

Riba kao pokazatelj onečišćenja eko-sustava živom

Dinko Puntarić, Jasna Bošnjir, Zdenko Šmit i Željka Capuder

Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba

Stručni rad

UDK 546.49:504.054:639.2

Prispjelo: 25. kolovoza 1999.

Prisutnost ukupne i organske žive je analizirana u 115 uzoraka morske ribe, iz 6 različitih zemalja. Prosječna vrijednost ukupne žive u svim uzorcima bila je $111 \pm 100 \mu\text{g/kg}$, a organske žive $95 \pm 87 \mu\text{g/kg}$, odnosno 85,6%. Dobivene vrijednosti žive nisu prelazile maksimalno dopuštene vrijednosti ($500 \mu\text{g/kg}$ za ukupnu i $400 \mu\text{g/kg}$ za organsku živu) niti u jednom od ispitivanih uzoraka. Najviše vrijednosti ukupne žive ($119 \pm 111 \mu\text{g/kg}$) i organske žive ($103 \pm 96 \mu\text{g/kg}$; 86,6%) nađene su u bijeloj ribi. Prema prosječnoj godišnjoj *per capita* potrošnji riba za svaku pojedinu zemlju, rezultati istraživanja pokazuju da je prosječni tjedni unos žive ribom najviši u Španjolskoj ($49,8 \mu\text{g}$), a najniži u Hrvatskoj ($19 \mu\text{g}$), što je s obzirom na sadašnju prosječnu potrošnju ribe daleko od granica maksimalno dopuštenih vrijednosti ($300 \mu\text{g}$ za ukupnu živu) za sve promatrane zemlje.

Temeljem dobivenih rezultata, nisu utvrđeni razlozi zbog kojih se konzumacija morske ribe ne bi mogla preporučiti.

Ključne riječi: eko-sustav, onečišćenje, riba, živa

UVOD

Utvrđivanje sadržaja teških metala, osobito žive, u morskim sedimentima i morskim organizmima (ribe, rakovi, školjke) koristi se kao indikator stupnja onečišćenja eko-sustava, kao posljedice pojačane industrijske proizvodnje (8,10,20,23,24).

Živa je jedan od najstarijih poznatih teških metala. Zbog velikog afiniteta za sulfhidrilne (SH) skupine u proteinima, vrlo lako prelazi krvno-moždanu i krvno-placentarnu barijeru, što izaziva trajna oštećenja mozga, odnosno prenatalno trovanje fetusa, s vrlo teškim posljedicama. U skladu s tim, neurološke promjene, koje su uočene u izloženih osoba, uzimaju se kao rani znakovi intoksikacije živom.

Bubrezi su također, vrlo važna meta trovanja živom, što se u početku može dokazati nalazom značajnih količina proteina u urinu (20,24).

Cilj ovog istraživanja je bio utvrditi sadržaj žive, te njenog toksičnog metabolita organske žive (metal-žive), u uzorcima morske ribe, iz 6 različitih zemalja. Dobivene vrijednosti uvećane su za prosječnu godišnju potrošnju ribe za svaku promatranu zemlju (17,18,30) radi usporedbe prosječnog, tjednog unosa žive i metal-žive s preporučenim vrijednostima (16).

MATERIJAL I METODE

Za potrebe ovog istraživanja, analizirano je ukupno 115 uzoraka bijele, plave ribe i landovine. U istraživanje su bile uključene sljedeće ribe: girica (*Spicara smaris*), škarčina (*Scorpaena scrofa*), škarpoć (*Scorpaena porcus*), skuša (*Scomber scombrus*), oslić (*Merluccius merluccius*), zubatac (*Dentex sp.*), losos (*Salmon scalar*), grdobina (*Lophius budegassa*), sardela (*Sardina pilchardus*), menule (*Maena maena*), raža (Raja), pišmolj (*Gadus merlangus*), lokarda (*Scomber japonicus*), škarpinica (*Scorpaena notata*) i morska mačka (*Scylorminus stellaris*).

Uzorci ribe ulovljeni su u širem obalnom području Nizozemske, Njemačke, Španjolske, Argenitine, Belgije i Hrvatske, te ispitivani u Laboratoriju za kemijsko ispitivanje namirnica i predmeta opće uporabe u Zavodu za javno zdravstvo grada Zagreba. Za analizu su uzeti jestivi dijelovi riba, izabrani metodom slučajnih uzoraka.

Ukupna živa utvrđena je metodom atomske apsorpcijske spektrometrije, prema AOAC (Association of Analytical Chemists), spektrometrom Perkin Elmer 4100 ZL, Fims-400 (Überlingen, Njemačka) (10,11). Metil-živa je određena metodom plinske kromatografije, prema AOAC, kromatografom Perkin Elmer Auto-System XL (Norwalk, USA) (12).

REZULTATI

Srednja vrijednost ukupne žive u svim uzorcima bila je $111 \pm 100 \mu\text{g/kg}$, a kretala se u rasponu od $170 \pm 124 \mu\text{g/kg}$ u ribi iz Hrvatske, do $71 \pm 11 \mu\text{g/kg}$ u ribi iz Španjolske. Utvrđene vrijednosti ukupne žive nisu prelazile maksimalne dopuštene koncentracije ($500 \mu\text{g/kg}$) ni u jednoj od promatranih zemalja, (tablica 1). Ukupna srednja vrijednost organske žive bila je $95 \pm 87 \mu\text{g/kg}$ ili 85,6% od ukupne žive u rasponu od $150 \pm 107 \mu\text{g/kg}$ ili 88,2% u ribi iz Hrvatske, do $64 \pm 10 \mu\text{g/kg}$ ili 90,1% u ribi iz Španjolske. Niti u jednom uzorku nisu nađene koncentracije metil-žive više od maksimalno dopuštenih vrijednosti ($400 \mu\text{g/kg}$), (tablica 1).

Najviše vrijednosti žive i organske žive utvrđene su u uzorcima bijele ribe ($119 \pm 111 \mu\text{g/kg}$ i $103 \pm 96 \mu\text{g/kg}$ ili 86,6%). Ribe iz skupine landovine sadržavale su neznatno manje koncentracije ukupne žive ($116 \pm 105 \mu\text{g/kg}$) i organske žive ($102 \pm 88 \mu\text{g/kg}$ ili 87,3%), dok su koncentracije ukupne i organske žive u uzorcima plave ribe gotovo upola niže ($79 \pm 53 \mu\text{g/kg}$ i $68 \pm 47 \mu\text{g/kg}$ ili 86,1%), (tablica 1).

Vodeći računa o prosječnoj godišnjoj *per capita* potrošnji ribe za svaku pojedinu zemlju, Španjolska je imala najviši prosječni tjedni unos žive ribom ($49,8 \mu\text{g}$), dok je Hrvatska na posljednjem mjestu ($19 \mu\text{g}$) (tablica 2). Niti jedna zemlja ne prelazi maksimalni dopušteni tjedni unos ukupne žive od $300 \mu\text{g}$ (16). Prosječni tjedni unos organske žive bio je, također, najviši u Španjolskoj ($45 \mu\text{g}$), a najniži u Hrvatskoj ($16 \mu\text{g}$) (tablica 2), i ne prekoračuje preporučene vrijednosti tjednog unosa od $200 \mu\text{g}$ (16).

RASPRAVA

Iznimno niske količine žive, nađene u ribi iz 6 zemalja, potvrđuju činjenicu da onečišćenje mora živom, osobito otvorenog, nije

doseglo zabrinjavajuće razmjere. Prema nekim studijama, povišene vrijednosti žive u ribama utvrđene su u Sjevernom moru, sjevernom Atlantiku, Baltičkom i Irskom moru, nekim dijelovima Mediterana, te osobito u japanskim priobalnim vodama (21). Nalazi veće količine žive potvrđuju povezanost industrijskog razvoja (Švedska, Finska, Njemačka, Danska, Italija i druge) s onečišćenjem užeg i šireg obalnog pojasa (4,8,11,35,36). Nameće se činjenica da još samo izlov ribe na otvorenom moru može jamčiti, bar još neko vrijeme, nekontaminiranu ribu, odnosno, da s izlovom riba u priobalnom pojasu, osobito malih i zatvorenih mora, treba biti vrlo oprezan.

Nalazi ispitivanja slatkovodnih riba iz različitih zemalja uključenih u ovo istraživanje, također upućuju na značajnu vezu između stupnja industrijskog razvoja (posljedično tome i stupnja onečišćenja otpadnom vodom) i utvrđenih količina žive (7,19,22,26,32,34). Navedenim istraživanjem dobivene su prosječne količine žive od 0,174µg/kg u Hrvatskoj (25), 0,36µg/kg, u Mađarskoj (26), 0,69µg/kg, u Brazilu do 1,0µg/kg (28,29 pa, čak, i 1,6µg/kg u nekim dijelovima Sjedinjenih Američkih Država (32).

U odnosu na plavu ribu, količine žive više ima u bijeloj ribi i landovini, što se podudara s podacima iz literature (1,2,9,12,31,37,38,39). Dulji životni vijek, krupniji rast te veći dio života proveden u nižim slojevima hidrosfere, povezan je s dužom ekspozicijom i višim količinama žive utvrđenih u bijele ribe i landovine, u odnosu na podatke o plavoj ribi (1,2,9,12,31,37,38,39). Uzimajući u obzir relativno mali broj uzoraka, vrijednosti unosa žive, dobivene iz podataka o sadržaju žive u ribi iz šest različitih zemalja i prosječne potrošnje ribe u tim zemljama, upućuju da se ribu u prehrani može i dalje preporučiti. Iako s velikom godišnjom potrošnjom ribe (kao npr. u Španjolskoj) (17,18), tjedni unos žive i metil-žive bio je ≥ 4 puta niži od preporučenih vrijednosti (16). Isto tako, dugotrajna konzumacija velikih količina ribe s umjereno povišenim i graničnim vrijednostima žive, srećom, ne mora neizostavno dovesti do negativnih posljedica. Istraživanje prehranbenih navika stanovništva otoka Visa, u Hrvatskoj, dalo je ohrabrujuće rezultate. Naime, niti nakon više desetljeća s godišnjom potrošnjom više od 90 kg ribe, umjereno kontaminirane živom, što predstavlja tjedni unos veći od 200µg metil-žive u više od 20 % stanovništva, nisu primijećene nikakve neurološke promjene kao posljedica toksičnog učinka žive (29).

Iako povoljni, rezultati ovog istraživanja nalažu potrebu za daljnjim kontinuiranim praćenjem onečišćenja mora i njegove flore i faune živom. Na taj način, i to ne samo rutinskim ispitivanjem uzoraka riba namijenjenih za ljudsku prehranu, već i novim dobro osmišljenim ciljanim istraživanjima, otkrivanjem do sada nepoznatih kontaminiranih područja, moguće je na vrijeme spriječiti teške posljedice za zdravlje ljudi.

LITERATURA

1. Al-Hashimi AH, Al-Zorba MA. Mercury in some commercial fish from Kuwait: a pilot study. *Sci Total Environ* 1991;106:71-82.
2. Amend DF. Retention of mercury by salmon. *Progressive Fish-Cultuist* 1969;35:192-4.
3. Anonymous. Selected pollution profiles: North Atlantic, North Sea, Baltic Sea and Mediterranean Sea. *Ambio* 1978;7:75-8.
4. Anttila B. Effect of sewage on the fish fauna in the Helsinki area. *Oikos* 15 (Suppl) 1973;226-9.
5. Aston SR, Fowler SW. Mercury in the open Mediterranean: evidence of contamination? *Sci Total Environ* 1985;43:13-26.
6. Becker P, Koepff C, Heidmann W, Buethle A, Frank D. Seabirds as monitors of environmental chemical. *Government Reports Announcements* No 14. 1992.
7. Bošnjir J, Puntarić D, Šmit Z, Bakalić Z. Effect of intensive industrial production on the quality of fresh-water fish - the example of Zagreb, Croatia. *Vet Hum Toxicol* 1999; (in press)
8. Buzina R, Subotičanec K, Vukušić J, Sapunar J, Antonić K, Zorica M. Effects of industrial pollution on seafood content and dietary intake of total and methylmercury. *Sci Total Environ* 1989;78:45-57.
9. Cember H, Curtis EH, Blaylock BG. Mercury bioconcentration in fish: temperature and concentration effects. *Environ Pollut* 1978;17:311-9.
10. Clarkson T. Environmental contaminants in the food chain. *Am J Clin Nutr* 1995;61:682-6.
11. Clausen T. Comparison of the concentration and regional distribution of heavy metals in dab (*Limanda limanda*). *Government Rep Announcements* No 12. 1992.
12. Cugurra F, Maura G. Mercury content in several species of marine fish. *Bull Environ Contam Toxicol* 1976;15:568-73.
13. Čulin S, Zvonarić T. Content of total mercury and methylmercury in some commercial fish species of the middle Adriatic area. *Prehrambeno-tehnološka revija* 1995;33:133-7.
14. Dafflon O, Gobet H, Koch H. Quantification of methylmercury in fish using gas chromatography. *Mitt Geb Lebensmittellunters* 1993;84:557-65.
15. Dybern BI. Pollution in the Baltic. Marine pollution and sea life. *Fishing News (Books Ltd, London, 1972);15-23.*
16. Evaluation of mercury, lead, cadmium and the food additives amaranth, diethylpyrocarbonate, and octyl gallate. *WHO Food Additives Series No 4. WHO Geneva 1972.*
17. Fishery country profile. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, FAO 1996.
18. Fishery country profile. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, FAO 1997.
19. Gergely A, Soos K, Erdelyi L, Cielešky V. Determination of mercury in fish from rivers and lakes in Hungary by atomic absorption technique. *Toxicology* 1997;7:49-55.
20. Hammond AL. Mercury in the environment: natural and human factors. *Science* 1971;172:65-7.
21. Harada M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Crit Rev Toxicol* 1995;15:1-24.
22. Hazeltine W. Mercury in the California environment. *Clin Toxicol* 1971;4:137-40.
23. Hirota R, Fujiki M, Tajima S. Accumulation of mercury by fish from contaminated sediments. *US EPA Rep EPA 1979;600/3-79-102:225-40.*
24. Inskip MJ, Piotrowski JK. Review of the health effects of methylmercury. *J Appl Toxicol* 1985;5:113-33.
25. Liang L, Bloom NS, Horvat M. Simultaneous determination of mercury speciation in biological materials by gas chromatography-cold-vapour atomic fluorescence spectrometry after ethylation and room-temperature pre-collection. *Clin Chem* 1994;40:602-7.
26. Malm O, Branches FJ, Akagi N, Castro MB, Pfeiffer WC, Harada M, et al. Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil. *Sci Total Environ* 1995;175:41-50.
27. Havarro M, Lopez MC, Lopez H, Sanchez M. Microwave dissolution for the determination of mercury in fish by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Anal Chim Acta* 1992;257:155-8.
28. Priebe K. Results of residues analyses in marine fishes. *Arch Lebensmittelhyg* 1978;29:161-4.
29. Puntarić D, Petrić I. Fish (sea-food) as possible health indicator of heavy metal poisoning. U: *NATO&WHO Workshop: Inclusive approaches to risk assessment and priority setting in national environmental health action plans. Yk Keynote and poster abstracts. Ostrava, 1997; (Abstract)*
30. Republika Hrvatska: statistički ljetopis 1991.-1995. Državni zavod za statistiku.
31. Rucker RR, Amend DF. Absorption and retention of organic mercurials by rainbow trout and chinook and sockeye salmon. *Progressive Fish Culturist* 1969;31:197-201.
32. Saiki MK, May TW. Trace element residues in bluegills and common carp from the lower San Joaquin River, California, and its tributaries. *Sci Total Environ* 1988;74:199-217.
33. Salvato N, Pirola C. Analysis of mercury traces by means of solid sample atomic-absorption spectrometry. *Ind Aliment* 1994;33:1229-38.
34. Schlenk D, Zhang YS, Nix J. Expression of hepatic metallothionein messenger RNA in feral and caged fish species correlates with muscle mercury levels. *Ecotoxicol Environ Saf* 1995; 31:282-6.
35. Signorile G. Study on mercury content of fishes living in the sea near Bari (Italy). *Igiene Med* 1979;72:773-9.

36. Svenson BG, Nilsson A, Jonsson E, Schutz A, Akesson B, Hagmar L. Fish consumption and exposure to persistent organochlorine compounds, mercury, selenium and methylmines among Swedish fisherman. Scand J Work. Environ Health 1995;21:96-105.
37. Stary J, Kratzer K, Havlik B, Prašilova J, Hanušova J. The cumulation of methylmercury in fish (*Poecillia reticulata*). Intern J Environ Anal Chem 1980;8:189-95.
38. Velev S, Sergeeva D. Mercury content in fish. Vet Med Nauki 1977;14:39-42.
39. Yess NJ. U.S. Food and Drug Administration survey of methylmercury in canned tuna. J AOAC Int 1993;76:36-8.

TABLICA 1.

Srednje vrijednosti ukupne i organske žive u morskoj ribi porijeklom iz šest zemalja i srednji prosječni tjedni unos žive i organske žive ribom u usporedbi s prosječnom potrošnjom ribe *per capita* za svaku zemlju

TABLE 1.

Means values ($\bar{x}\pm s.d.$) of total and organic mercury in sea fish originating from 6 different countries and mean average intake of mercury and organic mercury by fish compared with mean annual per capita consumption

ZEMLJA PORIJAKLA COUNTRY OF ORIGIN	BROJ UZORAKA No. of samples	ŽIVA (µg/kg) MERCURY (µg/kg)			PROSJEČNA GODIŠNJA PER CAPITA POTROŠNJA RIBE (kg) MEAN ANNUAL PER CAPITA FISH CONSUMPTION (kg)	TJEDNI UNOS ŽIVE RIBOM (µg) WEEKLY INTAKE OF MERCURY BY FISH (µg)	
		UKUPNA TOTAL	ORGANSKA ORGANIC	%		UKUPNA TOTAL	ORGANSKA ORGANIC
NIZOZEMSKA Netherland	19	103±17	89±14	86.4	14.4	28.5	24.7
NJEMAČKA Germany	28	89±11	77±9	86.5	12.9	22.1	19.1
ŠPANJOLSKA Spain	11	71±11	64±10	90.1	36.5	49.8	44.9
ARGENTINA Argentina	17	95±88	80±79	84.2	6.4	11.7	9.9
BELGIJA Belgium	10	79±15	74±14	93.7	20.4	31.0	29.0
HRVATSKA Croatia	30	170±124	150±107	88.2	5.7	18.6	16.4
UKUPNO TOTAL	115	111±100	95±87	85.6	15.6	29.7	25.8

TABLICA 2.

Srednje vrijednosti ukupne i organske žive, prema vrstama riba i zemljama podrijetla

TABLE 2.

Means values of total and organic mercury according to a type of fish and countries of origin

ZEMLJA PORIJAKLA COUNTRY OF ORIGIN	BIJELA RIBA BATHYPELAGIC				PLAVA RIBA PELAGIC				LANDOVINA ELASMOBRANCH				UKUPNO TOTAL			
	Broj uzoraka No. of samples	ŽIVA MERCURY (µg/kg)			Broj uzoraka No. of samples	ŽIVA MERCURY (µg/kg)			Broj uzoraka No. of samples	ŽIVA MERCURY (µg/kg)			Broj uzoraka No. of samples	ŽIVA MERCURY (µg/kg)		
		UKUPNA TOTAL	ORGANSKA ORGANIC	%		UKUPNA TOTAL	ORGANSKA ORGANIC	%		UKUPNA TOTAL	ORGANSKA ORGANIC	%		UKUPNA TOTAL	ORGANSKA ORGANIC	%
NIZOZEMSKA Netherland	10	128 ±29	108 ±22	84.4	4	36 ±7	33 ±7	91.7	5	107 ±53	98 ±49	91.6	19	106 ±14	87 ±97	86.4
NJEMAČKA Germany	23	98 ±14	84 ±11	85.7	5	49 ±5	45 ±5	91.8	-	-	-	-	28	89 ±11	77 ±9	86.5
ŠPANJOLSKA Spain	11	71 ±11	64 ±10	90.1	-	-	-	-	-	-	-	-	11	71 ±11	64 ±10	90.1
ARGENTINA Argentina	17	95 ±88	80 ±79	84.2	-	-	-	-	-	-	-	-	17	95 ±88	80 ±79	84.2
BELGIJA Belgium	5	107 ±54	103 ±52	96.3	3	51 ±7	46 ±6	90.2	2	51 ±16	44 ±16	86.3	10	79 ±15	74 ±15	93.7
HRVATSKA Croatia	16	200 ±151	180 ±128	90.0	11	125 ±81	106 ±76	84.8	3	176 ±143	148 ±115	84.1	30	170 ±124	150 ±107	88.2
UKUPNO TOTAL	82	119 ±111	103 ±96	86.6	23	79 ±53	68 ±47	86.1	10	116 ±105	102 ±88	87.9	115	111 ±100	95 ±87	85.6

FISH - AN INDICATOR OF AN ECO-SIYSTEM MERCURY CONTAMINATION

Dinko Puntarić, Jasna Bošnjir, Zdenko Šmit and Željka Capuder
Institute of Public Health, Zagreb

ABSTRACT

The presence of total and organic mercury was analyzed in 115 sea-fish samples originating from 6 different countries. The mean content of total mercury and organic mercury in pooled samples was $111 \pm 100 \mu\text{g/kg}$ and $95 \pm 87 \mu\text{g/kg}$ (85.6%) respectively. The measured amount of mercury did not exceed the maximal allowed level of $500 \mu\text{g/kg}$ for total and $400 \mu\text{g/kg}$ for organic mercury in any of the samples examined. The highest values of total mercury ($119 \pm 111 \mu\text{g/kg}$) and organic mercury ($103 \pm 96 \mu\text{g/kg}$; 86,6%) were found in bathypelagic fish. According to the mean annual per capita fish consumption in each particular country, results of the study showed the mean weekly mercury intake to be highest in Spain ($49,8 \mu\text{g}$), and lowest in Croatia ($19 \mu\text{g}$). Considering the present mean fish consumption, the maximal allowed mercury intake per week of $300 \mu\text{g}$ total mercury was far from being approached in any of these countries. In conclusion, given the present conditions of mercury content and mean annual consumption, dietary use of sea-fish can still be recommended.

Key words: eco-system, contamination, fish, mercury