

## RISK ELEMENTS IN BOTTOM SEDIMENTS AND FISH FROM THE SMALL WATER RESERVOIR

### RIZIKOVÉ PRVKY V DNOVÝCH SEDIMENTOCH A RYBÁCH Z MALEJ VODNEJ NÁDRŽE

Tóth J., Tóth T., Lazor P., Slávik M.

Department of Chemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Slovak University of Agriculture in Nitra, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovak Republic

E-mail: JurecLBF@centrum.sk

#### ABSTRACT

The aim of our work was to determine content of the heavy metals in bottom sediments and anatomical parts of (*Cyprinus carpio* L.) in water reservoir Kolíňany. Bottom sediments can be significant sources of pollution because they can accumulate pollutants (heavy metals and organic substances). The obtained samples analysis were performed to determine the concentration of heavy metals (Cd, Pb, Zn and Cu) mineralization after „wet“ microwave digestion device for MARS X-press, analytical extension was atomic absorption spectrometry on the device VARIAN AA 240 FS. The obtained results of the content of heavy metals in the fish (Cd  $0.07 \pm 0.08$  mg.kg<sup>-1</sup>), (Pb  $0.12 \pm 0.25$  mg.kg<sup>-1</sup>), (Zn  $39.98 \pm 32.24$  mg.kg<sup>-1</sup>) and (Cu  $0.57 \pm 0.26$  mg.kg<sup>-1</sup>) which were compared to the maximum limits given by the legislation Codex Alimentarius SR. The obtained results of content of heavy metals in bottom sediments (Cd  $1.36 \pm 0.23$  mg.kg<sup>-1</sup>), (Pb  $14.20 \pm 2.16$  mg.kg<sup>-1</sup>), (Zn  $41.0 \pm 13.0$  mg.kg<sup>-1</sup>) and (Cu  $18.0 \pm 4.86$  mg.kg<sup>-1</sup>) were compared with the limit given by the relevant legislation (Act no. 188/2003 Coll. Z.). The measured content values of heavy metals in all samples of bottom sediments were lower than limit given by legislation.

**Key words:** heavy metals, bottom sediment, fish, AAS

## ÚVOD

Vodné nádrže plnia významnú funkciu v krajinnom prostredí a sú dôležitým prvkom vodohospodárskej sústavy. Proces zanášania nádrží ovplyvňuje nielen kapacitu a životnosť vodohospodárskych objektov, ale aj spôsob ich využívania a prináša celý rad problémov, napr. zhoršenie kvality akumulovanej vody a jej kyslíkovej bilancie v dôsledku rozpadu organického podielu usadenín, čo má celý rad negatívnych dôsledkov (Fulajtár a Jánsky, 2001).

Ťažké kovy sa vyskytujú vo vodách v nízkych koncentráciách, prechádzajú do sedimentov a tu prostredníctvom niektorých mikroorganizmov sa tvoria organické deriváty. Tie prechádzajú do potravinového reťazca a do konečného článku – rýb, ktorých hygienickú kvalitu negatívne ovplyvňujú (Cibulka, 1991).

Medzi toxické kovy vyskytujúce sa vo vodách patrí predovšetkým olovo, kadmium a ortuť. Jednou z významných negatívnych vlastností týchto kovov je ich značná schopnosť akumulovať sa v sedimentoch. Predovšetkým ortuť má veľkú schopnosť kumulovať sa vo vodných organizmoch. Ortuť prestupuje z vody do sedimentov dna tečúcich vôd a nádrží, kde sa hromadí väčšinou vo forme sulfidu. Obsah ortuti v sedimentoch dna je závislý na stupni zaťaženia danej lokality, ale i na charaktere sedimentu. Sedimenty dna sa ukázali ako vhodný indikátor zaťaženia povrchových vôd olovom a kadmium. Podobne ako u ortuti sa je však i tu celý rad problémov. Jedným z nich je veľmi obtiažny odber reprezentatívnych vzoriek na lokalitách tečúcich vôd. Vzorky sedimentu s prevahou bahna a organických súčastí majú vo väčšine prípadov vyšší obsah ortuti v porovnaní so vzorkou piesočnatého charakteru (Cibulka 1991).

Najčastejšími zdravotnými problémami, ktoré zapríčiňujú ťažké kovy sú alergie, problémy s vysokým krvným tlakom, choroby kostí a chrbtice (Bystrická et al., 2009).

Cieľom práce bolo stanoviť obsah ťažkých kovov (Cd, Pb, Zn a Cu) v dnových sedimentoch a v anatomických častiach kapra obyčajného (*Cyprinus carpio* L.) vo Vodnej nádrži Kolíňany.

## MATERIÁL A METODIKA

Za účelom zistenia stavu kontaminácie rýb a dnových sedimentov ťažkými kovmi sme vo vodnej nádrži Kolíňany v novembri 2011 náhodne vybrali ryby (4 kusy) a dnový sediment (5 vzoriek) v presne určenom termíne pri výlove rýb. Z každej ryby sme odobrali vzorky jednotlivých anatomických častí (sval, pečeň, oblička, gonády a koža) v množstve 3-5 g na stanovenie obsahu ťažkých kovov Cd, Pb, Zn a Cu. Dnové sedimenty sme odobrali z hĺbky 0,0 – 0,1 m v množstve 0,9 – 1,0 kg z piatich presných odberných miest rybníka v zmysle a podľa usmernenia uvedeného v zákone č. 188/2004 Z.z. O aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy a doplnení zákona č. 223/2001 Z. z. O odpadoch. Odobrané vzorky dnového sedimentu a rýb sme analyzovali na Katedre chémie FBP SPU v Nitre. Každá vzorka bola vysušená pri teplote 105 °C, pomletá a preosiata cez sito s priemerom ôk 2 mm. Vzorky v návážkach od 1 – 2 g boli mineralizované za pomoci prístroja Mars X-press vo výluhu kyseliny dusičnej v pomere (1:1)

HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O. Dnové sedimenty sme analyzovali pomocou roztoku lúčavky kráľovskej. Samotné stanovenia obsahov jednotlivých ťažkých kovov boli vykonané metódou AAS (atómová absorpčná spektrometria) za pomoci prístroja Varian DUO FS240Z a AA280Z v mg.kg<sup>-1</sup> čerstvej hmoty.

### Charakteristika vodnej nádrže (VN) Kolíňany

Zájmová plocha je situovaná východne od obce Kolíňany. Územie má východo-západný sklon s nadmorskou výškou v rozpätí 160 – 180 m n. m. Z hľadiska regionálno-geologického sa vodná nádrž nachádza v oblasti geologického rozhrania kryštálicko-druhohorného masívu Tríbeča a Žitavskej pahorkatiny. Substrát je tvorený prevažne eluviálno-deluviálnymi sedimentmi pohoria Tríbeč pleistocénno-holocénneho veku. Tieto sa v určitých lokálnych enklávach miešajú so sprašovými sedimentmi Žitavskej pahorkatiny. Podložné neogénne súvrstvia vystupujú na povrch iba lokálne v dôsledku neprítomnosti kvartérneho pokryvu (Čurlík a Ševčík, 1999).



Povodie	Plocha povodia (km <sup>2</sup> )
Nitra	17
Plocha nádrže (ha)	Objem VN (10 m <sup>3</sup> )
13	106
Odlesnená časť povodia (km <sup>2</sup> ) – 15,3	

Obr. 1 Lokalizácia piatich odberných miest sedimentov z VN Kolíňany

### Dnové sedimenty

Namerané obsahy sledovaných rizikových prvkov v dnovom sedimente sme hodnotili v zmysle zákona č. 188/2003 Z.z. O aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy a doplnení zákona č. 223/2001 Z.z. O odpadoch. V Prílohe č. 3 uvedeného zákona sú uvedené medzné hodnoty pre obsah rizikových prvkov v dnovom sedimente (tabuľka 1).

Tab. 1 Limitná hodnota ťažkých kovov dnových sedimentoch (zákon č.188/2003 Z.z.) v mg.kg<sup>-1</sup>

Sledované ťažké kovy	Cd	Pb	Zn	Cu
Limit v (mg.kg <sup>-1</sup> ) čerstvej hmoty	10	750	2500	1000

Cd – kadmium, Pb – olovo, Zn – zinok, Cu – meď

### Ryby

Obsahy cudzorodých látok Cd, Pb, Zn a Cu v rôznych častiach rýb sme porovnávali s potravinovým kódexom SR, Druhá časť, IX hlava – kontaminanty v potravinách. Najvyššie prípustné množstvo pre sledované rizikové prvky v rybách (tabuľka č.2).

Tab. 2 Limitná hodnota ťažkých kovov v rybách (zákon 152/1995Z.z.) v mg.kg<sup>-1</sup>

Sledované ťažké kovy	Cd	Pb	Zn	Cu
Limit v (mg.kg <sup>-1</sup> ) čerstvej hmoty	0,1	1,0	n.d*	10

\* not definition – najvyššie prípustné množstvo nie je stanovené

**VÝSLEDKY A DISKUSIA****Hodnotenie ťažkých kovov v dnových sedimentoch**

V sledovaných sedimentoch sa obsah ťažkých kovov hromadil v nasledujúcich koncentráciách: Cd minimálna a maximálna hodnota bola od 0,94-1,60 mg.kg<sup>-1</sup>, stredná hodnota tohto sledovaného prvku bola 1,36±0,23 mg.kg<sup>-1</sup>, Pb hodnota minima a maxima bola od 11,6-17,6 mg.kg<sup>-1</sup> a median bol 14,2±2,16 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn množstvo sa kumulovalo od 40,2-73,4 mg.kg<sup>-1</sup> a so strednou hodnotou 41,0±13,0 mg.kg<sup>-1</sup>, Cu interval minima a maxima bol 14,8-28,2 mg.kg<sup>-1</sup> a jej median bol 18±4,7 mg.kg<sup>-1</sup>.

Tab. 3 Obsah ťažkých kovov v porovnaní s limitnými hodnotami (zákon č.188/2003 Z.z.) v mg.kg<sup>-1</sup>

Sedimenty odberné miesta	Ťažké kovy			
	Cd	Pb	Zn	Cu
1.	1,36	17,6	73,4	28,2
2.	0,94	12,8	40,2	18,2
3.	1,14	11,6	40,8	18,0
4.	1,44	14,2	41,0	15,2
5.	1,60	16,0	41,2	14,8
<b>Limitné hodnoty</b>	<b>10</b>	<b>750</b>	<b>2500</b>	<b>1000</b>

V tabuľke č. 3 sú uvedené obsahy sledovaných ťažkých kovov v dnovom sedimente z VN Kolíňany v porovnaní k legislatíve. Výsledky našich analýz poukazujú na skutočnosť, že ani v jednom prípade nedošlo k prekročeniu limitnej hodnoty obsahu Cd, Pb, Zn a Cu v sledovaných stanovištiach.

**Hodnotenie obsahu ťažkých kovov v rybách**

V svalovine sa ťažké kovy kumulovali v nasledujúcich koncentráciách: Cd od 0,02-0,06 mg.kg<sup>-1</sup> so strednou hodnotou 0,03±0,02 mg.kg<sup>-1</sup>. Pb od 0-0,16 mg.kg<sup>-1</sup> a so strednou hodnotou 0,07±0,05 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn sa pohyboval od 3,9-7,3 mg.kg<sup>-1</sup> so strednou hodnotou 5,9±1,43 mg.kg<sup>-1</sup>, Cu od 0,26-0,51 mg.kg<sup>-1</sup> a so strednou hodnotou 0,42±0,09 mg.kg<sup>-1</sup>.

V pečeni sa obsah ťažkých kovov pohyboval v nasledujúcich intervaloch: Cd od 0 do 0,10 mg.kg<sup>-1</sup> a hodnota medianu bola 0,03±0,04 mg.kg<sup>-1</sup>, Pb od 0 do 0,39 mg.kg<sup>-1</sup> a stredná hodnota bola 0,07±0,16 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn od 5,9 do 89,2 mg.kg<sup>-1</sup> a hodnota medianu bola 58,9±13,8 mg.kg<sup>-1</sup>, Cu od 1,55 do 2,27 mg.kg<sup>-1</sup> a stredná hodnota bola 1,75±0,27 mg.kg<sup>-1</sup>.

V obličkách sme zistili nasledovné obsahy ťažkých kovov: Obsah Cd sa pohyboval v intervale od 0,16-0,22 mg.kg<sup>-1</sup> so strednou hodnotou 0,21±0,02 mg.kg<sup>-1</sup>, obsah Pb bol v intervale od 0 - 0,21 mg.kg<sup>-1</sup> so strednou hodnotou 0,09±0,08 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn v intervale od 73,5-93,3 mg.kg<sup>-1</sup> a medianom 86,3±7,71 mg.kg<sup>-1</sup>, Cu obsah sa pohyboval v rozmedzí od 1,57-1,76 mg.kg<sup>-1</sup> s medianovou hodnotou 1,69±0,07 mg.kg<sup>-1</sup>

## MENDELNET 2012

V gonádach sme namerali množstvá ťažkých kovov v intervaloch: Cd od 0,12 do 0,21 mg.kg<sup>-1</sup> a median 0,14±0,04 mg.kg<sup>-1</sup>, Pb od 0,08 do 0,27 mg.kg<sup>-1</sup> a median 0,14±0,08 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn

od 7,77 do 40,03 mg.kg<sup>-1</sup> a median 8,89±13,66 mg.kg<sup>-1</sup>, Cu od 0,43 do 1,09 mg.kg<sup>-1</sup> a median 0,55±0,26 mg.kg<sup>-1</sup>.

V koži sme analýzami získali nasledovné obsahy ťažkých kovov: Cd od 0 -0,08 mg.kg<sup>-1</sup> a jeho median bol 0,14±0,04 mg.kg<sup>-1</sup>. Obsah Pb bol od 0,59-0,84 mg.kg<sup>-1</sup> a jeho stredná hodnota 0,66±0,09 mg.kg<sup>-1</sup>, Zn od 4,5-53,7mg.kg<sup>-1</sup> a medianom 38,1±18,02 mg.kg<sup>-1</sup>, Cu od 0,29-0,55 mg.kg<sup>-1</sup> a medianom 0,40±0,10 mg.kg<sup>-1</sup>.

Tab. 4 Obsah ťažkých kovov v anatomických častiach rýb v porovnaní s limitnými hodnotami (podľa zákona 152/1995Z.z.) v mg.kg<sup>-1</sup>

Časti	Ť.k.	vz. č.	vz. č.	vz. č.	vz. č.	limit	min-max	med±STDEV	priemer
Sval	Cd	<b>0,027</b>	<b>0,023</b>	<b>0,019</b>	<b>0,064</b>	<b>0,1</b>	<b>0,02-0,06</b>	<b>0,03±0,02</b>	<b>0,0333</b>
	Pb	0,068	0	0,162	0,085	<b>1</b>	0 -0,16	0,07±0,05	0,0788
	Zn	3,9	4,857	7,325	6,957	<b>n.d</b>	3,9-3,3	5,9±1,43	5,7598
	Cu	0,513	0,358	0,260	0,472	<b>10</b>	0,26-0,51	0,42±0,09	0,4008
Pečeň	Cd	0,038	0,029	0	0,103	<b>0,1</b>	0 -0,10	0,03±0,04	0,0425
	Pb	0	0,149	0,387	0	<b>1</b>	0-0,39	0,07±0,16	0,134
	Zn	56,102	61,711	89,204	55,874	<b>n.d</b>	55,9-89,2	58,9±13,8	65,723
	Cu	1,678	1,828	1,551	2,270	<b>10</b>	1,55-2,27	1,75±0,27	1,8318
Obličky	Cd	<b>0,201</b>	<b>0,227</b>	<b>0,163</b>	<b>0,226</b>	<b>0,1</b>	0,16-0,22	0,21±0,02	0,2043
	Pb	0	0,086	0,106	0,212	<b>1</b>	0-0,21	0,09±0,08	0,101
	Zn	90,436	82,139	73,544	93,293	<b>n.d</b>	73,5-93,3	86,3±7,71	84,853
	Cu	1,570	1,7632	1,707	1,665	<b>10</b>	1,57-1,76	1,69±0,07	1,6763
Gonády	Cd	<b>0,145</b>	<b>0,118</b>	<b>0,136</b>	<b>0,213</b>	<b>0,1</b>	0,12-0,21	0,14±0,04	0,153
	Pb	0,196	0,266	0,09	0,074	<b>1</b>	0,08-0,27	0,14±0,08	0,1565
	Zn	9,426	7,777	40,03	8,358	<b>n.d</b>	7,77-40,03	8,89±13,66	16,398
	Cu	0,432	0,495	1,089	0,599	<b>10</b>	0,43-1,09	0,55±0,26	0,6538
Koža	Cd	0	0,084	0,037	0,019	<b>0,1</b>	0-0,08	0,02±0,03	0,035
	Pb	0,592	0,841	0,629	0,699	<b>1</b>	0,59-0,84	0,66±0,09	0,6903
	Zn	36,285	4,488	39,944	53,724	<b>n.d</b>	4,5-53,7	38,1±18,02	33,61
	Cu	0,345	0,448	0,293	0,549	<b>10</b>	0,29-0,55	0,40±0,10	0,4088

\* not definition – najvyššie prípustné množstvo nie je stanovené, Ť.k. – ťažký kov, vz. – vzorka

Z tabuľky 4 vyplýva, že v jednotlivých anatomických častiach všetkých štyroch sledovaných vzorkách rýb neboli prekročené najvyššie prípustné hodnoty Cu (PKSR:10 mg.kg<sup>-1</sup>) Pb a Zn určené platnou legislatívou. Obsah Cd bol vo dvoch vzorkách vyšší ako udáva platná legislatíva. Najvyššie prekročenie obsahu Cd sme zistili v obličkách vo vzorke. č. 2 (0,227 mg.kg<sup>-1</sup>), viac ako 2-násobné prekročenie limitnej hodnoty Cd sme zaznamenali v obličkách vo vzorke. č.1,2 a 4 a v gonádach vo vzorke č.4.

V sledovaných častiach rýb môžeme zostaviť nasledujúce poradie priemerného obsahu ťažkých kovov: Cd - obličky > gonády > pečeň > koža > sval, Pb - koža > gonády > pečeň > obličky > sval, Zn - obličky > pečeň > koža > gonády > sval, Cu - pečeň > obličky > gonády > koža > sval. Najvyššiu kumuláciu mali obličky (Cd, Zn). Na druhej strane sme najnižšie množstvá Cd, Pb, Zn a Cu zaznamenali vo svaloch všetkých sledovaných vzorkách rýb.

## ZÁVER

Medzi toxické kovy vyskytujúce sa vo vodách patrí predovšetkým olovo, kadmium a ortuť. Jednou z negatívnych vlastností týchto kovov je ich značná schopnosť akumulovať sa v sedimentoch. Tie vstupujú do potravinového reťazca a do konečného článku – rýb, ktorých hygienickú kvalitu negatívne ovplyvňujú. V našich analyzovaných vzorkách dnových sedimentov neboli prekročené limitné hodnoty ani pre jeden sledovaný prvok. Vo vzorkách anatomických častí tiel rýb sme zaznamenali prekročenie najvyššej prípustnej hodnoty obsahu Cd a to v obličkách a gonádach vo viacerých vzorkách takmer dvojnásobne ako udáva platná legislatíva. Monitoring obsahov cudzorodých látok je potrebný jednak z hľadiska hygienicko-zdravotníckeho, ktoré sa viaže na konzum rýb ako potravín a tiež z hľadiska bioindikácie, ktoré vyplýva z postavenia a začlenenia rýb do trofického reťazca vo vodnom ekosystéme.

## LITERATÚRA

- ANDREJI, J. - STRÁŇAI, I. - MASSÁNYI, P. - VALENT, M. 2005. Concentration of selected metals in muscle of various fish species. In *Journal of Environment Science and Health - New York*; Philadelphia : Marcel Dekker Journals : Taylor & Francis. 2005, No. 40/4, p. 899-912. ISSN 1093-4529
- ANDREJI, J. - STRÁŇAI, I. - MASSÁNYI, P. - KAČÁNIOVÁ, M. - VALENT, M. 2006. Heavy metals content and microbiological quality of carp (*Cyprinus carpio* L.) muscle from two Southwestern Slovak fish farms. In *Journal of Environment Science and Health - New York* ; Philadelphia : Marcel Dekker Journals : Taylor & Francis. 2006, No. 41/6, p. 1071-1088. ISSN 1093-4529
- ANDREJI, J. - STRÁŇAI, I. - MASSÁNYI, P. - VALENT, M. 2006. Accumulation of some metals in muscles of five fish species from lower Nitra river. In *Journal of Environment Science and Health - New York*; Philadelphia : Dekker Journals : Taylor & Francis. 2006, No. 41/6, p. 2607-2622. ISSN 1093-4529
- BYSTRICKÁ, J. - TOMÁŠ, J. - ÁRVAY, J. - TIMORACKÁ, M. 2009. Inhibičný vplyv katiónov rizikových prvkov na úrodu sóje. In *Potravinárstvo*, roč. 3, 2009, č. 2, s. 12-15. ISSN 1337-0960
- CIBULKA, J. - DOMAŽLICKÁ, E. - KOZÁK, J. 1991. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosfére. Praha : Academia, 1991, s. 427. ISBN 80-200-0401-7
- ČURLÍK, J. - ŠEVČÍK, P. - JAMBOR, P. 1999. *Geochemický atlas Slovenskej republiky*. Bratislava : MŽPSR, 1999, s. 99. ISBN 80-88833-14-0
- FULAJTÁR, E. - JANSKÝ, L. 2001. *Vodná erózia pôdy a protierózna ochrana*. Bratislava : VÚPOP, 2001, s. 310, ISBN 80-85361-85-X
- STRÁŇAI, I. - ANDREJI, J. 2003. Vybrané ťažké kovy vo svalovine rýb rieky Nitry v oblasti Partizánskeho. In *Rizikové faktory potravinového reťazca III*. Nitra : SPU, 2003, s. 140-142.