięśnie. Zaobserwować można większy poziom rtęci w nerkach (ok. 15 razy) i wątrobie (ok. 2÷3 razy) jak w mięśniach. Porównując otrzymane wyniki z normą należy stwierdzić, że zawartość Hg w mięsie dzików mieści się w dopuszczalnej granicy i wynosi od 0,5 ng/g do 10,7 ng/g przy normie 20 ng/g. Większe zawartości Hg w wątrobie mimo wszystko mieszczą się w granicach normy.

Tabela 5. Statystyczna charakterystyka stężeń Hg [ng/g m.m] w tkankach i narządach dzików, pobranych w 2010 r.

Table 5. Statistical characterization of mercury content [ng/g fresh meat] in organs and tissues of wild boars collected in 2010

| | N | $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ | M | Min | Max |
|---------------|---|--------------------------------|------|------|------|
| Rana | 4 | 7,4 +/- 2,2 | 6,7 | 5,7 | 10,7 |
| 5 cm od rany | 4 | 5,5 +/- 1,4 | 5,8 | 3,7 | 6,7 |
| 10 cm od rany | 4 | 4,1 +/- 0,4 | 4,1 | 3,6 | 4,4 |
| 15 cm od rany | 3 | 3,6 +/- 0,5 | 3,6 | 3,2 | 4,1 |
| 20 cm od rany | 3 | 2,3 +/- 1,5 | 3,2 | 0,6 | 3,2 |
| Płuca | 4 | 4,9 +/- 2,6 | 4,2 | 2,6 | 8,6 |
| Wątroba | 4 | 16,1 +/- 0,7 | 15,9 | 15,5 | 17,1 |
| Nerki | 2 | 45,1 +/- 15,3 | 45,1 | 34,2 | 55,9 |

N – liczba przypadków, $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – średnia +/- odchylenie standardowe, M – mediana, Min – minimum, Max – maksimum

N – number of cases, $X_{\text{śr.}} \pm \text{SD}$ – average +/- standard deviation, M – median, Min – minimum, Max – maximum

W przypadku jeleni (tab. 6), dla wszystkich przebadanych próbek mięśni w okolicy rany postrzałowej zawartość Hg wynosi 1,8÷3,5 ng/g, a poza nią 0,5÷5,9 ng/g., jak można stwierdzić w przypadku jeleni nie ma istotnych różnic pomiędzy zawartością rtęci w ranie postrzałowej i w mięśniach zwierzęcia. Nieznacznie większa zawartość w wątrobie i płucach (6,7ng/g, 6,3 ng/g), także spełnia warunki stawiane przez normę (50 ng/g). Dla wszystkich zbadanych próbek nerek stwierdzono poziom rtęci od 80,2 do 128,5 ng/g, tj. od 30 do 50 razy większa zawartość niż w pozostałych częściach tuszy. Porównując zawartość Hg w nerkach dzików i jeleni, poziom Hg w nerkach jeleni jest 2, 3-krotnie wyższy, co można wiązać z wiekiem zwierząt. Dziki miały maksymalnie 2 lata, natomiast jelenie od 4 do 8 lat. Otrzymane wyniki stężeń wskazują na ich

zmienność zarówno w poszczególnych narządach w obrębie tego samego gatunku jak i pomiędzy gatunkami. Spośród badanych tkanek w nerkach rtęć występowała w najwyższych stężeniach.

Tabela 6. Statystyczna charakterystyka stężeń Hg [ng/g m.m] w tkankach i narządach jeleni, pobranych w 2010 r.

Table 6. Statistical characterization of mercury content [ng/g fresh meat] in organs and tissues of deer collected in 2010

| | N | $X_{\text{sr.}} \pm \text{SD}$ | M | Min | Max |
|---------------|---|--------------------------------|------|------|-------|
| Rana | 3 | 2,4 \pm 0,9 | 2,0 | 1,8 | 3,5 |
| 5 cm od rany | 4 | 2,9 \pm 2,2 | 2,4 | 0,9 | 5,9 |
| 10 cm od rany | 5 | 1,6 \pm 0,6 | 1,6 | 0,9 | 2,4 |
| 15 cm od rany | 4 | 1,4 \pm 0,2 | 1,5 | 1,2 | 1,6 |
| 20 cm od rany | 5 | 1,1 \pm 0,7 | 1,5 | 0,0 | 1,6 |
| Płuca | 4 | 6,3 \pm 1,5 | 6,3 | 5,0 | 7,7 |
| Wątroba | 4 | 6,7 \pm 3,3 | 6,9 | 2,6 | 10,6 |
| Nerki | 4 | 100,1 \pm 20,6 | 95,8 | 80,2 | 128,5 |

N – liczba przypadków, $X_{\text{sr.}} \pm \text{SD}$ – średnia \pm odchylenie standardowe, M – mediana, Min – minimum, Max – maksimum

N – number of cases, $X_{\text{sr.}} \pm \text{SD}$ – average \pm standard deviation, M – median, Min – minimum, Max – maximum

W ocenie stanu zanieczyszczenia środowiska rtęcią skupienie uwagi na tkankach i narządach zwierząt łownych, które żyją na terenie Województwa Łódzkiego jest konieczne gdyż we wszystkich badanych próbkach stwierdzono obecność rtęci.

Statystyczną charakterystykę średnich stężeń rtęci przedstawiono w tabeli 7. Na 25 sztuk przebadanych zwierząt średnia zawartość rtęci jest większa niż ilość podawana dla północnych obszarów Polski, gdzie średnie stężenie Hg w mięśniach, wątrobie i nerkach z dzika, sarny i jelenia wynoszą odpowiednio: 1,2÷3,4 ng/g, 7,3÷15 ng/g, 24÷54 ng/g [8]. Stwierdzono, że zawartość rtęci w nerkach starszych tusz jeleni jest wyższa od przemysłowych obszarów Słowenii (30,0÷50,0 ng/g) [19], ale niższa od przemysłowych obszarów Chorwacji (201,0÷549,0 ng/g) [15]. Analizując rezultaty otrzymane z mięśni pobranych z rany postrzałowej stwierdzono że, średnie stężenie Hg w ranie dla wszystkich przebadanych tusz jest ok. 20% większe niż w mięśniach, natomiast w płucach ilości Hg jest porównywalna do ilości w mięśniach. Z przeprowadzonych

badań wynika że nerki są organem docelowym akumulacji rtęci w organizmach przebadanych zwierząt.

Tabela 7. Statystyczna charakterystyka stężeń Hg [ng/g m.m.] w tkankach i narządach saren, dzików i jeleni pobranych w latach 2009÷2010

Table 7. Statistical characterization of mercury content [ng/g fresh meat] in organs and tissues of roe deer, deer and wild boars collected in 2009÷2010

| | N | $X_{\text{sr.}} \pm \text{SD}$ | M | Min | Max |
|---------|----|--------------------------------|------|------|-------|
| Rana | 23 | 7,9 +/- 5,4 | 6,9 | 1,8 | 20,4 |
| Mięśnie | 24 | 5,6 +/- 4,9 | 3,9 | 0,0 | 17,2 |
| Płuca | 8 | 5,6 +/- 2,1 | 5,1 | 2,6 | 8,6 |
| Wątroba | 20 | 15,8 +/- 12,3 | 15,6 | 2,4 | 45,0 |
| Nerki | 9 | 71,9 +/- 40,3 | 80,2 | 21,4 | 128,5 |

N – liczba przypadków, $X_{\text{sr.}} \pm \text{SD}$ – średnia +/- odchylenie standardowe, M – mediana, Min – minimum, Max – maksimum

N – number of cases, $X_{\text{sr.}} \pm \text{SD}$ – average +/- standard deviation, M – median, Min – minimum, Max – maximum

Podsumowanie

- Z badań wynika, że stężenie rtęci całkowitej we wszystkich zbada-nych próbkach mięśni zwierząt (sarna, dzik i jelen) nie przekracza obowiązującej normy wynoszącej 20 ng/g Hg w świeżej masie.
- Stwierdzono mały wpływ postrzału na zawartość rtęci w zależności od odległości od rany postrzałowej. Dowodzi to że, tylko niewielka ilość rtęci jest wprowadzana do ciała zwierzęcia wraz z pociskiem.
- W żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej zawartości rtęci w wątrobie i płucach zwierząt (50 ng/g).
- Najwyższe wartości stężenia tego metalu obserwuje się w nerkach i wątrobie jako organach odpowiadających za detoksykację organizmu, a jej ilość zależy od wieku i diety zwierzęcia. Należy zatem unikać spożywania podrobów z tusz zwierząt łownych.

Literatura

1. **Cherian M. G., Hursch J. B., Clarkson T. W., Allen J.:** *Radioactive mercury distribution in biological fluids and excretion in human subjects after inhalation of mercury vapor.* Arch. Environ. Health., 33: 109, 1976.
2. Dz.U nr 37, poz.326. Rozporządzenie Ministra Zdrowia 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. 2003.
3. Dz.U, L 364. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, (2006)
4. Dz.U, nr 147, poz. 1067. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie sposobu postępowania z substancjami niedozwolonymi, pozostałościami chemicznymi, biologicznymi, produktami leczniczymi i skażeniami promieniotwórczymi u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego, (2006)
5. Dz.U, L 629. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 629/2008 zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. 2008.
6. European Commission: Draft Reference Document on BAT for Large Combustion Plants Seville, Spain, March 2003.
7. European Commission: Extended Impact Assessment Review, Institut pour un Developpement Durable, Ottignes (France), 2004.
8. **Falandysz J.:** *Some toxic and trace metals in big game hunted in the northern part of Poland in 1987÷1991.* Sci Total Environ, 141: 59÷73. 1994.
9. **Feng X. Sommar J., Lindqvist O., Hong Y.:** *Occurrence emissions and deposition of mercury during coal combustion in the province Guizhou, China.* Water, Air, Soil Pollut. 139, 311÷324. 2002.
10. **Hławiczka S.:** *Priorytety redukcji emisji rtęci do środowiska w kontekście europejskim i światowym.* II Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Rtęć w środowisku, identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka. Mat. konferencyjne. Gdynia 2010.
11. **Hursh J. B., Clarkson T. W., Cherian M.G.:** *Clearance of mercury (Hg-197, Hg-203) vapor inhaled by human subjects.* Arch Environ Health, 31: 302, 1978.
12. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia Pierwiastków Śladowych.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 1999.

13. **Kamman N., Engstrom D.:** *Historical and present fluxes of mercury in Vermont and New Hampshire lakes inferred from Pb 210 dated sediment cores.* Atmos. Environ. 36, 1599÷1610. 2002.
14. **Langauer-Lewowicka H., Palwas K.:** *Niektóre aspekty środowiskowego narażenia na rtęć.* Med. Środ. 12, 109÷114. 2009.
15. **Lazarus M. i in.:** *Heavy metals in red deer from eastern Croatia* Arh. Hig. Rada. Toksikol, 56: 233÷240. 2005.
16. MDMP: The Madison declaration pollution. Ambio 36, 62÷65, 2007.
17. **Pacyna E. G., Pacyna J. M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D.:** *Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020.* Sci. Total Environ., 370, 147÷156, 2006.
18. **Pirrone N., Wichmann-Fiebig M.:** *Some recommendations on mercury measurements and research activities in the European Union.* Atm. Environ. 37, 3-8. 2003.
19. **Pokorny B.:** *Roe deer Capreolus capreolus as an accumulative bioindicator of heavy metals in Slovenia.* Web Ecol., 1: 54÷62. 2002.
20. **Rogalski L., Warmiński K.:** *Rtęć w środowisku. Zależność pomiędzy antropogeniczną emisją a mokrą depozycją rtęci w krajach europejskich.* I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Gdynia, 21÷32. 2007.
21. **Szykowska M. I., Leśniewska E., Paryjczak T.:** *Konieczność kontrolowania rtęci w środowisku.* Przem. Chem., 82(3), 240. 2003.
22. **Świąder K.:** *Krajowy program badań kontrolnych pozostałości biologicznych, chemicznych i leków u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego.* Wet. Ter. 2, 60÷62. 2007.
23. UNEP Chemicals. Global Mercury Assessment. Report no. 54790-01. Geneva, Switzerland. <http://www.chem.unep.ch>. 2002.
24. **Walker C. H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B.:** *Podstawy ekotoksykologii.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2002.
25. **Żmudzki J., Niewiadowska A., Wojtoń B.:** *Weterynaryjny krajowy program badań kontrolnych pozostałości w tkankach zwierząt i żywności pochodzenia zwierzęcego.* Med. Wet., 61: 649÷653. 2005.

Mercury in Carcasses of Wild Animals Hunted in the Province of Lodz

Abstract

The purpose of this paper was to study the total content of mercury in samples of meat from wild animals and to assess the influence of the following factors on the mercury content: type animal, type of the tissue collected, the distance from wound of a sampling point.

Toxic metals such as mercury bioaccumulate and the differences in content in selected tissues of wild animals or small organisms can be used to assess the degree of environmental pollution as well as for biomonitoring purposes.

The meat samples were taken from hunted animals collection points in Łódź (3 wild boars, 10 roe deer and 3 deer), and Bełchatów (4 wild boars and 5 deer). Material for analysis was taken from the kidneys, livers, lungs, bullet wounds and muscles. The content of mercury was determined using a Japanese automatic mercury analyzer Mercury SP-3D, Nippon Instruments Corporation. The correctness of the results was verified on the basis of the analysis of certified reference materials: Bovine Liver BCR 185R and Tuna Fish IMEP-20. It was found that in all tested samples of muscles of wild animals mercury concentration did not exceed the limit value of 20 ng/g. Higher concentrations of mercury were found in livers and than in muscles. For kidney samples of deer, the level of mercury ranged from 80.2 to 128.5 ng/g, that is from 30 to 50 times higher than in other parts of the body. The results showed that the species of animal and its diet can affect the mercury content in kidney and liver. The difference in total mercury content in particular animal tissues was found.

