

PRACA  
DOKTORSKA

*Akademia Techniczno-Rolnicza  
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich  
w Bydgoszczy*

# **Zawartość metali ciężkich i składników mineralnych w narządach ryb z Jeziora Żnin Duże**

Magdalena Stanek

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem  
dr hab. inż. Bogdana Janickiego, prof. ATR  
w Katedrze Biologii Małych Przeżuwaczy  
i Biochemii Środowiska

Biblioteka Główna UTP w Bydgoszczy



000000136249

**Bydgoszcz 2005**

*Składam serdeczne podziękowania dla  
dr hab. inż. B. Janickiego, prof. ATR  
za pomoc w napisaniu niniejszej pracy*

|        |                                                                                                                        |    |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Wstęp.....                                                                                                             | 5  |
| 2.     | Charakterystyka jezior.....                                                                                            | 6  |
| 3.     | Zanieczyszczenia środowisk wodnych.....                                                                                | 9  |
| 3.1.   | Źródła zanieczyszczeń wodnych.....                                                                                     | 9  |
| 3.2.   | Podział zanieczyszczeń wodnych.....                                                                                    | 10 |
| 3.3.   | Zjawisko eutrofizacji jezior.....                                                                                      | 11 |
| 3.4.   | Zjawisko samooczyszczania się wód.....                                                                                 | 12 |
| 3.5.   | Podstawy prawne dotyczące jakości wód powierzchniowych.....                                                            | 12 |
| 3.6.   | Klasyfikacja wód według rozporządzenia Ministra Środowiska z 5 listopada 1991.....                                     | 13 |
| 3.7.   | Wskaźniki jakości czystości wód powierzchniowych i ich znaczenie dla środowiska wodnego oraz wpływ na zdrowie ryb..... | 14 |
| 4.     | Charakterystyka składników mineralnych.....                                                                            | 17 |
| 4.1.   | Klasyfikacja geochemiczna składników mineralnych.....                                                                  | 18 |
| 4.2.   | Znaczenie biologiczne składników mineralnych.....                                                                      | 19 |
| 4.3.   | Źródła wybranych składników mineralnych w środowisku wodnym.....                                                       | 28 |
| 4.4.   | Wpływ wybranych składników mineralnych na środowisko wodne.....                                                        | 30 |
| 4.5.   | Oddziaływanie wybranych składników mineralnych na ryby.....                                                            | 31 |
| 4.6.   | Wpływ czynników środowiskowych oraz ichtiogennych na szkodliwość składników mineralnych względem ryb.....              | 34 |
| 5.     | Charakterystyka hydrologiczna i geologiczna jeziora Żnin Duże.....                                                     | 35 |
| 5.1.   | Źródła zanieczyszczeń Jeziora Żnińskiego Dużego.....                                                                   | 36 |
| 6.     | Charakterystyka ryb.....                                                                                               | 39 |
| 7.     | Cel pracy.....                                                                                                         | 42 |
| 8.     | Materiały i metody badań.....                                                                                          | 43 |
| 8.1.   | Materiał badawczy oraz lokalizacja pobranych próbek.....                                                               | 43 |
| 8.2.   | Sposób pozyskiwania prób wody i osadu dennego.....                                                                     | 46 |
| 8.3.   | Odczynniki użyte do wykonania analiz.....                                                                              | 46 |
| 8.4.   | Badania ryb.....                                                                                                       | 49 |
| 8.5.   | Badania wody.....                                                                                                      | 51 |
| 8.5.1. | Oznaczenie wartości BZT <sub>5</sub> .....                                                                             | 52 |
| 8.5.2. | Oznaczenie wartości ChZT-Cr.....                                                                                       | 53 |
| 8.5.3. | Oznaczenie wartości ChZT-Mn.....                                                                                       | 54 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.5.4. Oznaczenie azotu azotowego(V) metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym.....                            | 55 |
| 8.5.5. Oznaczenie azotu azotowego(III) metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i $\alpha$ -naftyloaminą..... | 56 |
| 8.5.6. Oznaczenie ortofosforanów metodą kolorymetryczną przy użyciu molibdenianu amonu i chlorku cyny.....        | 56 |
| 8.6. Badania osadu dennego.....                                                                                   | 57 |
| 9. Analiza wyników.....                                                                                           | 58 |
| 9.1. Analiza ryb.....                                                                                             | 58 |
| 9.1.1. Oznaczenie wieku ryb oraz analiza statystyczna składników mineralnych oznaczonych w różnych narządach..... | 58 |
| 9.1.2. Analiza metali ciężkich (Pb, Cd, Co) oznaczonych w narządach ryb.....                                      | 62 |
| 9.2. Analiza wody.....                                                                                            | 63 |
| 9.2.1. Analiza wody pod względem zawartości składników mineralnych                                                | 63 |
| 9.2.2. Analiza wody pod względem wartości wskaźników tlenowych i biogennych.....                                  | 64 |
| 9.3. Analiza składników mineralnych oznaczonych w osadzie dennym.....                                             | 65 |
| 10. Dyskusja wyników.....                                                                                         | 66 |
| 11. Wnioski.....                                                                                                  | 77 |
| Spis literatury                                                                                                   |    |
| Załącznik                                                                                                         |    |

# 1. Wstęp

Jeziora są istotnym elementem hydrologicznym i krajobrazowym o bardzo ważnych walorach turystyczno-rekreacyjnych. Niestety w ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci nastąpił drastyczny spadek powierzchni jezior Polski z 316 972 ha (Majdanowski S., 1954) do 280 972 ha (Choiński A., 1991). Obniżenie wód gruntowych i nieprzemysłane do końca melioracje doprowadziły nie tylko do zmniejszenia powierzchni i pojemności jezior, ale także do zaniku części zbiorników figurujących dziś już tylko na starych mapach (Mastyński J., 1999). Naturalny proces zanikania jezior jest w znacznym stopniu przyspieszony niewłaściwą gospodarką człowieka, która prowadzi zarówno do pogorszenia jakości wody jezior, jak i do zmniejszenia ich zasobów.

Najbardziej niebezpiecznymi elementami przyczyniającymi się do degradacji ekosystemów wodnych są substancje toksyczne, zjawisko eutrofizacji oraz zakwaszenie wód (Domurad A., Kostecki M., 2001). Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na zanieczyszczenie wód powierzchniowych są metale ciężkie. Po przedostaniu się do zbiorników podlegają kumulacji w osadach dennych, a w określonych warunkach hydrologicznych i fizykochemicznych migrują z osadów do wody, co powoduje wtórne jej zanieczyszczenie. Związki te odkładają się w tkankach roślin i zwierząt żyjących w jeziorze, a przekroczenie ich optymalnego stężenia działa hamująco lub wręcz toksycznie na wzrost i procesy metabolizmu organizmów. Metale ciężkie trafiając do organizmu człowieka mogą stanowić bardzo niebezpieczny element przyczyniający się do zniszczenia układu nerwowego, pokarmowego lub krwionośnego. Ryby zajmują jedno z ostatnich ogniw w łańcuchu troficznym ekosystemu wodnego i mogą kumulować metale ciężkie w swoim organizmie, jednocześnie odgrywają istotną rolę w eliminowaniu tych związków ze zbiornika wodnego, przez co stanowią dobry bioindykator skażenia tego środowiska (Łuczyńska J. i in., 2001).

Brak danych na temat stopnia kumulacji wybranych składników mineralnych, w tym metali ciężkich, w różnych tkankach ryb oraz aktualnych danych dotyczących czystości wód Jeziora Żnińskiego Dużego przyczynił się do podjęcia takich badań.

## 2. Charakterystyka jezior

Jezioro jest to naturalny, trwale istniejący zbiornik wodny, charakteryzujący się stosunkowo powolną wymianą wody, o części przybrzeżnej ukształtowanej przez fale i prądy, nie mający "szerszego" połączenia z morzem (Kajak Z., 1998).

Klasyfikacja jezior związana jest z warunkami geograficznymi, termicznymi, tlenowymi i florystycznymi tych zbiorników. Ze względu na panujące w jeziorze warunki pokarmowe, określane pojęciem trofizmu, można dokonać tzw. troficznego podziału jezior na trzy główne typy (Rudnicki A. i in., 1971):

- *oligotroficzne* - czyli zbiorniki ubogie w składniki pokarmowe, charakteryzujące się obojętnym odczynem, dużą przezroczystością, skąpą roślinnością przybrzeżną, a także ubogim planktonem roślinnym i zwierzęcym,
- *eutroficzne* - zbiorniki żyzne, o wzmożonej przemianie materii, charakteryzujące się małą przezroczystością, dużą ilością rozpuszczonych soli, zasadowym lub obojętnym odczynem, bogatą roślinnością przybrzeżną oraz bogatym planktonem roślinnym i zwierzęcym,
- *dystroficzne* - do których należą zbiorniki zamierające, zawierające duże ilości substancji humusowych napływających spoza zbiornika, charakteryzujące się małą przezroczystością, kwaśnym odczynem, ubogą roślinnością przybrzeżną oraz ubogim planktonem roślinnym i zwierzęcym.

Zbiorniki wykazujące właściwości pośrednie pomiędzy jeziorami oligotroficznymi a eutroficznymi nazywamy *mezotroficznymi*.

Ze względu na charakter wymiany wody jeziora dzieli się na:

- *odpływowe* - odprowadzające część swoich wód w postaci odpływu,
- *bezodpływowe* - nie posiadające odpływu,
- *przepływowe* - odprowadzające mniej więcej tyle samo wody, ile dopływa do nich rzeką.

Na podstawie składu gatunkowego ichtiofauny zbiornika wodnego można wyróżnić pięć tzw. rybackich typów jezior (tab. 2.1).

Tabela 2.1. Charakterystyka typów jezior oraz ich skład gatunkowy ryb (Szczerbowski J., 1993)

| Typ jeziora        | Skład gatunkowy ryb                                                                                           | Charakterystyka jeziora                                                                                                                        |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sielawowe          | sielawa, stynka, ukleja, sieja, płoć, okoń, leszcz, krap, jazgarz, węgorz, szczupak, miętus, raki             | głębokość ponad 20 m<br>przezroczystość wody 2-10 m<br>słabo zarośnięte brzegi i wąski pas roślinności podwodnej                               |
| Leszczowe          | leszcz, lin, płoć, wzdręga, krap, ukleja, czasami sielawa lub stynka, szczupak sandacz, okoń, węgorz, jazgarz | głębokość do 35 m<br>przezroczystość wody do 5 m<br>średnio zarośnięte brzegi i silnie zarośnięty pas roślinności podwodnej<br>muliste dno     |
| Sandaczowe         | leszcz, lin, ukleja, sandacz, węgorz, szczupak, płoć, wzdręga, jazgarz, karp                                  | głębokość od 6 do 12 m<br>mała przezroczystość wody (0,1-0,8 m)<br>silnie rozwinięta roślinność przybrzeżna, zaś słabo podwodna<br>muliste dno |
| Linowo-szczupakowe | lin, szczupak, płoć, węgorz, karaś                                                                            | głębokość do 6 m (niekiedy do 20 m)<br>mała przezroczystość wody (0,5-2 m)<br>obficie zarośnięte przez roślinność wynurzoną i zanurzoną        |
| Karasiowe          | karaś                                                                                                         | głębokość niewielka (do 6 m)<br>przezroczystość wody mała (do 1 m)<br>bujnie zarastające i silnie zamulone dno                                 |

Ze względu na zróżnicowane warunki środowiska wodnego, zamieszkujące je grupy organizmów i czynniki ekologiczne w jeziorach można wyróżnić kilka stref:

- *litoral* - strefa przybrzeżna, stanowi około 30% ogólnej powierzchni jezior (Szczerbowski J., 1993), jej zasięg jest ograniczony głębokością przenikania promieni słonecznych, w jej obrębie występuje duże bogactwo gatunkowe zwierząt (ryby karpowate, skorupiaki, płazińce, obleńce, nicienie, mięczaki i owady) i roślin (glony, tj.: sinice, zielenice i bruzdnice), w obszarze tej strefy następuje rozród większości ryb (Brylińska M. 2000);
- *sublitoral* - strefa ta jest uboższa w światło i tlen, występują w niej tylko mchy wodne i glony, mięczaki, larwy owadów i ryby, tj.: płoć i starsze roczniki leszcza (Brylińska M. 2000);
- *pelagial* - strefa otwartej wody, wraz ze wzrostem głębokości następują w niej zmiany temperatury, stężenia tlenu i ilości światła, występują tu sinice,



zielenice, wiciowce, wrotki, skorupiaki i ryby, tj.: sielawa, stynka, tołpyga, sandacz i troć (Szczerbowski J., 1993);

- *profundal* - strefa głębinowa, charakteryzująca się brakiem światła, często deficytem tlenu, występują tu organizmy bentosowe, odżywiające się martwymi cząstkami organicznymi (detrytusem), tj.: bakterie i grzyby, spotkać można nieliczne gatunki ryb (leszcz, sieja), dno tej strefy jeziornej pokryte jest osadami organicznymi;
- *batial* - strefa otchłani występująca w bardzo głębokich jeziorach, np. w Bajkale.

Przestrzeń życiowa jeziora poniżej poziomu kompensacyjnego nazywa się profundalem, a całe dno jeziora bentalem.

### 3. Zanieczyszczenia środowisk wodnych

#### 3.1. Źródła zanieczyszczeń wodnych

Proces zanieczyszczania środowiska jest zjawiskiem długotrwałym, często zauważalnym dopiero po kilku latach, wynikającym zarówno z działania człowieka, jak i z przyczyn naturalnych. W związku z tym źródła zanieczyszczeń można podzielić na dwie grupy:

- *czynniki antropogeniczne*- przemysł, hutnictwo, górnictwo, transport, wycieki produktów ropopochodnych, ścieki komunalne, paleniska domowe, chemizacja rolnictwa i in.,
- *czynniki środowiskowe (naturalne)*- wietrzenie skał, procesy glebotwórcze, erupcja wulkanów, pożary lasów, parowanie oceanów, obumieranie roślin oraz zwierząt wodnych i in.

Do wód powierzchniowych (rzek, jezior, stawów) i głębinowych zanieczyszczenia trafiają różnymi drogami, jako (Walker C.H. i in., 2002):

- *ścieki komunalne* - powstające w dużych aglomeracjach miejskich, osiedlach przemysłowych i wsiach, odznaczają się dużym skażeniem bakteriologicznym (np.: ścieki szpitalne), zwykle zawierają zanieczyszczenia organiczne, należą do nich detergenty (środki piorące i czyszczące) oraz oleje;
- *ścieki przemysłowe* - odprowadzane do środowiska przez zakłady produkcyjne, tj.: górnictwo, hutnictwo, energetykę, przemysł chemiczny, maszynowy i drzewny, należą do nich polichlorowane bifenylole, fosforany, azotany, metale ciężkie, fenole, kwasy i zasady;
- *ścieki odprowadzane z rolnictwa* - wymywane z pól przez deszcze jako tzw. zmywy powierzchniowe, mogą docierać do wód gruntowych, stanowią zagrożenie dla jakości wody pitnej, należą do nich pestycydy oraz nawozy mineralne (azotany, fosforany i sole potasu);
- *opady atmosferyczne* - zanieczyszczenia gazowe lub stałe (tj.: tlenki azotu, siarki, węgla i pyły), unoszące się w atmosferze i przedostające się do zbiorników wodnych pod wpływem deszczu lub śniegu jako tzw. opady mokre, źródłem tych zanieczyszczeń mogą być opryski i opylenia stosowane do zwalczania szkodników i pasożytów;
- *zanieczyszczenia pochodzące z wysypisk śmieci oraz spalania śmieci i odpadów* - największym zagrożeniem są niezabezpieczone lub złe

zabezpieczone wysypiska, a także tzw. wysypiska dzikie, które mogą skazić setki lub tysiące m<sup>3</sup> gleby;

- *zanieczyszczenia pochodzące z morza* - przyczyną tych zanieczyszczeń mogą być katastrofy okrętów, wycieki ropy z tankowców, nieszczelność szybów i terminali naftowych;
- *zanieczyszczenia spowodowane przez transport samochodowy i kolejowy, a także motoryzację.*

### 3.2. Podział zanieczyszczeń wodnych

Zanieczyszczenia wód ze względu na ich charakter można podzielić na trzy grupy:

- *fizyczne* - wynikające ze zmętnienia wody na skutek erozji gleby i ścieków koloidalnych, podwyższonej temperatury oraz obecności zawiesin,
- *fizjologiczne* - będące przyczyną złego smaku i nieprzyjemnego zapachu wód,
- *biologiczne* - spowodowane obecnością w wodzie bakterii, wirusów, pierwotniaków, pasożytów i toksyn roślinnych.

Wśród różnego rodzaju zanieczyszczeń wyróżnia się związki:

- *nierozkładalne* - czyli nie dające się rozłożyć przez żadne organizmy wodne, zalicza się do nich związki koloidalne oraz sole metali ciężkich,
- *trwale* - związki częściowo rozkładane przez organizmy wodne w bardzo wolnym tempie, zalicza się do nich detergenty, pestycydy (DDT) oraz produkty ropopochodne.

Ze względu na budowę chemiczną można wyróżnić następujące grupy związków zanieczyszczających wody powierzchniowe i gruntowe (Brandys J., 1999):

- kwasy mineralne, zasady, sole metali ciężkich, cyjanki, oleje mineralne, tłuszcze, chlor, siarczki, fenole, związki azotu, siarki i fosforu, barwniki i in.

Jeziora, w porównaniu z wodami bieżącymi, są w większym stopniu narażone na zanieczyszczenia, ze względu na to, że stanowią pułapki dla dopływających do nich substancji. Związki te, jeśli nie zostaną odprowadzone wraz z odpływami lub trwale odłożone w osadach dennych, krążą w ekosystemie jeziornym. W ostatnim dziesięcioleciu wykonano w Polsce wiele inwestycji służących ochronie wód. Dane statystyczne dowodzą, że znacząco zmniejszyła się ilość ścieków doprowadzanych do wód, zaś zwiększyła się ilość ścieków oczyszczanych biologicznie. Wynika to z powstawania nowych i modernizacji starych oczyszczalni, a także ze zmian technologii przemysłowych (Raport IOŚ, 2003).

### 3.3. Zjawisko eutrofizacji jezior

Na skutek ciągłego dopływu do zbiornika wodnego ścieków komunalnych, przemysłowych i rolniczych, bogatych w związki azotu, fosforu i potasu, zachodzi zjawisko *eutrofizacji*, czyli wzrostu żyzności wód (z gr. *eu-* dobrze, *trofe-* pokarm, pożywienie, chów). Proces ten występuje zarówno w zbiornikach stojących, jak i płynących i przebiega z różną szybkością. Ma on charakter antropogeniczny, gdyż został gwałtownie przyspieszony na skutek działalności człowieka w czasach nowożytnych (Dojlido J.R., 1995).

Eutrofizacja jest na ogół zjawiskiem niepożądanym, utrudniającym użytkowanie wody do celów gospodarczych i pod tym względem stanowi problem ogólnoeuropejski.

Ten aerobowy proces polega na tym, że żywe organizmy wodne rozkładają dopływające substancje organiczne na proste związki nieorganiczne. Prowadzi do stopniowego pogarszania się wód i zachwiania równowagi ekologicznej z powodu nadmiernego rozwoju roślinności oraz zbyt dużej aktywności drobnoustrojów zużywających znaczne ilości tlenu. Skutkiem dużych ilości dopływających do jezior zanieczyszczeń organicznych jest deficyt tlenowy, prowadzący do wyniszczenia wrażliwszych gatunków ryb i innych organizmów. Ponadto obniżony poziom tlenu powoduje wzmożoną wrażliwość ryb na substancje toksyczne. Podczas procesu redukcji związków azotu i siarki powstają bardzo niebezpieczne produkty uboczne tj.: metan i siarkowodór.

W wodach jezior oznaką eutrofizacji są tzw. "zakwity wody", spowodowane najczęściej nadmiernym rozwojem sinic i glonów. Na dalszym etapie procesu eutrofizacji glony wydzielają substancje toksyczne, niebezpieczne dla żyjących w zbiorniku organizmów. Glony obumierając wydzielają do środowiska inne substancje biologicznie aktywne (olejki eteryczne), które nadają wodzie nieprzyjemny smak i zapach oraz przyczyniają się do tzw. wtórnego zanieczyszczania wód, powodując wzrost wskaźnika BZT (biochemicznego zapotrzebowania na tlen) oraz zwiększając zużycie tlenu (Dojlido J.R., 1995). Ponadto wzrasta mętność i zmienia się barwa wody (zwykle na zieloną).

Większość jezior w Polsce (około 90%) w mniejszym lub większym stopniu zaliczana jest do zbiorników eutroficznych. Ponad połowa polskich jezior odznacza się niekorzystnymi cechami morfometrycznymi i hydrograficznymi, a także uwarunkowaniami geomorfologicznymi, które sprzyjają naturalnemu procesowi starzenia się jezior. Oznacza to, że dla wielu polskich jezior stan eutroficzny jest formą naturalną (Raport IOŚ, 2003).

### 3.4. Zjawisko samooczyszczania się wód

Proces samooczyszczania się wód powierzchniowych jest zjawiskiem fizyczno-biochemicznym, polegającym na samoistnym zmniejszaniu się stopnia zanieczyszczenia wód zarówno płynących, jak i stojących, w którym można wyróżnić trzy stadia:

- *biodegradację* związków organicznych, czyli biochemiczne przekształcenie związków organicznych w nieorganiczne w obecności tlenu (mineralizacja),
- *sedymentację* zawiesin cięższych od wody w miejscu dopływu zanieczyszczeń, czego efektem jest spadek mętności wody,
- *adsorpcję* zanieczyszczeń chemicznych na granicy faz (powierzchni dna, brzegów, roślin i in.)

Samooczyszczanie się wód jest zjawiskiem, którego szybkość i wydajność zależy od:

- temperatury wody,
- stężenia zanieczyszczeń w zbiorniku,
- prędkości przepływu wody,
- charakteru zbiornika.

### 3.5. Podstawy prawne dotyczące jakości wód powierzchniowych

Podstawowymi aktami prawnymi w zakresie ochrony środowiska oraz ochrony wód w Polsce są dwie ustawy:

- Prawo Ochrony Środowiska z dnia 27 kwietnia 2001 roku (Dz. U. z 2001 r., nr 62, poz. 627 z późniejszymi zmianami),
- Prawo Wodne z dnia 18 lipca 2001 roku (Dz. U. z 2001 r., nr 115, poz. 1229 z późniejszymi zmianami).

Aktem wykonawczym do ustawy Prawo Wodne z 2001 roku, do 31 grudnia 2004 roku, było rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 roku w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U., nr 32, poz. 238).

Do 1 stycznia 2003 roku aktem wykonawczym do ustawy Prawo Ochrony Środowiska oraz Prawo Wodne z 1974 roku było Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi (Dz.

U., nr 116, poz. 503). W chwili obecnej trwają prace nad nowym Prawem Wodnym, a natomiast rozporządzenie z dnia 11 lutego 2004 roku obowiązuje dla rzek, a w przypadku wód jeziornych należy opierać się na rozporządzeniu z dnia 5 listopada 1991 roku, czyli klasyfikacji trzystopniowej.

### **3.6. Klasyfikacja wód według Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 5 listopada 1991 roku w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi (Dz. U. z 1991 r., nr 116, poz. 503)**

Zgodnie z tym rozporządzeniem przyjmuje się trzystopniową klasyfikację czystości wód powierzchniowych:

- **klasa pierwsza**
  - wody nadające się do zaopatrzenia ludności w wodę do picia, zaopatrzenia zakładów wymagających wody o jakości wody do picia, bytowania w warunkach naturalnych ryb łososiowatych;
- **klasa druga**
  - wody nadające się do bytowania w warunkach naturalnych ryb innych niż łososiowatych, chowu i hodowli zwierząt gospodarskich, uprawiania sportów wodnych oraz urządzania zorganizowanych kąpielisk;
- **klasa trzecia**
  - wody nadające się do zaopatrzenia zakładów innych niż zakłady wymagające wody o jakości wody do picia, nawadniania terenów rolniczych, wykorzystywanych do upraw ogrodniczych oraz upraw pod szkłem i pod osłonami z innych materiałów.

### 3.7. Wskaźniki jakości czystości wód powierzchniowych i ich znaczenie dla środowiska wodnego oraz wpływ na zdrowie ryb

O ocenie stanu czystości wód powierzchniowych oraz ich klasyfikacji decydują wartości niżej wymienionych wskaźników (Dz. U., nr 32, poz. 238):

#### 1. Wskaźniki fizyczne:

- temperatura wody ( $^{\circ}\text{C}$ ),
- zapach (krotność),
- barwa ( $\text{mg Pt/dm}^3$ ),
- zawiesiny ( $\text{mg/dm}^3$ ),
- odczyn (pH).

#### 2. Wskaźniki tlenowe:

- tlen rozpuszczony ( $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ),
- BZT<sub>5</sub> ( $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ),
- ChZT- Mn i ChZT- Cr ( $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ ),
- ogólny węgiel organiczny ( $\text{mg C/dm}^3$ ).

#### 3. Wskaźniki biogenne (eutroficzne):

- amoniak ( $\text{mg NH}_4/\text{dm}^3$ ),
- azot Kjeldahla ( $\text{mg N/dm}^3$ ),
- azot azotowy(V) ( $\text{mg NO}_3/\text{dm}^3$ ) i azot azotowy(III) ( $\text{mg NO}_2/\text{dm}^3$ ),
- azot ogólny ( $\text{mg N/dm}^3$ ),
- fosforany ( $\text{mg PO}_4/\text{dm}^3$ ),
- fosfor ogólny ( $\text{mg P/dm}^3$ ).

#### 4. Wskaźniki zasolenia:

- przewodność w  $20^{\circ}\text{C}$  ( $\mu\text{S/cm}$ ),
- substancje rozpuszczone ( $\text{mg/dm}^3$ ),
- zasadowość ogólna ( $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ),
- siarczany ( $\text{mg SO}_4/\text{dm}^3$ ),
- chlorki ( $\text{mg Cl/dm}^3$ ),
- wapń ( $\text{mg Ca/dm}^3$ ),
- magnez ( $\text{mg Mg/dm}^3$ ),
- fluorki ( $\text{mg F/dm}^3$ ).

#### 5. Wskaźniki biologiczne:

- chlorofil a ( $\mu\text{g/dm}^3$ ).

6. Wskaźniki mikrobiologiczne:

- liczba bakterii grupy coli typu kałowego (w 100 cm<sup>3</sup>),
- liczba bakterii grupy coli (w 100 cm<sup>3</sup>).

7. Wskaźniki zanieczyszczeń przemysłowych:

- cyjanki wolne (mg CN/ dm<sup>3</sup>),
- fenole (mg/ dm<sup>3</sup>),
- pestycydy (μg/ dm<sup>3</sup>),
- substancje powierzchniowo czynne anionowe (mg/ dm<sup>3</sup>),
- oleje mineralne (mg/ dm<sup>3</sup>),
- wielonienasycone węglowodory aromatyczne (μg WWA/ dm<sup>3</sup>).

8. Metale, w tym metale ciężkie, tj.: As, Ba, B, Cr, Zn, Al., Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Hg, Se i Fe (mg/dm<sup>3</sup>).

Istotnymi elementami wpływającymi na zdrowotność i prawidłowy rozwój ryb są: temperatura, zawartość tlenu, odczyn wody.

Temperatura to jeden z najważniejszych czynników środowiska wodnego, odpowiedzialny za prawidłowy przebieg procesów fizjologicznych w organizmie ryb, zaliczanych do zwierząt zmiennocieplnych (Wolnicki J., 1992).

Tlen jest podstawowym czynnikiem abiotycznym, decydującym o prawidłowym rozwoju ryb i wynikach rybackich (Woźniewski M., 1992). Jego niska zawartość w wodzie powoduje zwolnienie rozwoju zarodka, wzrost wad rozwojowych oraz zmniejszenie liczebności wylęgających się larw. Spadek ilości tlenu poniżej poziomu krytycznego powoduje zahamowanie rozwoju embrionalnego i śmierć zarodków (Opuszyński K., 1983). Przyczyną deficytu tlenu w wodzie mogą być wylądowania elektryczne w czasie burzy lub pokrywa lodowa i śnieg zimą.

Odczyn wody w naturalnych zbiornikach wodnych zależy głównie od równowagi między stężeniem kwasu węglowego a jonów węglowych i wodorowęglanowych, rodzaju i ilości roślinności oraz nasłonecznienia. Zmiany odczynu wody w zbiornikach występują pod wpływem fotosyntezy oraz destrukcji materii organicznej i oddychania organizmów wodnych. Utrzymujące się przez dłuższy czas zakwaszenie wód może być przyczyną *choroby kwasowej* u ryb, która objawia się niespokojnym zachowaniem zwierząt oraz pojawiającym się śluzem na skrzelach. Obniżone pH wód powierzchniowych może prowadzić do deformacji kręgosłupa, zaburzeń w reprodukcji i częściowego obumierania ikry i narybku oraz wpływa na zmniejszenie odporności na toksyczne działanie wielu substancji (Prost M., 1989). Wpływ pH wody na ryby przedstawia tab. 3.1.



Tabela 3.1. Wpływ wartości pH wody na ryby (Szczerbowski J., 1993)

| Zakres pH | Wpływ na organizmy                                                                         |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3,0-3,5   | prawdopodobnie żadna ryba nie może przeżyć więcej niż kilka godzin w tym zakresie          |
| 3,5-4,0   | zakres śmiertelny dla lososiowatych, płoć, lin i okoń może przeżyć po uprzedniej adaptacji |
| 4,0-4,5   | szkodliwy dla lososiowatych, lina, leszcza, płoci, karasia                                 |
| 4,5-5,0   | szkodliwy dla ikry i narybku lososiowatych, a przez dłuższy czas dla starszych ryb         |
| 5,0-6,0   | przez stosunkowo krótki czas nieszkodliwy dla żadnego gatunku                              |
| 6,0-9,0   | <i>nieszkodliwy dla ryb</i>                                                                |
| 9,0-9,5   | szkodliwy dla ryb lososiowatych i okonia, jeśli występuje przez dłuższy czas               |
| 9,5-10,0  | letalny dla lososiowatych<br>szkodliwy dla stadiów rozwojowych niektórych gatunków         |
| 10,0-10,5 | tolerowany przez płoć i lososiowate, jeśli ma krótkotrwałe działanie                       |
| 10,5-11,0 | wywołuje natychmiastową śmierć lososiowatych                                               |
| 11,0-11,5 | wywołuje natychmiastową śmierć wszystkich gatunków ryb                                     |

BZT (biochemiczne zapotrzebowanie na tlen) jest to wskaźnik zanieczyszczenia organicznego wody i określa ilość tlenu wyrażoną w mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, potrzebną do utlenienia związków organicznych obecnych w zanieczyszczonej wodzie (Gajkowska-Stefańska L. i in., 2001). Jest to proces bardzo złożony i zależy od rodzaju związków organicznych obecnych w wodzie, obecnych mikroorganizmów oraz czynników środowiskowych, tj.: pH, zawartości tlenu i obecności substancji toksycznych (Dojlido J.R., 1995). W praktyce określa się pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT<sub>5</sub>).

ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen) oznacza ilość tlenu (w mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) pobranego z utleniacza na utlenienie obecnych w badanej próbce wody związków organicznych i niektórych nieorganicznych, tj.: azotanów, siarczanów i in. (Gajkowska-Stefańska L. i in., 2001). Jako utleniacz stosuje się dwuchromian potasu (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) lub nadmanganian potasu (KMnO<sub>4</sub>).

Fosfor uznawany jest za jeden z podstawowych wskaźników stopnia zeutrofizowania wód jeziorowych (Solski A., 1992). W środowisku wodnym pierwiastek ten występuje zazwyczaj w postaci ortofosforanów i w formie określanej jako fosfor całkowity; w wyniku licznych przemian ulega wytrącaniu i akumulacji w osadach dennych.

Azot jest składnikiem białek i enzymów i podobnie jak fosfor wpływa na wzrost zjawiska eutrofizacji wód. W zależności od panujących warunków tlenowych pierwiastek ten może występować w różnych formach mineralnych. Szczególnie niebezpieczną formą dla ryb są azotany(III), gdyż dostając się do krwi, tworzą związek zwany methemoglobina (M-Hb), który działa szkodliwie na wylęg karpia (Bieniarz K., 1994). Azotany(III) ulegają koncentracji w różnych narządach wewnętrznych ryb, tj.: mózgu, wątrobie i mięśniach.

## 4. Charakterystyka składników mineralnych

Składniki mineralne są to pierwiastki, które po spaleniu występują w postaci popiołu w ilościach przeważających (Ca, P, Cl, Na i Mg) lub w bardzo małych stężeniach (Fe, Zn, Mn, Mo i I) (Sikorski Z.E., 1996).

Oprócz węgla, wodoru, tlenu i azotu, wszystkie zwierzęta potrzebują do życia siedmiu głównych składników mineralnych, tzw. *makrominerałów* (*makroelementów*): wapnia, fosforu, potasu, magnezu, sodu, chloru i siarki. Bardzo istotną rolę *mikrominerałów* (*mikroelementów*) ważnych dla zaspokojenia potrzeb życiowych pełnią tak zwane "pierwiastki śladowe", tj.: miedź, żelazo, cynk, mangan, molibden, kobalt, chrom, nikiel, wanad, krzem, arsen, jod i selen. Część pierwiastków, tj.: lit, glin, fluor i cyna jest niezbędnych na poziomie *ultraminerałów* (*ultraelementów*). Inne metale śladowe, np.: ołów, kadm i rtęć, nie odgrywają żadnej roli w cyklu życiowym, powodują jedynie zaburzenie prawidłowych funkcji organizmu. Należy mieć na uwadze, że niektóre pierwiastki występujące w organizmach roślinnych i zwierzęcych w ilościach śladowych mogą być zaliczane do pierwiastków głównych w innym środowisku. Przykładem mogą być glin, żelazo i krzem, które występują w dużych ilościach w skałach i glebach, lecz na niskim poziomie w tkankach roślinnych i zwierzęcych (Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999).

Termin "metale ciężkie" stosowano w przeszłości w odniesieniu do pierwiastka, który w stosunku do wody posiadał gęstość większą niż 5 (g/cm<sup>3</sup>). Jednakże na obecnym etapie rozwoju biochemii nieorganicznej pojęcie "metale ciężkie" rozpatruje się pod kątem właściwości chemicznych analizowanych pierwiastków, w tym ich toksyczności, a nie względnych gęstości. Przykładowym minerałem z grupy metali ciężkich jest glin (Al), którego gęstość względna wynosi zaledwie 1,5 (g/cm<sup>3</sup>), lecz jest wyjątkowo niebezpiecznym i toksycznym pierwiastkiem zanieczyszczającym środowisko oraz powodującym silne zatrucia u ryb i chorobę Alzheimera u ludzi.

#### 4.1. Klasyfikacja geochemiczna składników mineralnych

Pierwiastki ze względu na powinowactwo chemiczne i skłonności łączenia się między sobą można podzielić na 5 grup (klasyfikacja, która nawiązuje do hipotetycznej budowy wnętrza Ziemi) (Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999):

- *syderofilne* - charakteryzujące się dużą rozpuszczalnością w stopach metalicznego żelaza; do tej grupy należą: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Re, Mo, P, Ge, Sn, Au, W, As i Pb;
- *chalkofilne* - występujące w postaci siarczków, arsenków i antymonków; do tej grupy zaliczamy: Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Fe, Ge, Sn, Mo, Co, Ni, Ru, Pd i Pt;
- *litofilne (oksofilne)* - tworzą np.: fosforany, krzemiany oraz tlenki, podrzędnie fluorki i chlorki; do tej grupy należą: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, B, Al., Sc, Ga, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, P, Cr, W, O, Mn, F, Cl, Br, I, H, Zn, Cd, In, Ge, Sn, Pb, As, Fe, Co, Ni, lantanowce i aktynowce;
- *atomofilne* - występują w stanie gazowym w zwykłych warunkach temperatury i ciśnienia; są to: H, O, N, C, I oraz gazy szlachetne;
- *biofilne* - są budulcem organizmów żywych; zalicza się do tej grupy: H, C, O, P, N, Na, K, Mg, Ca, Si, Mn, Fe, Cu, B, Cl i I.

Innym kryterium podziału pierwiastków jest ich skłonność do koncentrowania się lub rozpraszania w zewnętrznych strefach Ziemi. Według tej klasyfikacji wyróżnia się 6 grup pierwiastków (Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999):

- *cykliczne* - pierwiastki występujące najliczniej i stanowiące 99,9% masy skorupy ziemskiej; należą do nich: H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al., Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb i Bi;
- *ziem rzadkich (lantanowce)* - stanowiące około 0,018% masy skorupy ziemskiej, wchodzi w skład minerałów;
- *rozproszone* - stanowiące około 0,04% masy skorupy ziemskiej, nie wykazujące zdolności tworzenia minerałów; do grupy tej zalicza się: Li, Sc, Ga, Rb, Y, In, Cs, Br i I;
- *promieniotwórcze* - stanowiące około 0,001% masy skorupy ziemskiej, mogą tworzyć własne minerały, stopniowo zanikają ze względu na samorzutny rozpad atomów; do tej grupy należą aktynowce oraz Th i U;

- *metale szlachetne* - stanowiące zaledwie 0,00002% masy skorupy ziemskiej, występują w postaci wzajemnych związków metalicznych, nie biorą udziału w reakcjach geochemicznych; należą tu: Rh, Ru, Pd, Os, Ir i Pt;
- *gazy szlachetne* - czyli nieaktywne chemicznie He, Ne, Ar, Kr i Xe.

Ze względu na właściwości chemiczne oraz zmienną liczebność w zewnętrznych partiach skorupy ziemskiej można dokonać podziału pierwiastków na 8 grup technologicznych (Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999):

- *niemetale* - H, B, C, N, O, F, Si, P, Cl, Se, Br, Te, i I;
- *metale alkaliczne* - Li, Be, Na, Mg, Al., K, Ca, Rb, Sr, Cs i Ba;
- *metale grupy żelaza* - Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W i Re;
- *metale ziem rzadkich* - lantanowce i aktynowce;
- *metale nieżelazne* - Cu, Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Sb, Hg, Tl, Pb i Bi;
- *pierwiastki promieniotwórcze* - Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa i U;
- *metale szlachetne* - Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Or, Pt i Au;
- *gazy szlachetne* - He, Ne, Ar, Kr i Xe.

#### 4.2. Znaczenie biologiczne składników mineralnych

Wśród około 90 pierwiastków występujących w przyrodzie tylko niektóre są niezbędne do prawidłowego przebiegu procesów zachodzących w organizmach żywych (Sikorski Z.E., 1996). Węgiel, wodór, azot, fosfor, tlen i siarka pełnią bardzo ważne funkcje budulcowe białek, cukrów, tłuszczów i nukleotydów, są składnikiem kośćca i szkieletu. Wiele pierwiastków, tj.: sód, potas, wapń, magnez, chlor czy fosfor, pełni funkcję elektrolitów odpowiedzialnych za prawidłowe zachowanie bilansu wodnego w organizmie.

Bardzo ważną grupę stanowią pierwiastki metaliczne, które są istotne dla prawidłowego funkcjonowania wielu enzymów. Takie układy biologiczne nazywane są *metaloenzymami*, czyli metaloproteinami wykazującymi zdolności katalityczne (tab. 4.1) (Lippard S.J., Berg J.M., 1998).

Tabela 4.1. Funkcje pierwiastków metalicznych występujących w metaloproteinach

| Funkcje                                                                                                   | Przykład metaloproteidu                                                                                                                                                           | Metal lub związek metalu obecny w układzie                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Transport O <sub>2</sub> i CO <sub>2</sub>                                                                | hemoglobina<br>hemocyjanina<br>hemerytryna                                                                                                                                        | układ hemu<br>Cu<br>Fe                                      |
| Regulacja ekspresji genów                                                                                 | polimeraza DNA i RNA                                                                                                                                                              | Zn (palce cynkowe)                                          |
| Hydrolityczne                                                                                             | karboksypeptydaza<br>fosfataza alkaliczna                                                                                                                                         | Zn<br>Zn                                                    |
| Lityczne                                                                                                  | anhydraza węglanowa                                                                                                                                                               | Zn                                                          |
| Oksydoredukcyjne                                                                                          | tyrozinaza<br>oksydaza siarczynowa<br>oksydaza ksantynowa<br>reduktaza azotynowa<br>dehydrogenaza mrówczanowa<br>dehydrogenaza alkoholowa<br>oksydaza cytochromowa<br>nitrogenaza | Cu<br>Mo<br>Mo<br>Mo<br>Mo<br>Zn<br>Cu, układ hemu<br>Fe-Mo |
| Reakcje przegrupowania                                                                                    | akonitaza                                                                                                                                                                         | Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub>                              |
| Komunikacyjne                                                                                             | magnetyd                                                                                                                                                                          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                |
| Stabilizacja białek                                                                                       | transkarbamoilaza asparaginianowa<br>kalmodulina                                                                                                                                  | Zn<br>Ca                                                    |
| Ochronne- dysproporcjonowanie jonu nadadtlenkowego<br>Ochronne- rozkładanie H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | dysmutaza ponadttlenkowa<br>peroksydazy<br>katalazy                                                                                                                               | Cu-Zn<br>układ hemu<br>układ hemu                           |
| Przenoszenie elektronów                                                                                   | plastocyjanina                                                                                                                                                                    | Cu                                                          |

Większość pierwiastków śladowych to mikroelementy bardzo ważne dla prawidłowego funkcjonowania szlaków metabolicznych organizmów żywych. Jednakże ich obecność w narządach w ilościach przewyższających wartość niezbędną może niekorzystnie oddziaływać na zdrowie (tab. 4.2.).

Tab. 4.2. Znaczenie biologiczne, objawy niedoboru i nadmiaru składników mineralnych  
(Murray R.K. i in. 2002, Lippard S.J., Berg J.M., 1998, Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999)

| Skl. min. | Znaczenie biochemiczne                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Objawy niedoboru                                                                                                                                                                          | Objawy nadmiaru                                                                                                                                                   | Dopuszcz. dawka                        |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Na        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- podstawowy składnik płynów ustrojowych (soki trawienne, krew, płyn śródtkankowy) i enzymów,</li> <li>- bierze udział w zachowaniu bilansu wodnego w organizmie oraz równowagi kwasowo-zasadowej,</li> <li>- wpływa na prawidłowe funkcjonowanie nerwów i mięśni,</li> <li>- antagonistą potasu,</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zaburzenia prawidłowej gospodarki wodno-elektrolitowej organizmu,</li> </ul>                                                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- nadciśnienie tętnicze,</li> <li>- choroby naczyniowe,</li> <li>- cukrzyca,</li> <li>- uszkodzenie nerek,</li> </ul>      | 2500 mg dorośli                        |
| K         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zapewnia prawidłową gospodarkę wodną organizmu, reguluje ciśnienie osmotyczne wewnątrzkomórkowe, obniża ciśnienie krwi,</li> <li>- wpływa na równowagę kwasowo-zasadową,</li> <li>- zapewnia prawidłowe funkcjonowanie nerwów i mięśni,</li> <li>- antagonistą sodu,</li> </ul>                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- niewydolność krążenia,</li> <li>- cukrzyca,</li> <li>- zakłócenia rytmu serca,</li> <li>- skurcze i porażenia mięśni,</li> </ul>                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zwiększona aktywność gruczołów wydzielniczych,</li> </ul>                                                                | 1000-2000 mg dzieci<br>2500 mg dorośli |
| Ca        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- składnik kości i szkliva,</li> <li>- pełni rolę w przewodzeniu impulsów nerwowych, mechanizmie skurczu mięśni, przepuszczalności błon komórkowych, regulacji procesu krzepnięcia krwi, wchłanianiu witaminy B<sub>12</sub>,</li> <li>- minimalizuje ryzyko wystąpienia osteoporozy,</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- skurcze mięśni,</li> <li>- ból stawów,</li> <li>- zwolnienie tętna,</li> <li>- krzywica u dzieci,</li> <li>- osteoporoza u dorosłych,</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zmniejszona przyswajalność Mg i Zn,</li> <li>- zaparcia i nudności,</li> <li>- powstawanie kamieni nerkowych,</li> </ul> | 500-1200 mg dzieci<br>800 mg dorośli   |

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                             |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| <b>Mg</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- bierze udział w budowie kości i zębów,</li> <li>- odpowiedzialny za procesy widzenia,</li> <li>- spełnia ważną rolę w przekazywaniu informacji między mięśniami i nerwami,</li> <li>- bierze udział w przemianie materii, w syntezie kwasów nukleinowych i białek, metabolizmie lipidów,</li> <li>- hamuje krzepnięcie krwi, chroni przed zakrzepami w naczyniach i sercu,</li> <li>- zajmuje centralną pozycję w budowie chlorofilu,</li> <li>- aktywator enzymów,</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- dysfunkcje metaboliczne, głównie w komórkach mięśni gładkich i mięśnia sercowego,</li> <li>- nadpobudliwość nerwowa i depresja,</li> </ul>                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zaburzenia rozwoju zwierząt,</li> <li>- u bydła objawy "tężyczki pastwiskowej" polegającej głównie na skurczach i zmianach degeneracyjnych mięśni,</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                | <p>80- 240 mg<br/>dzieci<br/>300-400<br/>mg<br/>dorośli</p> |
| <b>Zn</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- niezbędny do syntezy DNA, RNA, białek, insuliny i nasienia, do prawidłowego funkcjonowania systemu immunologicznego,</li> <li>- bierze udział w metabolizmie węglowodanów, tłuszczów i białek,</li> <li>- stosowany jako lek bakteriobójczy,</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zaburzenia rozwoju układu kostnego, funkcji rozrodczych,</li> <li>- stany zapalne skóry i łysienie,</li> <li>- leukopenia (biochemiczne zmiany we krwi),</li> <li>- zmiany miażdżycowe,</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- osłabienie, wymioty i niedokrwistość,</li> <li>- zmiany nowotworowe,</li> <li>- uszkodzenia błony śluzowej jamy nosowo- gardłowej i dolnych odcinków układu oddechowego,</li> <li>- zmiany martwicze w ścianach żołądka, dwunastnicy i jelit,</li> <li>- "gorączka odlewników"- choroba zawodowa robotników zatrudnionych przy pracy z cynkiem ogrzewanym do temperatury wrzenia,</li> </ul> | <p>5-10 mg<br/>dzieci<br/>15 mg<br/>dorośli</p>             |

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Cu</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>- niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmu (komórek mózgu- włókien nerwowych),</li><li>- bierze udział w wytwarzaniu czerwonych krwinek, tworzeniu kości i kolagenu, w prawidłowym gojeniu ran, we wchłanianiu i transporcie żelaza, metabolizmie KT i w powstawaniu RNA,</li><li>- bierze udział w procesach utwardzania kolagenu, keratynizacji włosów oraz syntezy melaniny,</li><li>- występuje w wielu enzymach oksydo- redukcyjnych,</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>- anemia, ograniczenia wzrostu i płodności,</li><li>- zaburzenia systemu nerwowego (migreny),</li><li>- choroby układu krążenia,</li><li>- osteoporoza,</li></ul>                               | <ul style="list-style-type: none"><li>- zmiany w wątrobie, uszkodzenia nerek, tkanki mózgowej, naczyń wieńcowych i mięśnia sercowego,</li></ul>                                                                                                                                        | 1,5-4 mg dorośli                   |
| <b>Fe</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>- najistotniejszy składnik czerwonego barwnika krwi (hemoglobiny), niezbędne w procesie tworzenia czerwonych ciałek krwi w szpiku kostnym,</li><li>- składnik wielu enzymów oksydoredukcyjnych i białek biorących udział w metabolizmie organizmu, bierze udział w syntezie DNA,</li><li>- niezbędny do prawidłowej budowy skóry, włosów, paznokci, do prawidłowego funkcjonowania układu odpornościowego,</li></ul>                                           | <ul style="list-style-type: none"><li>- niedokrwistość, anemia,</li><li>- uszkodzenie błon śluzowych związane z upośledzonym wchłanianiem składników pokarmowych, ograniczenie wzrostu i wycieńczenie organizmu,</li></ul>            | <ul style="list-style-type: none"><li>- nie jest toksyczne dla organizmu człowieka i zwierząt,</li><li>- zaburzenia we wchłanianiu,</li></ul>                                                                                                                                          | 6-10 mg dzieci<br>12-15 mg dorośli |
| <b>Mn</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>- niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu, spełnia rolę przekaźnika tlenu w procesach oksydo- redukcyjnych tkanek,</li><li>- bierze udział w budowie enzymów metabolizujących glukozę i KT,</li><li>- element strukturalnym kości i skóry,</li><li>- w lecznictwie stosowany do płukania żołądka, przy zatruciach substancjami ulegającymi łatwo utlenieniu,</li></ul>                                                                              | <ul style="list-style-type: none"><li>- deformacja kości, zahamowanie wzrostu oraz zaburzenia w koordynacji ruchów (np.: ataksja u zwierząt),</li><li>- spadek płodności jako wtórny efekt zaburzenia syntezy cholesterolu,</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>- uczucie zmęczenia, osłabienia, senności,</li><li>- demencja, schizofrenia, pogłębienie choroby Parkinsona,</li><li>- wypadanie włosów i rozchwianie zębów,</li><li>- uszkodzenie centralnego układu nerwowego oraz organów miękkich,</li></ul> | 2-4 mg dorośli                     |



|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                   |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| <b>Ni</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- aktywuje liczne enzymy (dehydrogenazy, karboksylazy),</li> <li>- reguluje funkcję plazminy,</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zahamowanie wzrostu i obniżenie poziomu hemoglobiny we krwi,</li> <li>- zmiany w naskórku (rogowacenie i dermatozy), zaburzenia pigmentacji,</li> <li>- upośledzenie funkcji wątroby, poprzez nagromadzenie się w niej tłuszczu,</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- uszkodzenie błon śluzowych, odczyny alergiczne,</li> <li>- zaburzenia metabolizmu białek w osoczu,</li> <li>- zmiany w chromosomach i szpiku kostnym,</li> <li>- "egzema nikłowa" u zwierząt- zmiany skórne, sierści i w tkankach rogowych,</li> </ul>                                     | 25-53 µg dorośli  |
| <b>Cr</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- reguluje poziom cholesterolu i KT,</li> <li>- bierze udział w uwrażliwianiu komórek na insulinę (spłaszczenie krzywej glikemicznej) i w trawieniu białek,</li> <li>- spełnia istotną rolę w metabolizmie glukozy, niektórych białek i tłuszczów,</li> <li>- wchodzi w skład enzymów (np.: trypsyny) oraz je stymuluje,</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- niedobór występuje niezmiernie rzadko,</li> <li>- osłabienie funkcji insuliny i zaburzenia metabolizmu glukozy,</li> <li>- osłabienie i uszkodzenie układu krążenia,</li> </ul>                                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- zaburzenia układu krążenia i oddechowego,</li> <li>- choroby skóry i alergii,</li> <li>- zmiany nowotworowe,</li> <li>- uszkodzenia organów wewnętrznych,</li> </ul>                                                                                                                       | 50-200 µg dorośli |
| <b>Pb</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- łączy się z białkami osocza krwi,</li> <li>- odkłada się w kościach i tkankach miękkich,</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                               | brak                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>- "ołowica"- przewlekłe zatrucia układu pokarmowego i nerwowego, uszkodzenia wątroby i nerek,</li> <li>- uszkodzenia kości,</li> <li>- znużenie, zmęczenie, porażenie mięśni, szara obwódka wokół zębów, kolka ołowicza,</li> <li>- białkomocz, krwimocz oraz zaburzenia mózgowo,</li> </ul> | 50-520 µg dorośli |

|           |                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                             |                                |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Cd</b> | - inhibitor fosfataz i enzymów zawierających grupy sulfhydrylowe,                                                                                                                                                                         | brak                                                                                                                                                                            | - uszkodzenie nerek,<br>- deformacja kości,<br>- zmiany nowotworowe (gruczołu krokowego i nerek),<br>- choroby nadciśnieniowe<br>- bezpłodność,                                             | 60-70 µg dorośli               |
| <b>Co</b> | - niezbędny dla organizmów zwierzęcych,<br>- składowym elementem witaminy B <sub>12</sub> , uczestniczy w procesie produkcji krwi,<br>- uczestniczy w metabolizmie kwasów nukleinowych i białek,<br>- aktywuje reakcje oksydo-redukcyjne, | - "uwiąd enzootyczny" (głównie u przeżuwaczy)-<br>ostre zaburzenia przemiany materii, zahamowanie produkcji krwinek czerwonych, wychudzenie,<br>- niedokrwistość (u człowieka), | - "czerwienica" (polycytomia)-<br>uszkodzenia nerek, wątroby i osłonek włókien nerwowych, zmiany w mięśniu sercowym,<br>- zmiany nowotworowe,<br>- wdychany uszkadza błony śluzowe i skórę, | 0,3-3 µg w zależności od wieku |

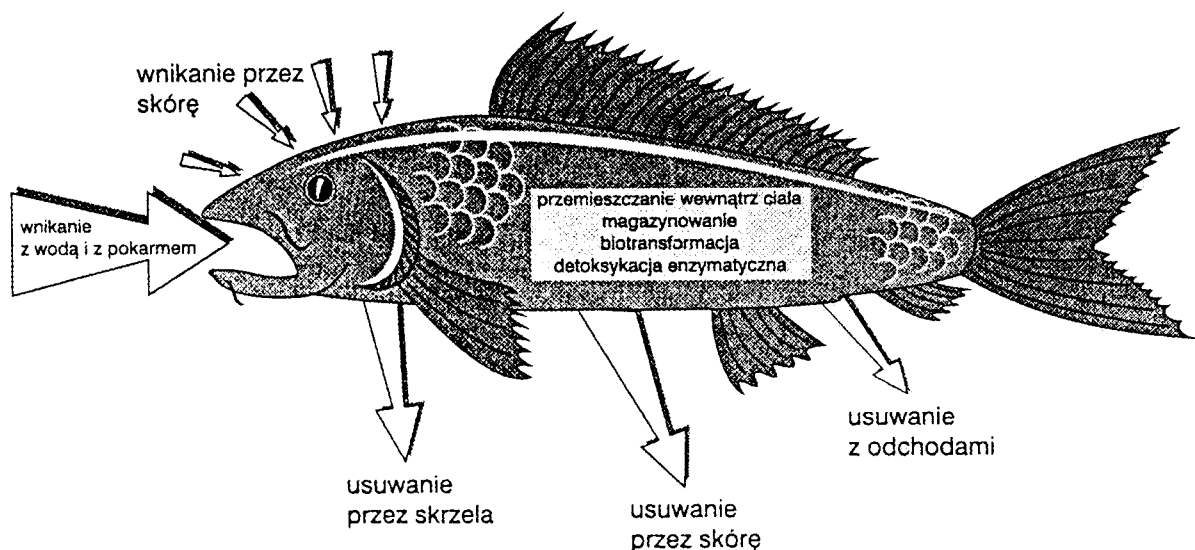
Składniki mineralne ulegają kumulacji w różnych tkankach i organach oraz w elementach komórki, tj.: jądrze, mitochondriach czy błonie. Sposób rozmieszczenia pierwiastków w różnych organach uwarunkowany jest kondycją, wiekiem i zdolnościami dziedzicznymi organizmu. Najwięcej pierwiastków gromadzi się zazwyczaj w wątrobie i nerkach zwierząt (tab. 4.3.). Do składników mineralnych wykazujących takie właściwości należą: Cd, Co, Cu, Mn, Pb i in. W mięśniu sercowym kumulują się: Co, Cu, Mn, Ni, Se i Zn, w kościach: Al, Mn, Mo, Pb, Si i Zn, zaś w skórze: Cr, Cu, Mo, Se, Si i Zn (Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999).

Tabela 4.3. Kumulacja wybranych składników mineralnych w tkankach kręgowców lądowych

| Składnik mineralny    | Tkanki i narządy                                                                                                          |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Chrom</b><br>(Cr)  | włosy, skóra, zęby, mózg, nerki, wątroba (ilość metalu maleje wraz z wiekiem), płuca (ilość metalu rośnie wraz z wiekiem) |
| <b>Cynk</b><br>(Zn)   | wątroba, nerki (zawartość maleje wraz z wiekiem)                                                                          |
| <b>Kadm</b><br>(Cd)   | nerki (50% całkowitej ilości pierwiastka w organizmie), płuca (30% całkowitej zawartości pierwiastka w organizmie)        |
| <b>Kobalt</b><br>(Co) | organy mięszkowe, mięśnie                                                                                                 |
| <b>Magnez</b><br>(Mg) | kości (60% ogólnej ilości)                                                                                                |
| <b>Mangan</b><br>(Mn) | organy mięszkowe, komórki z pigmentem, kości, włosy i sierść                                                              |
| <b>Miedź</b><br>(Cu)  | wątroba, mózg, nerki koni, najmniej w mięśniach i kościach                                                                |
| <b>Nikiel</b><br>(Ni) | kości, organy mięszkowe, mięsień sercowy, skóra i różne gruczoły, włosy, sierść i pióra                                   |
| <b>Ołów</b><br>(Pb)   | kości (90% pobieranego metalu), mięśnie, wątroba, nerki, szpik kostny i mózg                                              |
| <b>Wapń</b><br>(Ca)   | kości i zęby (99% ogólnej ilości)                                                                                         |
| <b>Żelazo</b><br>(Fe) | hemoglobina i mioglobina (60-70% ogólnej zawartości), wątroba i śledziona                                                 |

Organizmy wodne szeroko wykorzystuje się do biologicznego monitoringu poziomu zanieczyszczeń środowiskowych pochodzenia antropogenicznego. Duże zdolności kumulacji metali ciężkich wpływają na ich użyteczność jako bioindykatorów (Farkas A. i in., 2003). Ryby znajdują się często na szczycie łańcucha pokarmowego zwierząt wodnych i mogą koncentrować duże ilości metali, np. ołowiu, kadmu, chromu, miedzi, cynku i żelaza (Gomaa M.N.E. i in., 1995).

W ciele ryb w zależności od ich gatunku metale mogą odkładać się w różnych organach: wątrobie, kościach, nerkach, mięśniach i skórze (tab. 4.4). Organy kumulujące duże ilości metali, które mogą ulec uszkodzeniu, nazywa się organami-tarczami. Zmetabolizowane metale mogą być usuwane z ciała ryby głównie przez skrzel, skórę - w trakcie wymiany z innymi jonami, wraz z ikrą oraz drogą jelitową wraz z kałem (Meinelt T. i in., 1995a) (rys. 4.1.).



Rys. 4.1. Przemieszczanie się składników mineralnych w ciele ryby (Laskowski R., Miguła P., 2004)

Metale ciężkie obecne w środowisku wodnym mogą wnikać do łańcucha pokarmowego człowieka i powodować liczne problemy zdrowotne (Sin S.N. i in., 2001). Przykładem jest choroba Minimata, która wystąpiła w Kumamoto w Japonii w 1953 roku i była spowodowana spożyciem ryb i krewetek skażonych związkami rtęci pochodzącymi z wód odpadowych fabryki chloru alkalicznego. Drugim przykładem jest choroba Ita-Ita, która szerzyła się w mieście Fugawa w Japonii w 1955 roku i była wynikiem konsumpcji przez tamtejszą ludność ryb i ryżu zatrutego kadmem pochodzącym z wód odpadowych kopalni (Chen Y.C., Chen M.H., 2001).

Żywność jest potencjalnym źródłem toksycznych metali, które mogą gromadzić się w różnych partiach ludzkiego ciała i powodować zniszczenia wielu znaczących systemów, np.: nerwowego, pokarmowego, krwionośnego i innych (Pérez C.B. i in., 2001).

Tabela 4.4. Miejsce kumulacji wybranych składników mineralnych w tkankach ryb (Gomaa M.N.E. i in., 1995)

| Składnik mineralny | Tkanki i narządy                        |
|--------------------|-----------------------------------------|
| Cynk (Zn)          | nerki, wątroba, skrzela, kości, łuski   |
| Kadm (Cd)          | skrzela, nerki, wątroba, mięśnie        |
| Miedź (Cu)         | wątroba, skrzela                        |
| Nikiel (Ni)        | skrzela, wątroba, nerki                 |
| Ołów (Pb)          | skrzela, nerki, wątroba, kości, mięśnie |

4.3. Źródła wybranych składników mineralnych w środowisku wodnym

Składniki mineralne trafiają do środowiska z różnych źródeł (tab. 4.5.). Związki te krążą między litosferą, atmosferą i hydrosferą w naturalnym cyklu przyrody. Trafiają tam zarówno ze źródeł antropogenicznych, jak i naturalnych procesów środowiskowych.

W środowisku wodnym metale śladowe występują w postaci związków rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych, zawartych w wodzie, osadach dennych i tkankach organizmów. Rozpuszczone w wodzie pierwiastki śladowe, w tym głównie metale, ulegają wytrącaniu na skutek utleniania, tworzenia nierozpuszczalnych związków (siarczanów i węglanów) lub sorpcji przez mineralne i organiczne osady denne. Osady denne spełniają funkcje pułapek dla większości metali ciężkich poprzez tworzenie trwałych kompleksów z materią organiczną (Kļaviņš M. i in., 1995). Bardzo silnej biokumulacji w osadach podlegają takie pierwiastki, jak: Cd, Cu, Zn, Mn i Pb, zaś Ni, Co, Ti, Th i U, które charakteryzują się znacznie słabszymi zdolnościami gromadzenia się w organizmach wodnych.

Jednakże rozpuszczalność metali w wodzie jest ściśle uzależniona od jej odczynu, dlatego też wody kwaśne zawierają duże ilości rozpuszczonych metali, zaś wzrost pH powoduje wytrącanie się pierwiastków na dnie zbiornika. W okresie zimy kwaśne deszcze, zawierające duże ilości tlenków siarki i azotu, kumulowane są w śniegu. Związki te przekształcają się odpowiednio w kwas siarkowy oraz azotowy(V) i azotowy(III). Obecność kwasów w wodach jezior i rzek powoduje obniżenie wartości pH w zbiornikach. W okresie wiosennej odwilży zanieczyszczenia te przedostają się do wód i powodują ich zakwaszenie oraz wzrost poziomu rozpuszczonych metali (Walker C.H. i in., 2002).

Tabela 4.5. Źródła wybranych składników mineralnych w środowisku wodnym

| Składnik mineralny    | Źródło                                                                                                                                                       |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Magnez</b><br>(Mg) | zakłady przeróbki magnezytu<br>ścieki przemysłowe z garbarni i fabryk sody                                                                                   |
| <b>Cynk</b><br>(Zn)   | hutnictwo metali nieżelaznych<br>zakłady chemiczne<br>działalność rolnicza i ogrodnicza                                                                      |
| <b>Miedź</b><br>(Cu)  | hutnictwo metali nieżelaznych i górnictwo<br>spalanie węgla<br>odpady i ścieki komunalne                                                                     |
| <b>Żelazo</b><br>(Fe) | zakłady metalurgiczne<br>spalanie węgla<br>procesy korozji                                                                                                   |
| <b>Mangan</b><br>(Mn) | pochodzenie naturalne (pylenie naturalne - 50% ogólnej ilości)<br>odpady komunalne<br>zakłady metalurgiczne<br>spalanie węgla                                |
| <b>Nikiel</b><br>(Ni) | przemysł metalurgiczny<br>spalanie paliw płynnych                                                                                                            |
| <b>Chrom</b><br>(Cr)  | hutnictwo metali nieżelaznych<br>przemysł farbiarski i garbarski                                                                                             |
| <b>Ołów</b><br>(Pb)   | hutnictwo metali nieżelaznych i górnictwo<br>przemysł metalurgiczny<br>odpady i ścieki komunalne<br>trasy komunikacji samochodowej<br>wytwórnia akumulatorów |
| <b>Kadm</b><br>(Cd)   | nawozy fosforowe<br>przemysł metalurgiczny                                                                                                                   |
| <b>Kobalt</b><br>(Co) | hutnictwo metali kolorowych                                                                                                                                  |
| <b>Wapń</b><br>(Ca)   | ścieki przemysłowe<br>wapienie, czyli węglany rozpuszczające się pod wpływem dwutlenku węgla znajdującego się w wodzie                                       |
| <b>Sód</b><br>(Na)    | ścieki przemysłowe (głównie ścieki z fabryk sody, potasu oraz fabryk barwników                                                                               |
| <b>Potas</b><br>(K)   | wietrzenie skał magmowych<br>ługowanie skał osadowych zawierających sole sodu i potasu                                                                       |

Obecnie możliwość wystąpienia nadmiaru pierwiastków w środowisku naturalnym zwiększyła się wielokrotnie. Wynika to ze znacznego uprzemysłowienia i urbanizacji kraju. Polska należy do państw europejskich, które charakteryzują się dużym zanieczyszczeniem substancjami pochodzącymi ze źródeł antropogenicznych. Obecność pierwiastków, w tym metali ciężkich, stwierdza się nie tylko w rejonach silnie uprzemysłowionych, ale również na

terenach rolniczych i w naturalnych ekosystemach. Najwięcej metali ciężkich wprowadzanych jest do powietrza w wyniku spalania paliw w przemyśle, energetyce, lokalnych i osiedlowych ciepłowniach oraz paleniskach domowych.

#### 4.4. Wpływ wybranych składników mineralnych na środowisko wodne

Metale trafiają do środowiska wodnego z atmosfery w formie rozpuszczonej lub związanej w cząsteczki.

**Sód** występuje w wodach śródładowych w stężeniach od dziesiątych części  $\text{mg/dm}^3$  do kilkudziesięciu  $\text{mg/dm}^3$  w postaci kationu  $\text{Na}^+$  lub jako kompleks  $[\text{NaSO}_4]^-$ ,  $[\text{NaCO}_3]^-$  i  $[\text{NaHCO}_3]^0$ . Jest on pierwiastkiem niezbędnym do życia, jednak w nadmiarze jest szkodliwy, a nawet toksyczny. W pewnych warunkach sód występuje jako sole kwasu azotowego(V) i (III) i wówczas jest wskaźnikiem zanieczyszczenia wód.

**Potas** nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym, tylko w postaci chlorków, bromków, siarczanów i glinokrzemianów. W naturalnych wodach występuje jako radioaktywny izotop potasu  $\text{K}^{40}$ , istotny składnik naturalnej radioaktywności wód.

**Wapń** znajduje się w wodach powierzchniowych w ilości od kilku do kilkuset  $\text{mg/dm}^3$  w postaci jonu  $\text{Ca}^{2+}$  lub soli. Jest pierwiastkiem odpowiedzialnym za twardość wody, w większych ilościach nadaje jej gorzki smak. Pierwiastek ten posiada bardzo ważne funkcje buforujące - przeciwdziała zmianom pH.

**Magnez** występuje w wodach powierzchniowych w postaci jonu  $\text{Mg}^{2+}$  lub soli. Podobnie jak wapń, minerał ten jest odpowiedzialny za twardość wody. Związki magnezu są odpowiedzialne za blokowanie wchłaniania metali ciężkich przez rośliny (Giziński A., Falkowska E., 2003).

**Miedź** znajduje się w wodzie w postaci jonu  $\text{Cu}^{2+}$  oraz kompleksów. W ilościach powyżej  $100 \mu\text{g/dm}^3$  hamuje wzrost roślin wodnych, zaś przy stężeniu wyższym niż  $1000 \mu\text{g/dm}^3$  nadaje wodzie gorzki smak (Dojlido J.R., 1995).

**Cynk** w małych stężeniach jest minerałem niezbędnym do prawidłowego wzrostu organizmów, lecz jego nadmiar wpływa szkodliwie na rośliny i zwierzęta. Przy zawartości powyżej  $5 \text{mg/dm}^3$  nadaje wodzie gorzki, metaliczny smak i powoduje jej mętnienie (Dojlido J.R., 1995).

**Żelazo** występuje bardzo powszechnie w wodach naturalnych w formie rozpuszczonej, koloidalnej lub jako zawiesina i jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego rozwoju roślin i zwierząt. Duże stężenie żelaza nadaje wodzie gorzko-słodki smak i może działać toksycznie na ryby.

**Mangan** występuje w wodach w postaci zawiesin i w dużych dawkach może wpływać niekorzystnie na smak wody oraz oddziaływać szkodliwie na ryby.

**Nikiel** występuje w wodach w postaci jonu  $\text{Ni}^{2+}$  lub jako kompleks. W dużych stężeniach pierwiastek ten charakteryzuje się wysoką toksycznością w stosunku do ryb oraz hamuje procesy samooczyszczania się wód.

**Chrom** występuje w środowisku wodnym w postaci jonu  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{6+}$  lub zawiesin. Nie charakteryzuje się dużą toksycznością.

Stężenie **ołowiu** w wodach nie zanieczyszczonych jest mniejsze niż  $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (Dojlido J.R., 1995). Pierwiastek ten zakłóca proces samooczyszczania się wód.

**Kadm** występuje w środowisku wodnym jako swobodny jon  $\text{Cd}^{2+}$  lub jako kompleks węglanowy, chlorkowy i siarczanowy. Jest pierwiastkiem silnie toksycznym.

**Kobalt** znajduje się w wodach powierzchniowych w bardzo małych ilościach, od kilku do kilkunastu  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (Dojlido J.R., 1995). Przy stężeniu  $5 \text{ mg}/\text{dm}^3$  kobalt wpływa hamująco na procesy samooczyszczania wód.

#### 4.5. Oddziaływanie wybranych składników mineralnych na ryby

Pierwiastki występujące w dużych stężeniach w różnych elementach środowiska, tj.: wodzie, glebie czy powietrzu, ulegają kumulacji w roślinach, fito- i zooplanktonie, rybach, ptactwie wodnym i żywiącym się nim ptactwie drapieżnym (Siepek J., Sobczyński T., 1992). Ryby, zajmujące jedno z ostatnich miejsc w łańcuchu troficznym ekosystemu wodnego, mogą kumulować w swoich tkankach duże ilości składników mineralnych, w tym bardzo szkodliwe dla ich zdrowia pierwiastki: ołów, rtęć i kadm (Łuczyńska J. i in., 2001). Dlatego też pełnią bardzo ważną rolę w eliminowaniu składników mineralnych ze środowiska wodnego, a zarazem stanowią dobry wskaźnik stopnia skażenia ekosystemu, w którym żyją.

Składniki mineralne - zarówno mikro-, jak i makroelementy występujące w stężeniach fizjologicznych są niezbędne do życia, lecz ich niedobór i nadmiar może zakłócić równowagę biologiczną ekosystemów wodnych i utrzymanie prawidłowego przebiegu funkcji życiowych organizmów żywych (Łuczyńska J. i in., 2000).



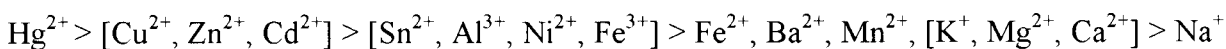
Wstępne symptomy zatrucia ryb pierwiastkami śladowymi u karpi, linów i łososi objawiają się:

- niespokojnym zachowaniem,
- początkowym przyspieszeniem rytmu oddechowego,
- zwiększeniem wydzielania śluzu (Łysak A. i in. 1990).

Dłuższe przebywanie ryb w środowisku skażonym metalami może prowadzić do:

- nieodwracalnych zmian w gospodarce magazynowania witamin,
- zaburzenia szlaków enzymatycznych,
- osłabienia i bezwładnych, nieskoordynowanych i zygzakowatych ruchów, utraty równowagi,
- uszkodzenia skóry i skrzel (wydzielania białego nalotu na skrzelach, pęcznienia i zmian nekrotycznych) (Meinelt T. i in., 1995a).

Metale charakteryzują się różnym stopniem toksyczności w stosunku do ryb. Najbardziej szkodliwe są jony metali ciężkich, znacznie mniej jony sodu i potasu oraz magnezu i wapnia (Prost M., 1989). Większość metali wykazuje wyższą toksyczność w postaci wolnych jonów, zaś różne sole tych samych metali mogą charakteryzować się różną toksycznością. Kationy metali można uszeregować zgodnie z ich malejącą toksycznością (w nawiasach ujęte są grupy pierwiastków charakteryzujące się podobnym stopniem toksyczności) (Łukjanienko W.I., 1974):



Zatruciu ryb różnymi metalami ciężkimi towarzyszą podobne objawy, jednakże występują również symptomy chorobowe charakterystyczne tylko dla poszczególnych pierwiastków.

**Kadm** jest pierwiastkiem o bardzo dużej toksyczności. Szkodliwość związków kadmu jest wyższa w wodach miękkich oraz w obecności związków miedzi i rośnie wraz ze wzrostem temperatury i obniżania się poziomu tlenu rozpuszczonego w wodzie oraz pH. Już przy stężeniu 0,1-0,5 mg Cd/dm<sup>3</sup> pojawiają się pierwsze objawy zatrucia ryb. Stężenie 0,001 mg Cd/dm<sup>3</sup> wywołuje śnięcie złotej rybki w ciągu 8-18 godzin (Łukjanienko W.I., 1974). Wrażliwość ryb na kadm zależy od ich przynależności gatunkowej. Obecność kadmu w środowisku wodnym powoduje (Bieniarz K., Epler P., 1996):

- zaburzenie w procesach kostnienia, deformacje szkieletu,
- uszkodzenie funkcji rozrodczych, deformacje jąder i zmiany sezonowe poziomu androgenów,
- zaburzenie procesów osmoregulacji i funkcji hormonalnych.

**Miedź** jest pierwiastkiem niezbędnym do życia kręgowców, w tym też ryb. Jej toksyczność w stosunku do ryb zależy w dużym stopniu od twardości wody i jest znacznie wyższa w wodzie miękkiej i destylowanej. Już przy stężeniu  $0,009 \text{ mg Cu/dm}^3$  wywołuje śnięcie złotej rybki (Łukjanienko W.I., 1974). Obecność miedzi w wodzie w nadmiernych ilościach wywołuje (Bieniarz K., Epler P., 1994b):

- zmniejszenie apetytu, zahamowanie wzrostu,
- patologiczne zmiany w obrazie krwi.

Stężenie **ołowiu**  $0,33 \text{ mg Pb/dm}^3$  jest już toksyczne dla pstrągów, strzebli i cierników. Toksyczność związków ołowiu w stosunku do ryb zwiększa się w wodach miękkich i o lekko kwaśnym odczynie (Prost M., 1989). Wyższą szkodliwością charakteryzują się organiczne związki ołowiu niż połączenia nieorganiczne (Meinelt T., 1995b). Ołów może wywoływać u ryb liczne schorzenia (Bieniarz K., Epler P., 1995):

- zaburzenie procesów fizjologicznych i gospodarki jonowej organizmu (podwyższenie poziomu glukozy i obniżenie poziomu sodu),
- czernienie ogonów, skrzywienie kręgosłupa,
- przyspieszenie akcji serca i zmniejszenie ruchów ciała embrionów,
- obniżenie poziomu testosteronu i estradiolu w plazmie krwi,
- uszkodzenie czerwonych krwinek, osłabienie sterydogenezy.

**Cynk** jest mikroelementem niezbędnym do przeprowadzenia licznych reakcji enzymatycznych. Toksyczność soli cynku zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury wody, spadkiem jej twardości i zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie. Przy stężeniu  $4.8 \text{ mg Zn/dm}^3$  młode karpie giną po 1-2 godzinach (Prost M., 1989). Podwyższona zawartość tego pierwiastka w wodzie powoduje (Bieniarz K., Epler P., 1994a):

- precypitację śluzu na skrzelach, martwicę skrzeli u pstrągów,
- pociemnienie ubarwienia,
- zwiększenie ruchliwości, uszkodzenie kręgosłupa i układu nerwowego,
- obniżenie płodności samic i zmniejszenie procentu wylęgu.

#### 4.6. Wpływ czynników środowiskowych oraz ichtiogennych na szkodliwość składników mineralnych względem ryb

Na stopień toksyczności wielu jonów metali mają wpływ następujące elementy (Meinelt T., 1995a):

- **czynniki środowiskowe (chemiczno-fizyczne)**, do których należą:
  - *twardość wody* (wysoka twardość wody redukuje toksyczność metali),
  - *wartość pH* (niskie wartości pH przyczyniają się do mobilizacji i wzrostu rozpuszczalności większości metali),
  - *zawartość tlenu* (obniżenie zawartości tlenu w wodzie powoduje silniejsze działanie toksyn oraz ujemnie oddziałuje na zdolność samoodtruwania się organizmu ryby),
  - *temperatura wody* (podwyższona temperatura wody przyspiesza metabolizm ryb, wzrasta zapotrzebowanie na tlen oraz wzmożone przyjmowanie metali),
  - *obecność kompleksów* (obecność związków kompleksowych w wodzie powoduje remobilizację metali, co przyczynia się do procesu detoksycacji wód),
  - *możliwość sedymentacji* (zmniejszenie zanieczyszczenia wód metalami może zachodzić na skutek ich wiązania się z tonącym materiałem organicznym - glonami, bakteriami i detrytusem oraz nieorganicznym - związkami żelaza i manganu),
  - *obecność innych trucizn* (obecność w zbiorniku innych zanieczyszczeń może prowadzić do wzmocnionego lub osłabionego oddziaływania metali na organizmy żywe),
  - *obecność białek wiążących się z metalami* (obecność protein wiążących metale prowadzi do odtrucia wód),
  - *zdolność do rozpadu do związków nietoksycznych*;
- **czynniki ichtiogenne**, do których zalicza się:
  - *wiek ryby* (wrażliwość ryb na metale wzrasta w okresie od zapłodnienia do wieku larwalnego, a następnie zmniejsza się; osobniki starsze uodporniają się na zanieczyszczenia),
  - *gatunek ryby* (różne gatunki ryb charakteryzują się innym poziomem wrażliwości na trucizny),
  - *zdolność do aklimatyzacji w określonym środowisku*.

## 5. Charakterystyka hydrologiczna i geologiczna jeziora Żnin Duże

Jezioro Żnińskie Duże położone jest w północnej Polsce, w województwie kujawsko-pomorskim, w makroregionach Pojezierze Gnieźnieńskie i Pojezierze Wielkopolskie. Zbiornik ten w całości zlokalizowany jest w Gminie Żnin. Centrum administracyjnym i gospodarczym gminy jest miasto Żnin położone w odległości 36 km od Bydgoszczy w kierunku południowo-zachodnim. Jezioro znajduje się w granicach Obszaru Chronionego Krajobrazu Jezior Żnińskich (Goszczyński J., Jutrowska E., 1998).



Fot. 5.1. Widok na Jezioro Żnińskie Duże (fot. M. Stanek)

Podstawowe **dane morfotyczne** zbiornika Żnińskiego Dużego (Jańczak J., 1996):

- |                                  |                                |
|----------------------------------|--------------------------------|
| - powierzchnia zwierciadła wody  | 431,6 ha,                      |
| - objętość jeziora               | 29 492,6 tys. m <sup>3</sup> , |
| - głębokość maksymalna           | 11,1 m,                        |
| - głębokość średnia              | 6,8 m,                         |
| - powierzchnia zlewni całkowitej | 188,2 km <sup>2</sup> .        |

Jest to jezioro przepływowe, przez które przepływa rzeka Gąsawka dopływająca z południa, niosąca wody z Jeziora Żnińskiego Małego i odpływająca na północ do Jeziora Dobrylewskiego. Zbiornik ten przyjmuje dodatkowo dwa niewielkie dopływy bez nazwy:

- ciek dopływający z północnego wschodu z rejonu wsi Januskowo,
- ciek o charakterze drenu melioracyjnego dopływający z zachodu.

Głównym ciekim zasilającym jezioro Żnińskie Duże jest rzeka Gąsawka. Wypływa ona z jeziora Głębocek Wielki i powyżej Żnińskiego Dużego przepływa ona przez osiem jezior zajmujących łącznie powierzchnię 657,9 ha. Zastawki na Gąsawce poniżej jeziora Żnińskiego Dużego pełnią funkcję retencyjną dla jeziora.

Zlewnię jeziora budują twory morenowe, zaś południowy skrawek pokrywa sandr. Równinę morenową rozcina forma rynnowa, określana mianem Rynny Żnińskiej. W dorzeczu rynny znajduje się płaska i falista wysoczyzna morenowa o wysokości 100-110 m n.p.m. Wysoczyzna na powierzchni składa się z tworów zwałowych, głównie gliny morenowej.

Jezioro wykorzystywane jest do celów rybackich i zakwalifikowane jest do typu leszczowego. Użytkownikiem rybackim jeziora jest Zakład Rybacki w Łysininie.

### **5.1. Źródła zanieczyszczeń Jeziora Żnińskiego Dużego**

Jezioro Żnińskie Duże jest od wielu lat odbiornikiem ścieków odprowadzanych bezpośrednio do jego wód. Obecnie są to ścieki bytowo - gospodarcze i przemysłowe oczyszczane w zmodernizowanej w ostatnich latach oczyszczalni, oraz ścieki nieoczyszczane odprowadzane dwoma wylotami kanalizacji miejskiej. Do jeziora przylegają tereny rolnicze, w związku z czym zbiornik ten narażony jest na zanieczyszczenie spływającymi z pól związkami biogennymi tj.: związki azotu i fosforu. Ograniczenie spływu zanieczyszczeń z terenów upraw rolnych osiąga się poprzez:

- zwiększenie lesistości odkrytych obszarów zlewni,
- prowadzenie zabiegów i upraw przeciwozyjnych na stokach o dużych spadkach,
- prowadzenie racjonalnej gospodarki nawozami chemicznymi i środkami ochrony roślin.

Jednym z dwóch podstawowych źródeł zanieczyszczeń wód Jeziora Żnińskiego Dużego jest Żnińska Cukrownia. Cukrownia "Żnin" S.A. znajduje się w północno-wschodniej części miast, ograniczona jest od północy brzegiem jeziora Żnińskiego Dużego na długości 1,2 km,

od południowego wschodu drogą Żnin - Łabiszyn (ul. K. Janickiego), a od południowego zachodu terenami stacji PKP i linią kolejową Żnin - Szubin.



Fot. 5.2. Widok na cukrownię od strony jeziora (fot. M. Stanek)

Cukrownia posiada pozwolenie na pobór wody powierzchniowej do produkcji (chłodzenia pomp, turbin oraz końcowego mycia buraków) i podziemnej, pobieranej przez hydrofornię ze studni głębinowej, wykorzystywanej do celów socjalnych zakładu oraz osady mieszkalnej (Maliński R., 1999).

Z terenu cukrowni odprowadzane są dwa rodzaje ścieków:

- ścieki socjalno-bytowe spływające przez sieć kanalizacyjną do przepompowni, a następnie czterema systemami kanałów do studzienek kolektora miejskiego przy ul. K. Janickiego,
- ścieki przemysłowe tj.: woda barometryczna i ścieki z mycia i splawiania buraków.

Ścieki przemysłowe kierowane są do biologicznej oczyszczalni przyzakładowej, a następnie do oczyszczalni miejskiej.

Ścieki z terenu miasta i gminy Żnin przyjmuje Zakład Wodociągów i Kanalizacji - Oczyszczalnia Żnin - drugie główne źródło zanieczyszczeń wód jeziora Żnińskiego Dużego. Obiekt ten użytkowany jest od 1985 roku, a w 1988 nastąpiła jego modernizacja. Jest to mechaniczno- chemiczno- biologiczna oczyszczalnia z podwyższonym usuwaniem biogenów. Przyjmuje ścieki bytowe oraz przemysłowe, w tym z cukrowni "Żnin". Ścieki oczyszczone odprowadzane są do Jeziora Żnińskiego Dużego.



Fot. 5.3. Widok na oczyszczalnię (w tle Jezioro Żnińskie Duże) (fot. M. Stanek)

## 6. Charakterystyka ryb

Ryby zaliczane są do typu strunowców (*Chordata*), czyli zwierząt posiadających szkielet osiowy podczas rozwoju embrionalnego, lub strunę grzbietową podczas całego okresu życia. Strunowce zajmują najwyższe miejsce w systematyce świata zwierząt pod względem rozwoju. Strunowce dzielą się na trzy podtypy:

- beczaszki (*Acrania*),
- osłonice (*Tunicata*),
- kręgowce (*Vertebrata*).

Ryby zaliczane są do podtypu kręgowce, który charakteryzuje się twardym szkieletem wewnętrznym, składający się ze szkieletu głowy, szkieletu osiowego zbudowanego z zaczątków lub w pełni wykształconych kręgów i szkieletu kończyn (Brylińska M., 2000).

Systematyka ryb na przykładzie karpia stawowego (Grodziński Z., 1981):

|                |                 |                           |
|----------------|-----------------|---------------------------|
| <b>Podtyp</b>  | Kręgowce        | <i>Vertebrata</i>         |
| <b>Gromada</b> | Ryby            | <i>Pisces</i>             |
| <b>Rząd</b>    | Karpiokształtne | <i>Cypriniformes</i>      |
| <b>Rodzina</b> | Karpiowate      | <i>Cyprinidae</i>         |
| <b>Rodzaj</b>  | Karp            | <i>Cyprinus</i>           |
| <b>Gatunek</b> | Karp stawowy    | <i>Cyprinus carpio</i> L. |

Wszystkie ryby mają opływowy kształt ciała, dzięki czemu przystosowane są do życia w środowisku wodnym. Jednakże u poszczególnych gatunków kształt ciała jest zróżnicowany, w zależności od trybu życia i można wyróżnić pięć jego typów (Rudnicki A. i in., 1971):

- wrzecionowate (łosoś),
- spłaszczone bocznie (leszcz, karaś),
- strzałowate (szczupak),
- wężowate (węgorz),
- spłaszczone grzbietobrzusznie (piskorz, miętus).

Na ciele ryb występują płetwy, czyli fałdy skórne wsparte licznymi promieniami chrząstkowymi lub kostnymi, którymi zwierzęta mogą poruszać za pomocą mięśni umieszczonych u ich podstawy. U wszystkich ryb rozróżnia się płetwy:

- nieparzyste (grzbietowa, ogonowa, odbytowa i tłuszczowa)
- parzyste (piersiowe i brzuszne).

Ciało ryb pokryte jest łuskami, wytworami skóry właściwej, zbudowanymi ze związków mineralnych, głównie węglanów wapnia i fosforanów (Brylińska M., 2000). Podczas życia



ryby, w warstwie pokrywowej łuski rozrastają się koncentrycznie listewki sklerytowe. Ich wzrost i wielkość zależą od tempa wzrostu ryby (Borzęcka I., 1991). Na obrazie łuski odznaczają się jaśniejsze i ciemniejsze pasma sklerytów. Te pierwsze świadczą o szybkim wzroście zwierzęcia w okresie bogatym w pokarm, drugie zaś oznaczają zahamowanie wzrostu, gdy warunki żerowania ryb uległy pogorszeniu. Dzięki czemu, na podstawie obrazu łuski można odczytać pierścienie roczne kończące przyrosty ryby w kolejnych latach jej życia.

W miarę wzrostu intensywności oświetlenia w zbiorniku wodnym zachodzi zmiana zabarwienia ciała ryb, dlatego że zwiększa się średnica ziarenek melaniny. Można dokonać podziału ryb, ze względu na miejsce żerowania przy określonym natężeniu światła, na następujące grupy (Szczerbowski J., 1993):

- mniej aktywne i słabiej rosnące w całkowitej ciemności (szczupak, sandacz),
- dobrze znoszące brak światła (węgorz, miętus),
- nie wykazujące znaczącej zależności między tempem wzrostu, a panującymi warunkami świetlnymi (karp, leszcz).

Ze względu na rodzaj pożywienia ryby można podzielić na:

- *roślinożerne* (większość ryb tylko w niewielkim stopniu korzysta z pożywienia roślinnego, np.: świnka),
- *mięsożerne* (większość ryb odżywia się organizmami zwierzęcymi, tj.: fauna brzegowa, denna, czy plankton, w zależności od miejsca żerowania, np.: okoń),
- *wszystkożerne*,
- *drapieżne* (zaliczane są do ryb mięsożernych, lecz różnią się tym, że ich sposób odżywiania związany jest zwykle z kanibalizmem, np.: szczupak, pstrąg, stynka),

zaś ze względu na miejsce żerowania w zbiorniku wodnym można dokonać podziału ryb na:

- *przybrzeżne* (płoc, wzdreg, jaż, kleń, szczupak, lin i karaś),
- *denno-przybrzeżne* (karp, węgorz, krap, okoń, jazgarz),
- *przydenne* (sieja, leszcz),
- *pelagiczne* (sielawa, ukleja).

Ryby zaliczane są do zwierząt zmiennocieplnych, dlatego też temperatura ich ciała, a także tempo wzrostu i prawidłowy rozwój zależy od temperatury wody. Wyróżnia się gatunki ryb (Łukjanienko W.I., 1974):

- *stenotermiczne* (przystosowane do życia w wąskich zakresach wahań temperatury, 5-7 °C,
- *eurytermiczne* (zdolne do tolerancji znacznych wahań temperatury wody, nawet o kilkadziesiąt stopni).

Ryby oddychają tlenem rozpuszczonym w wodzie za pomocą skrzel i poprzez skórę. Ze względu na zapotrzebowanie na tlen, zwierzęta te podzielono na następujące grupy (Schechtel E., 1959):

- wymagające bardzo dużo tlenu (pstrąg, głowacz, śliz),
- wymagające dużo tlenu (lipień, świnka, miętus, ukleja),
- wymagające średnio tlenu (płoc, sandacz, okoń, jazgarz, szczupak),
- wymagające niewiele tlenu (leszcz, karp, karaś, lin, węgorz, sum).

## 7. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było:

1. Oznaczenie zawartości wybranych składników mineralnych, w tym metali ciężkich, w narządach ryb słodkowodnych, w wodzie i osadzie dennym Jeziora Żnińskiego Dużego.
2. Oznaczenie stężenia składników mineralnych w wybranych narządach ryb w zależności od gatunku, sposobu życia (miejsca żerowania i sposobu odżywiania), wieku i okresu odłowu osobników.
3. Oznaczenie wartości wskaźników tlenowych (BZT<sub>5</sub>, ChZT-Cr i ChZT-Mn) oraz wskaźników biogennych (azotany(V), azotany(III) i ortofosforany) w celu oszacowania stopnia eutrofizacji i czystości wody w zbiorniku.
4. Porównanie aktualnego stanu czystości wód Jeziora Żnińskiego Dużego z oceną stanu czystości zbiornika uzyskaną na podstawie ostatnich badań przeprowadzonych w okresie wiosenno-letnim w roku 1997 przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Bydgoszczy.

## 8. Materiały i metody badań

Badania eksperymentalne stanowiące przedmiot niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzone były w latach 2002 - 2003. Próbkę wody, osadów dennych i ryby pochodziły z Jeziora Żnińskiego Dużego należącego do Gospodarstwa Rybackiego sp. z o.o. Łysinin (rys. 8.1.). Analizy zawartości składników mineralnych w wybranych tkankach ryb, wodzie i osadzie dennym zostały wykonane w Laboratorium Wydziałowym oraz w Laboratorium Biochemicznym Katedry Biologii Małych Przeżuwaczy i Biochemii Środowiska na Wydziale Zootechnicznym ATR w Bydgoszczy.

### 8.1. Materiał badawczy oraz lokalizacja pobranych próbek

Analizom chemicznym poddano cztery gatunki ryb, wodę oraz osad denny. Badaniom poddano 156 sztuk ryb, w skład których wchodziły ryby niedrapieżne (płoc, krap i leszcz) i drapieżne (okoń) w ilości odpowiednio po 133 i 25 sztuk (tab. 8.1.).

Tabela 8.1. Data i ilość pozyskanych do badań ryb

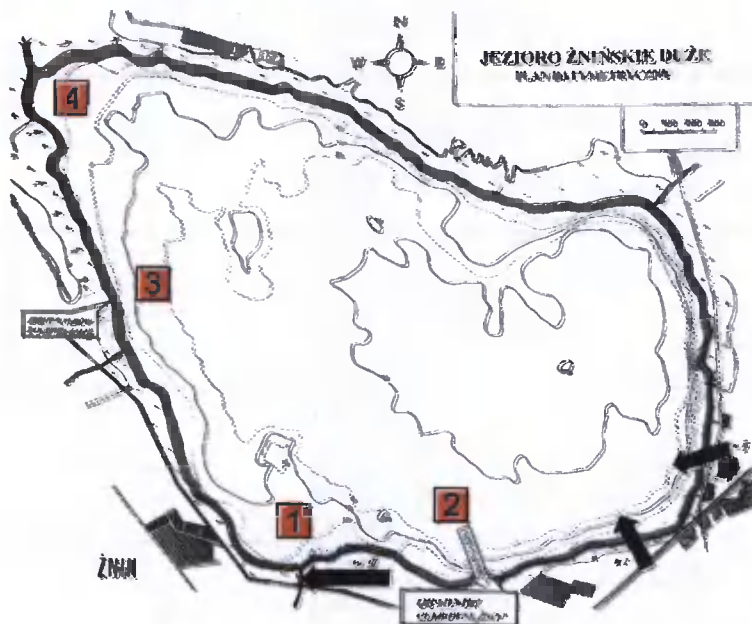
| Gatunek ryby                                | Data odłowu ryb | Ilość ryb poddanych badaniom |               |
|---------------------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------|
| <b>Płoc</b><br>( <i>Rutilus rutilus</i> )   | 04.09.2002      | 20                           | $\Sigma = 59$ |
|                                             | 25.10.2002      | 19                           |               |
|                                             | 07.03.2003      | 11                           |               |
|                                             | 29.05.2003      | 4                            |               |
|                                             | 12.08.2003      | 5                            |               |
| <b>Krap</b><br>( <i>Abramis bjoerkna</i> )  | 04.09.2002      | 17                           | $\Sigma = 35$ |
|                                             | 25.10.2002      | 7                            |               |
|                                             | 07.03.2003      | 7                            |               |
|                                             | 29.05.2003      | 3                            |               |
|                                             | 12.08.2003      | 1                            |               |
| <b>Leszcz</b><br>( <i>Abramis brama</i> )   | 04.09.2002      | 10                           | $\Sigma = 37$ |
|                                             | 25.10.2002      | 12                           |               |
|                                             | 07.03.2003      | 5                            |               |
|                                             | 29.05.2003      | 2                            |               |
|                                             | 12.08.2003      | 8                            |               |
| <b>Okoń</b><br>( <i>Perca fluviatilis</i> ) | 04.09.2002      | 11                           | $\Sigma = 25$ |
|                                             | 25.10.2002      | -                            |               |
|                                             | 07.03.2003      | 5                            |               |
|                                             | 29.05.2003      | 4                            |               |
|                                             | 12.08.2003      | 5                            |               |
| suma                                        |                 |                              | 156           |

Próbki wody i osadów dennych pobrano z czterech stałych punktów jeziora:

- dopływ do jeziora (1),
- przy cukrowni (2),
- przy oczyszczalni (3),
- odpływ z jeziora (4) (rys. 8.2.).



Rys. 8.1. Mapa Jeziora Żnińskiego Dużego



Rys. 8.2. Plan batymetryczny Jeziora Żnińskiego Dużego z zaznaczonymi punktami poboru wody (1- dopływ, 2- cukrownia, 3- oczyszczalnia, 4- odpływ)

Próby wody pobierane były do analiz przez 9. miesięcy, na przestrzeni jednego roku. Łącznie przebadano 36 prób wody (tab. 8.2.). Analizy wody wykonano w trzech powtórzeniach.

Tabela 8.2. Data i ilość pobranych do badań próbek wody

| Data pobrania próbek wody | Pora roku | Miejsce pobrania próbek wody | Ilość pobranych próbek wody |       |
|---------------------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|-------|
| 25.10.2002                | jesień    | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 20.11.2002                | jesień    | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 15.01.2003                | zima      | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 24.02.2003                | zima      | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 07.03.2003                | zima      | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 16.05.2003                | wiosna    | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 25.06.2003                | lato      | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 12.08.2003                | lato      | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| 24.09.2003                | jesień    | dopływ                       | 1                           | Σ = 4 |
|                           |           | przy cukrowni                | 1                           |       |
|                           |           | przy oczyszczalni            | 1                           |       |
|                           |           | odpływ                       | 1                           |       |
| suma                      |           |                              | 36                          |       |

Próby osadu dennego pobrano dwukrotnie (w listopadzie 2002 i listopadzie 2003 roku), z tych samych czterech punktów jeziora. Łącznie poddano analizie 8 próbek osadu dennego.

8.2. Sposób pozyskiwania prób wody i osadu dennego

Próby wody pobrano zgodnie z normą PN-88/C-04632/03, w odległości 100 metrów od linii brzegowej, z głębokości od 20 do 50 cm poniżej zwierciadła wody lub z dolnej powierzchni pokrywy lodowej, bezpośrednio do przygotowanych w tym celu naczyń. Butelki polietylenowe wcześniej dokładnie umyto wodnym roztworem HCl o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> i wodnym roztworem HNO<sub>3</sub> (1:50), a następnie dokładnie przepłukano wodą destylowaną. Po napełnieniu butelek wodą, naczynia szczelnie zamykano, tak aby pod korkiem nie zostawały pęcherzyki powietrza.

Próby osadu dennego pobrano czerpaczem (odpowiednim próbnikiem zaopatrzonym w automatyczne zamknięcie, przeznaczonym do pobierania prób osadów ze stawów, jezior, rzek oraz innych akwenów przy maksymalnej głębokości pobierania prób równej 50 m) z czterech strategicznych punktów jeziora (dopływ, cukrownia, oczyszczalnia i odpływ).

8.3. Odczynniki użyte do wykonania analiz

Odczynniki, które użyto do wykonania analiz laboratoryjnych zestawiono w tab. 8.3.

Tabela 8.3. Odczynniki użyte do analiz laboratoryjnych

| Wzór chemiczny odczynnika                      | Nazwa zwyczajowa odczynnika | Stężenie lub sposób przygotowania użytego odczynnika                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> | α-naftyloamina              | 0,6 g α-naftyloaminy rozpuszczono w 2 cm <sup>3</sup> HCl i uzupełniono wodą destylowaną do 100 cm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                 |
| NaNO <sub>2</sub>                              | azotan(III) sodu            | roztwór wzorcowy podstawowy; w kolbie miarowej o pojemności 1 dm <sup>3</sup> rozpuszczono w wodzie destylowanej 0,4927 g azotanu(III) sodu, uzupełniono wodą do kreski i dodano 1 cm <sup>3</sup> chloroformu; tak przygotowany roztwór przechowywano w ciemnym szkłe, w temperaturze 4°C, 1 cm <sup>3</sup> tego roztworu zawiera 0,1 mg azotu azotowego(III) |
| NaNO <sub>2</sub>                              | azotan(III) sodu            | roztwór wzorcowy roboczy; do kolby miarowej o pojemności 1 dm <sup>3</sup> odmierzono taką objętość roztworu wzorcowego podstawowego azotanu(III) sodu, ażeby zawartość w niej azotanów(III) wynosiła 0,5 mg, roztwór uzupełniono wodą destylowaną; 1 cm <sup>3</sup> tak                                                                                       |

|                                                                    |                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                    |                            | przygotowanego roztworu zawiera 0,0005 mg azotu azotowego(III)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| KNO <sub>3</sub>                                                   | azotan(V) potasu           | roztwór wzorcowy podstawowy; w kolbie miarowej o pojemności 1 dm <sup>3</sup> rozpuszczono 0,7216 g azotanu(V) potasu i całość uzupełniono wodą destylowaną; roztwór przechowywany w temperaturze 4°C jest trwały przez około 1 rok, 1 cm <sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg azotu azotowego                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| KNO <sub>3</sub>                                                   | azotan(V) potasu           | roztwór wzorcowy roboczy; do parowniczkii odmierzone 10 cm <sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego, dodano 2-3 krople NaOH i 20 cm <sup>3</sup> salicylanu sodu; następnie parowniczkę umieszczono na wrzącej łaźni wodnej; po odparowaniu roztworu do sucha dodano 1 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> rozprowadzając go po ściankach parowniczkii; po upływie 10 minut dodano 30 cm <sup>3</sup> wody destylowanej, wymieszano i przeniesiono roztwór ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm <sup>3</sup> i uzupełniono wodą destylowaną; 1 cm <sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu zawiera 0,01 mg azotu azotowego(V) |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> i Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | bufor fosforanowy o pH 7,2 | 8,5 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> rozpuszczono w 300 cm <sup>3</sup> wody destylowanej, w drugiej zlewce rozpuszczono 21,75 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; oba roztwory przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1 dm <sup>3</sup> i uzupełniono wodą destylowaną                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| SnCl <sub>2</sub> ×2H <sub>2</sub> O                               | chlorek cyny(II)           | 2.5 g chlorku cyny rozpuszczono w 100 cm <sup>3</sup> gliceryny ogrzewając na łaźni wodnej i mieszając szklaną bagietką), tak przygotowany roztwór jest trwały przez okres 6 miesięcy                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| CaCl <sub>2</sub>                                                  | chlorek wapnia(II)         | 27,5 g związku rozpuszczono w 1 dm <sup>3</sup> wody destylowanej                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| FeCl <sub>3</sub> ×6H <sub>2</sub> O                               | chlorek żelaza(III)        | 0,25 g związku rozpuszczono w 1 dm <sup>3</sup> wody destylowanej                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                      | dwuchromian potasu         | wodny roztwór o stężeniu 0,025 mol/dm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                    | dwuwodorofosforan potasu   | roztwór wzorcowy podstawowy; w kolbie miarowej o pojemności 1 dm <sup>3</sup> rozpuszczono w wodzie destylowanej 1,4327 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , dodano 40 mg chlorku rtęciowego, dopełniono wodą destylowaną i wymieszano; 1 cm <sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg PO <sub>4</sub> , roztwór przechowywany w ciemnym miejscu jest trwały około 2 miesięcy                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                    | dwuwodorofosforan potasu   | roztwór wzorcowy roboczy; do kolby miarowej o pojemności 1 dm <sup>3</sup> odmierzone 10 cm <sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> i uzupełniono wodą destylowaną do kreski; 1 cm <sup>3</sup> tak otrzymanego roztworu zawiera 0,01 mg PO <sub>4</sub> i jest nietrwały, dlatego przygotowano go każdorazowo przed wykonywaniem ćwiczeń                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>                     | fenoloftaleina             | 1% roztwór w alkoholu etylowym 96%                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |



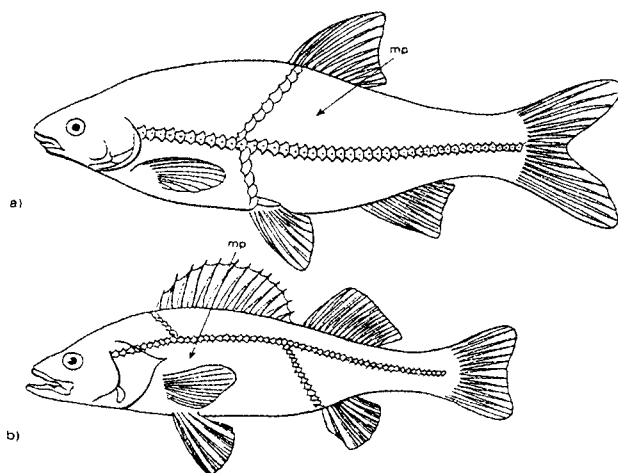
|                                                                                       |                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KJ                                                                                    | jodek potasu                 | alkaliczny roztwór; w jednej zlewce rozpuszczono 15 g KJ w objętości 20 cm <sup>3</sup> świeżo przygotowanej wody destylowanej, w drugiej zlewce rozpuszczono 50 g NaOH w 70 cm <sup>3</sup> wody destylowanej, oba rozmieszane roztwory zmieszano i uzupełniono wodą destylowaną do 100 cm <sup>3</sup> ; roztwór przechowywano w ciemnym szkłe                                                                                                                         |
| KJ                                                                                    | jodek potasu                 | substancja krystaliczna                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| HNO <sub>3</sub>                                                                      | kwas azotowy                 | wodny roztwór rozcieńczony w stosunku 1:50                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                        | kwas siarkowy                | stężony                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                        | kwas siarkowy                | wodny roztwór rozcieńczony w stosunku 1:3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                        | kwas siarkowy                | wodny roztwór rozcieńczony w stosunku 1:9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i HNO <sub>3</sub>                                     | kwas siarkowy i kwas azotowy | do około 600 cm <sup>3</sup> wody destylowanej dodano ostrożnie mieszając 300 cm <sup>3</sup> stężonego H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , po ostudzeniu do temperatury pokojowej, dodano ostrożnie 4 cm <sup>3</sup> stężonego HNO <sub>3</sub> , całość ostrożnie uzupełniono wodą destylowaną do 1 dm <sup>3</sup>                                                                                                                                                      |
| HCl                                                                                   | kwas solny                   | wodny roztwór o stężeniu 1 mol/dm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| NH <sub>2</sub> ×C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ×SO <sub>3</sub> H                     | kwas sulfanilowy             | 0,6 g kwasu sulfanilowego rozpuszczono w 70 cm <sup>3</sup> gorącej wody destylowanej, oziębiono, dodano 20 cm <sup>3</sup> HCl i uzupełniono wodą destylowaną do 100 cm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> MoO <sub>24</sub> ×4H <sub>2</sub> O                  | molibdenian amonu            | w kolbie miarowej o pojemności 1 dm <sup>3</sup> rozpuszczono w 175 cm <sup>3</sup> wody destylowanej 25 mg molibdenianu amonu, w osobnym naczyniu rozcieńczono 280 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w 400 cm <sup>3</sup> wody destylowanej, po ostudzeniu do temperatury pokojowej przelano roztwór wodny kwasu do kolby miarowej z molibdenianem amonu i uzupełniono wodą destylowaną do 1 dm <sup>3</sup> ; roztwór jest trwały przez około 6 miesięcy |
| KMnO <sub>4</sub>                                                                     | nadmanganian potasu          | wodny roztwór o stężeniu 0,0125 mol/dm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| CH <sub>3</sub> COONa                                                                 | octanu sodu                  | roztwór buforowy; 16,4 g octanu sodu rozpuszczono w 100 cm <sup>3</sup> wody destylowanej                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Na                                       | salicylan sodu               | 0,5% wodny roztwór, przygotowujący w dniu oznaczeń                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|                                                                                       | siarczan ferroiny            | w kolbie miarowej o pojemności 100 cm <sup>3</sup> rozpuszczono w wodzie destylowanej 1,485 g 1,10-fenantroliny (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ×H <sub>2</sub> O) i 0,7 g FeSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O i uzupełniono wodą destylowaną do kreski                                                                                                                                                                                                  |
| MgSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O                                                  | siarczan magnezu             | 22,5 g związku rozpuszczono w 1 dm <sup>3</sup> wody destylowanej                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| MnSO <sub>4</sub>                                                                     | siarczan manganu             | w kolbie miarowej o pojemności 100 cm <sup>3</sup> rozpuszczono 36,9 g MnSO <sub>4</sub> ×H <sub>2</sub> O w wodzie destylowanej i uzupełniono do 100 cm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| HgSO <sub>4</sub>                                                                     | siarczan rtęci               | substancja krystaliczna                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| AgSO <sub>4</sub>                                                                     | siarczan srebra              | substancja krystaliczna                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>                         | skrobia                      | 0,5% wodny roztwór                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ×(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O | sól Mohra                    | wodny roztwór o stężeniu 0,025 mol/dm <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

|                                                                         |                        |                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$                                       | szczawian sodu         | w kolbie miarowej o pojemności $1\text{ dm}^3$ rozpuszczono $0,8374\text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , następnie dodano $50\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ (1:3) i uzupełniono wodą destylowaną; roztwór przechowywany w ciemnym szkłe jest trwały około 6 miesięcy |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$            | tiosiarczan sodu       | wodny roztwór o stężeniu $0,0125\text{ mol/dm}^3$                                                                                                                                                                                                                         |
| $\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \times 4\text{H}_2\text{O}$ | winian sodowo-potasowy | alkaliczny roztwór; $400\text{ g NaOH}$ i $60\text{ g}$ winianu sodowo-potasowego rozpuszczono w wodzie destylowanej i uzupełniono do $1\text{ dm}^3$                                                                                                                     |
| $\text{NaOH}$                                                           | wodorotlenek sodu      | $0,5\%$ wodny roztwór                                                                                                                                                                                                                                                     |

#### 8.4. Badania ryb

Po przewiezieniu ryb do laboratorium dokonano pomiarów masy ciała ryby (g), długości ciała (cm), czyli długości ryby mierzonej wzdłuż osi ciała od przedniego końca szczęk przy zamkniętym pysku do nasady płetwy ogonowej, zaznaczonej końcem pokrywy łuskowej oraz długości całkowitej (cm), czyli odległości mierzonej od najdalej wysuniętego skraju tarczy gębowej do najdalej wysuniętego krańca płetwy ogonowej.

Od każdej ryby pobrano po kilka łusek z okolic linii bocznej ciała w celu odczytania wieku osobnika. W zależności od gatunku analizowanej ryby, miejsce pobierania łuski było inne. Od ryb z rodziny karpowatych (płoc, krap i leszcz) łuski pobrano znad linii bocznej, spod płetwy grzbietowej, zaś od ryb okoniowatych łuski pochodziły spod linii bocznej, znad płetwy piersiowej (rys. 8.3.). Uzyskane łuski zanurzano na 7 dni w wodzie, następnie usunięto zewnętrzną błonę i umieszczono pomiędzy dwa szkiełka mikroskopowe po trzy łuski pochodzące od jednej ryby (rys. 8.4.). Na podstawie otrzymanych preparatów odczytano wiek ryby przy pomocy binokularu.



Rys. 8.3. Miejsce pobierania łusek (mp) w celu odczytu wieku ryb (na podstawie Brylińska M., 2000)



Rys. 8.4. Przykładowe preparaty łusek i oznaczony wiek dla wybranych ryb

Po dokonaniu wstępnych pomiarów, od każdej ryby pobrano następujące tkanki:

- mięsień grzbietowy,
- skrzela (płaty skrzelowe wraz z łukami),
- wątroba.

Pobrane tkanki rozdrobniono i poddano liofilizacji w liofilizatorze typu Lyovac GT2 firmy Finn-Aqua. Zliofilizowane próbki zmineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Ethos plus firmy Milestone w celu oznaczenia składników mineralnych, lub w piecu muflowym dla oznaczenia Pb, Cd i Co. Proces ten polega na przeprowadzeniu składników mineralnych do roztworu i utlenieniu substancji organicznych (Kalisz L. i in., 2003). W celu mineralizacji w mineralizatorze odważono 0,2 g tkanki, następnie dodano  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  w proporcji 4:1. Czas mineralizacji mikrofalowej wynosił 20 minut. Przez pierwsze 10 minut temperatura rosła do  $190^\circ\text{C}$  i utrzymywana była na poziomie  $190^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  przez kolejne 10 minut. Zmineralizowane próbki przeniesiono do kolb miarowych o pojemności  $50\text{ cm}^3$  i poddano analizie w celu oznaczenia zawartości składników mineralnych.

W celu mineralizacji w piecu muflowym odważono 2 g tkanki do parowniczek kwarcowych. W przypadku małych ilości produktu, łączono tkanki od ryb zbliżonych wiekowo. W celu uniknięcia zapalenia się próbek w piecu, tkanki były wstępnie zwęglane na palniku gazowym, ogrzewane ostrożnie bardzo małym płomieniem. Tak przygotowane próbki umieszczono w piecu w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  i ogrzewano wolno zwiększając temperaturę aż do osiągnięcia  $350^\circ\text{C}$ . Temperaturę tą utrzymywano aż do wydymienia się tkanek. Następnie temperaturę podwyższano do  $400^\circ\text{C}$  i spalano przez około 16 godzin w temperaturze nie wyższej niż  $450^\circ\text{C}$ . Próbki były poddane dalszym analizom, jeśli popiół w parowniczkach był

biały, co oznacza, że był wolny od węgla. W przeciwnym przypadku zawartość parowniczek lekko zwilżono wodą destylowaną, a następnie dodano od 0,5 do 3 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego(V) i kontynuowano ogrzewanie w piecu w temperaturze 400°C przez ok. 2-3 godziny. Powstały biały popiół przeniesiono ilościowo do kolb miarowych o pojemności 10 cm<sup>3</sup> przy pomocy 1 molowego kwasu azotowego(V) i poddano analizie w celu oznaczenia zawartości metali ciężkich (Krełowska-Kułas M., 1993).

Oznaczenia zawartości składników mineralnych i metali ciężkich w zmineralizowanych tkankach ryb dokonano przy pomocy aparatu atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) Solaar 969 firmy Unicam. Metoda absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej polega na atomizacji atomów w płomieniu palnika lub techniką bezpłomieniową. Przez chmurę atomów próbki przepuszcza się wiązkę światła monochromatycznego o długości fali odpowiadającej długości fali emitowanej przez badany pierwiastek. Atomy absorbują promieniowanie, a ilość pochłoniętego światła jest proporcjonalna do stężenia pierwiastka w próbce (Dojlido J., Zerbe J., 1997). Metoda ASA polega na pomiarze absorpcji promieniowania przez wolne atomy będące w stanie podstawowym, w przeciwieństwie do spektrometrii emisyjnej, polega na pomiarze promieniowania emitowanego przez wzbudzone atomy (Siepak J., 1992).

## 8.5. Badania wody

Woda przewieziona do laboratorium, była niezwłocznie poddana badaniom w celu poznania stopnia czystości i poziomu eutrofizacji jeziora. Oznaczono wartość BZT<sub>5</sub>, ChZT-Cr, ChZT-Mn (utlenialność), azot azotanowy(V) i azot azotanowy(III), ortofosforany i pH.

Oznaczenie BZT<sub>5</sub> polega na określeniu ilości tlenu potrzebnego do utlenienia substancji organicznych zawartych w badanej wodzie w ciągu pięciu dni inkubacji.

Oznaczenie ChZT metodą dwuchromianową polega na określeniu liczby miligramów dwuchromianu potasu w przeliczeniu na O<sub>2</sub> zużytego na utlenienie związków organicznych i niektórych związków nieorganicznych obecnych w analizowanej wodzie. Utlenianie przeprowadza się w środowisku kwasu siarkowego w obecności siarczanu srebra(II) jako katalizatora.

Oznaczenie ChZT metodą nadmanganianową (utlenialności) polega na określeniu liczby mg nadmanganianu potasowego w przeliczeniu na O<sub>2</sub>, zużytego w temperaturze wrzącej łaźni wodnej na utlenienie związków organicznych i niektórych łatwo utleniających się związków nieorganicznych obecnych w analizowanej wodzie.

Metoda oznaczenia azotanów oparta jest na reakcji azotanów z salicylanem sodowym w środowisku stężonego kwasu siarkowego. W reakcji tej powstaje kwas nitrosalicylowy, który po zalkalizowaniu przechodzi w formę zjonizowaną o intensywnym żółtym zabarwieniu.

Oznaczenie azotanów(III) polega na reakcji tych związków z kwasem sulfanilowym w środowisku o pH od 2 do 2.5, w wyniku której powstają związki azoniowe dające z  $\alpha$ -naftyloaminą różowo-fioletowy barwnik dwuazowy.

Oznaczenie ortofosforanów polega na reakcji tych związków z molibdenianem amonu tworząc żółty kwas fosfomolibdenowy, który redukuje się pod wpływem chlorku cyny(II) do błękitu fosfomolibdenowego. Intensywność niebieskiego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości ortofosforanów i określa się ją spektrofotometrycznie.

Po przesączeniu wody przez sączonek poddano ją analizom na zawartość składników mineralnych, w tym metali ciężkich, przy pomocy atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA).

#### **8.5.1. Oznaczenie wartości BZT<sub>5</sub> - biochemicznego zapotrzebowania na tlen metodą rozcieńczeń (PN-74/C-04578/07)**

##### Wykonanie oznaczenia:

Do czterech kolb miarowych o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odmierzone szklaną pipetą po 12,5 cm<sup>3</sup> analizowanej wody z czterech punktów jeziora, zaś do piątej kolby miarowej odmierzone wodę destylowaną w celu wykonania próby kontrolnej. Kolby uzupełniono wodą natlenowaną i wymieszano ruchem kolistym, następnie rozlano do szklanych buteleczek ze szlifem, o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Zawartość jednej kolby miarowej rozlano do dwóch buteleczek. Jeden zestaw umieszczono w termostacie w temperaturze 20°C na okres 5 dni. Do pozostawionych buteleczek dodano po 2 cm<sup>3</sup> KJ i 2 cm<sup>3</sup> MnSO<sub>4</sub> wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię wody. Buteleczki zamknięto szczelnie korkami, przykryto ciemnym materiałem i odstawiono na 15 minut. Po upływie tego czasu dodano do każdej buteleczki po 2 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w celu rozpuszczenia osadu wodorotlenku manganu(II) i całość dokładnie wymieszano. Następnie do kolb płaskodennych o pojemności 300 cm<sup>3</sup> przelano po 100 cm<sup>3</sup> badanego roztworu za pomocą cylindra miarowego. Zawartość kolby miareczkowano Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do uzyskania jasno-słomkowego zabarwienia, a po dodaniu niewielkiej ilości skrobi, miareczkowano roztwór do odbarwienia.

W celu otrzymania wody natlenowanej dodano, na każdy litr wody, po 1 cm<sup>3</sup> wodnych roztworów MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> oraz buforu fosforanowego, a następnie

zawartość naczynia napowietrzano w temperaturze 20°C, do osiągnięcia nasycenia 9,17 mgO<sub>2</sub>/ dm<sup>3</sup>.

Aby określić miano Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kolbie stożkowej o pojemności 300 cm<sup>3</sup> rozpuszczono w kilku cm<sup>3</sup> świeżo destylowanej wodzie 2 g KJ, dodano 10 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:9) i 20 cm<sup>3</sup> 0,025 mol/dm<sup>3</sup> wodnego roztworu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Kolbę odstawiono w ciemnym miejscu na 5 minut. Po upływie tego czasu dodano do kolby 200 cm<sup>3</sup> podwójnie destylowanej wody, wymieszano i miareczkowano Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do uzyskania jasno-słomkowego zabarwienia, a po dodaniu niewielkiej ilości skrobi, miareczkowano roztwór do odbarwienia (PN-72/C-04545/02).

Obliczenie wyników:

$$BZT_5 = (V_2 - V_1) - (V_4 - V_3) \times R \text{ (mgO}_2\text{/ dm}^3\text{)}$$

gdzie:

V<sub>1</sub>- objętość 0,0125 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zużytego do zmiareczkowania badanej próbki wody po inkubacji (cm<sup>3</sup>),

V<sub>2</sub>- objętość 0,0125 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zużytego do zmiareczkowania badanej próbki wody przed inkubacją (cm<sup>3</sup>),

V<sub>3</sub>- objętość 0,0125 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zużytego do zmiareczkowania próby kontrolnej po inkubacji (cm<sup>3</sup>),

V<sub>4</sub>- objętość 0,0125 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zużytego do zmiareczkowania próby kontrolnej przed inkubacją (cm<sup>3</sup>),

R- współczynnik do oznaczeń BZT<sub>5</sub> uzależniony od wartości ChZT.

**8.5.2. Oznaczenie wartości ChZT-Cr** - chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową (PN-74/C-04578/03)

Wykonanie oznaczenia:

Do czterech kolb okrągłodennych lub płaskodennych ze szlifem o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odmierzone szklaną pipetą po 10 cm<sup>3</sup> wody pobranej w czterech różnych punktów jeziora, a do piątej kolby odmierzone 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej w celu wykonania próby kontrolnej. Następnie dodano do wszystkich kolb po szczypcie AgSO<sub>4</sub> i HgSO<sub>4</sub>, 10 cm<sup>3</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 30 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz po dwie perełki szklane. Zawartość kolb ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez czas 35 minut. Po ostudzeniu przelano przez chłodnicę po 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, dodano po dwie krople siarczanu ferroiny i miareczkowano solą Mohra do zmiany zabarwienia z zielono-niebieskiego do czerwono-brunatnego.

W celu oznaczenia miana soli Mohra, do kolby stożkowej o objętości 300 cm<sup>3</sup>, odmierzone 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, dodano 30 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po oziębieniu dodano 10 cm<sup>3</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 2 krople siarczanu ferroiny i miareczkowano solą Mohra do zmiany zabarwienia.

Obliczenie wyników:

$$\text{ChZT} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 8 \times 1000}{V} \quad (\text{mg O}_2 / \text{dm}^3)$$

gdzie:

V<sub>1</sub>- objętość soli Mohra zużyta do miareczkowania badanej próbki (cm<sup>3</sup>),

V<sub>2</sub>- objętość soli Mohra zużyta do miareczkowania próby kontrolnej (cm<sup>3</sup>),

V- objętość próby wody użytej do oznaczania (cm<sup>3</sup>),

N- normalność soli Mohra,

8- współczynnik przeliczeniowy wyniku na O<sub>2</sub>.

$$N = \frac{10 \times 0,05}{V}$$

gdzie:

10- objętość 0,05N wodnego roztworu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pobrana do miareczkowania (cm<sup>3</sup>),

0,05- normalność wodnego roztworu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,

V- objętość soli Mohra zużyta do miareczkowania 10 cm<sup>3</sup> 0,05N wodnego roztworu K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (cm<sup>3</sup>) .

**8.5.3. Oznaczenie wartości ChZT-Mn (utlenialność) - chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą nadmanganianową (PN-72/C-04578/02)**

Wykonanie oznaczenia:

Do czterech kolb stożkowych o pojemności 300 cm<sup>3</sup> odmierzone od 5 do 25 cm<sup>3</sup> badanej wody pobranej z czterech punktów jeziora i uzupełniono wodą destylowaną do 100 cm<sup>3</sup>. Do piątej kolby odmierzone 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie do każdej kolby dodano po 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) i po 10 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>. Po wymieszaniu, kolby umieszczono we wrzącej łaźni wodnej i ogrzewano przez 30 minut. Po wyjęciu kolb z łaźni, niezwłocznie dodano po 10 cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, w celu odbarwienia mieszaniny. Gorący roztwór miareczkowano KMnO<sub>4</sub> do pojawienia się słabo różowego zabarwienia, utrzymującego się przez czas 1-2 minut.

#### Obliczenie wyników:

$$\text{utlenialność} = \frac{0,1 \times (V_1 - V_2) \times 1000}{V_3} \text{ (mgO}_2\text{/ dm}^3\text{)}$$

gdzie:

V<sub>1</sub>- objętość KMnO<sub>4</sub> zużyta do zmiareczkowania badanej próbki wody (cm<sup>3</sup>),

V<sub>2</sub>- objętość KMnO<sub>4</sub> zużyta do zmiareczkowania objętości wody destylowanej, jaką dodano do badanej próbki (cm<sup>3</sup>),

V<sub>3</sub>- objętość próbki wody użytej do analizy (cm<sup>3</sup>),

0,1- współczynnik przeliczeniowy.

#### **8.5.4. Oznaczenie azotu azotowego(V) metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym (PN-82/C-04576/08)**

##### Wykonanie oznaczenia:

Do czterech porcelanowych parowniczek odmierzono po 100 cm<sup>3</sup> badanej wody pobranej z czterech punktów jeziora, lub odpowiednio mniejszą objętość (przy stężeniu powyżej 3 mg azotu azotowego(V)/dm<sup>3</sup>). Dodano po 2-3 krople NaOH i po 1 cm<sup>3</sup> salicylanu sodu. Następnie parowniczki umieszczono na wrzącej łaźni wodnej. Po odparowaniu roztworów do sucha dodano po 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozprowadzając go po ściankach parowniczek. Po upływie 10 minut dodano po 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i po 7 cm<sup>3</sup> alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego. Roztwory przeniesiono ilościowo do cylindrów Nesslera o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, uzupełniono wodą destylowaną. Dla tak przygotowanych roztworów zmierzono absorbancję przy długości fali 410 nm. Zawartość azotanów(V) odczytano z krzywej wzorcowej.

W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej, do dziesięciu cylindrów Nesslera o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, odmierzono po 0.0, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 i 5.0 cm<sup>3</sup> roboczego roztworu wzorcowego azotanu potasu, następnie dodano po 7 cm<sup>3</sup> alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego i uzupełniono wodą destylowaną. Wykonano pomiary absorbancji przy długości fali 410 nm, jako odnośnik zastosowano pierwszy przygotowany wzorzec.

##### Obliczenie wyników:

$$X = \frac{a \times 1000}{V} \text{ (mg N}_{\text{NO}_3}\text{/dm}^3\text{)}$$

gdzie:

a- ilość azotu azotowy(V) w próbce odczytana z krzywej wzorcowej (mg),

V- objętość próbki wody użytej do oznaczenia (cm<sup>3</sup>).



#### **8.5.5. Oznaczenie azotu azotowego(III) metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i $\alpha$ -naftyloaminą (PN-73/C-04576/06)**

##### Wykonanie oznaczenia:

Do czterech cylindrów Nesslera o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzone 100 cm<sup>3</sup> badanej wody pobranej z czterech punktów jeziora, lub odpowiednio mniejszą ilość uzupełnioną do 100 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną. Następnie dodano 1 cm<sup>3</sup> kwasu sulfanilowego, wymieszano i odstawiono na 5 minut, po czym dodano 1 cm<sup>3</sup>  $\alpha$ - naftyloaminy i 1 cm<sup>3</sup> buforu octanowego. Roztwór wymieszano i odstawiono na 10 minut. Dla tak przygotowanych roztworów zmierzono absorbancję przy długości fali 520 nm. Zawartość azotanów(III) odczytano z krzywej wzorcowej.

W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej, do dwunastu cylindrów Nesslera o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, odmierzone po 0.0, 1.0, 1.4, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 i 30.0 cm<sup>3</sup> roboczego roztworu wzorcowego azotanu potasu, dodano 1 cm<sup>3</sup> kwasu sulfanilowego, wymieszano i odstawiono na 5 minut, następnie dodano po 1 cm<sup>3</sup>  $\alpha$ - naftyloaminy i po 1 cm<sup>3</sup> buforu octanowego. Po upływie 30 minut wykonano pomiary absorbancji przy długości fali 520 nm, jako odnośnik zastosowano pierwszy przygotowany wzorzec.

##### Obliczenie wyników:

$$X = \frac{a \times 1000}{V} \text{ (mg NO}_2\text{/ dm}^3\text{)}$$

gdzie:

a- ilość azotu azotowy(III) w próbce odczytana z krzywej wzorcowej (mg),

V- objętość próbki wody użytej do oznaczenia (cm<sup>3</sup>).

#### **8.5.6. Oznaczenie ortofosforanów metodą kolorymetryczną przy użyciu molibdenianu amonu i chlorku cyny (PN-73/C-04537/02)**

##### Wykonanie oznaczenia:

Do czterech cylindrów Nesslera o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierzone 100 cm<sup>3</sup> badanej wody pobranej z czterech punktów jeziora, lub odpowiednio mniejszą ilość uzupełnioną do 100 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną. Następnie dodano po kropli fenyloftaleiny i jeżeli wystąpiło trwałe różowe zabarwienie, dodano kroplami mieszaniny H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HNO<sub>3</sub> do momentu zaniku różowego zabarwienia. Następnie dodano po 2 cm<sup>3</sup> molibdenianu amonowego i 0,2 cm<sup>3</sup> chlorku cyny(II). Po 10 minutach, lecz przed upływem 15 minut wykonano pomiary absorbancji przy długości fali 690 nm. Zawartość ortofosforanów w przeliczeniu na PO<sub>4</sub> odczytano z krzywej wzorcowej.

W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej, do dziesięciu kolb miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, odmierzone po 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 15.0, i 20.0 cm<sup>3</sup> roboczego roztworu wzorcowego KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i dopełniono wodą destylowaną. Do każdej kolby dodano 2 cm<sup>3</sup> molibdenianu amonowego, 0,2 cm<sup>3</sup> chlorku cyny(II) i wymieszano. Po 10 minutach, lecz przed upływem 15 minut wykonano pomiary absorbancji przy długości fali 690 nm, jako odnośnik zastosowano pierwszy przygotowany wzorzec.

Obliczenie wyników:

$$X = \frac{a \times 1000}{V} \text{ (mg PO}_4\text{/ dm}^3\text{)}$$

gdzie:

a- ilość ortofosforanów w przeliczeniu na PO<sub>4</sub> w próbce odczytana z krzywej wzorcowej (mg),

V- objętość próbki wody użytej do oznaczenia (cm<sup>3</sup>).

## 8.6. Badania osadu dennego

Próbki osadu dennego po wysuszeniu w temperaturze pokojowej i zmineralizowaniu poddano analizie na zawartość składników mineralnych, w tym metali ciężkich, przy pomocy atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA).

## 9. Analiza wyników

### 9.1. Analiza ryb

#### 9.1.1. Oznaczenie wieku ryb oraz analiza statystyczna składników mineralnych oznaczonych w różnych narządach

Wiek ryb oznaczono na podstawie sporządzonych preparatów łuskowych przy pomocy binokularu. Stwierdzono nierówną liczebność ryb w obrębie poszczególnych grup wiekowych (tab. 9.1.).

W celu analizy zawartości składników mineralnych w narządach różnych gatunków ryb zastosowano dwuczynnikową analizę wariancji. Wyniki przedstawiono w tab. 9.9-9.17., a ich ilustracją są rys. 9.1.-9.9. Obliczenia statystyczne oraz obliczenia matematyczne wykonano przy pomocy programu Statistica 5.0 oraz Microsoft Excel 2003.

##### 1. zmienne grupujące - (2):

- a) gatunek (4) płoć, krąp, leszcz i okoń
- b) tkanka (3) mięsień, skrzela i wątroba

##### 2. zmienne zależne (9) - pierwiastki: Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn i Ni.

Spełnienie założeń ANOVA, transformacja danych:

- surowe dane nie spełniły założenia o normalności rozkładu; test Shapiro-Wilka i analiza normalnych wykresów prawdopodobieństwa wykazała brak rozkładu normalnego dla większości zmiennych, ponadto dla większości zmiennych charakteryzowała się istotnym statystycznie brakiem jednorodności wariancji w porównywanych grupach (test Levene'a),
- poza tym występowała korelacja między wartościami średnimi a wariancją (im średnia większa, tym wariancja również większa),
- w celu osiągnięcia rozkładu normalnego przeprowadzono transformację danych – przekształcenie logarytmiczne ( $\log_{10}$ ); rozkład normalny posiadało większość zmiennych, w kilku przypadkach zaobserwowano niewielkie odchylenia, ale ze względu na liczebność próby  $n > 10$ , zgodnie z centralnym twierdzeniem granicznym, uznano go za normalny,
- rozkład danych surowych był prawoskośny, a transformacja logarytmiczna spowodowała rozciągnięcie dolnej skali danych i ścieśnienie górnej skali wyników dzięki czemu uzyskano rozkład symetryczny,

- transformacja logarytmiczna ( $\log_{10}$ ) pozwoliła na osiągnięcie jednorodności wariancji,
- ze względu na nierówną liczebność porównywanych grup jako test porównań wielokrotnych zastosowano test Tuckeya (tab. 9.9a-9.17a),
- średnie zawartości składników mineralnych w różnych tkankach i gatunkach (wartości zlogarytmowane) z uwzględnioną istotnością różnic przedstawiono w tab. 9.2.

Zanalizowano zależność stężenia badanych metali we wszystkich narządach (mięsień, skrzela i wątroba) od długości ciała ryb w skali logarytmicznej (rys. 9.16-9.24.):

- zaobserwowano duży rozrzut wyników względem prostej regresji, co świadczyło o niejednorodności zbioru wyników w obrębie wszystkich narządów, graficznym obrazem takiej sytuacji były odrębne „chmury” wyników na wykresie rozrzutu,
- rozseparowano grupy i policzono współczynniki korelacji oddzielnie dla każdego narządu (korelowano wszystkie wyniki po podziale na kategorie narząd), zależności stężenia badanych składników mineralnych w poszczególnych narządach od długości ciała ryb przedstawiono na rys. 9.25.-9.33.

Obliczono współczynniki korelacji między zmiennymi (stopień wzajemnej proporcjonalności wartości dwóch zmiennych). Siłę korelacji określono za pomocą współczynnika korelacji liniowej Pearsona. Wyniki tej analizy przedstawia tab. 9.3., a jej graficzną ilustracją są przykładowe rys. 9.10.-9.15.

Obliczono współczynnik bioakumulacji metalu (k), będący krotnością poziomu pierwiastka w narządzie, przy przyjęciu korespondującej wartości w wodzie za 1 (Strutyński J., 1995). Obliczenia wykonano dla tkanki mięśniowej i dla metali z wyjątkiem tych, które nie były oznaczane w wodzie (Ni, Pb, Cd i Co) (tab. 9.4.). W celu porównania wartości obliczonych współczynników kumulacji z danymi literaturowymi obliczonymi dla mokrej masy tkanki, wartości średnie metali oznaczone w mięśniu ryb z jeziora Żnińskiego Dużego przeliczono szacunkowo na kg świeżego produktu, przyjmując, że zawartość wody w tym narządzie wynosi 80% (Kostecki M., 2000).

W celu odniesienia się do norm dotyczących dopuszczalnego stężenia metali ciężkich (tj.: Pb i Cd) w mięsie ryb (w przeliczeniu na kg świeżego produktu), średnie stężenia tych dwóch metali oznaczone w mięśniu ryb z jeziora Żnińskiego Dużego (w mg/kg suchej masy) przeliczono szacunkowo na kg świeżego produktu.

Dla większości badanych pierwiastków występowały statystycznie istotne różnice pomiędzy narządami i to analogicznie dla wszystkich gatunków ryb. Natomiast w ramach jednego narządu na ogół nie było statystycznie istotnych różnic pomiędzy gatunkami (z nielicznymi wyjątkami) (tab. 9.2.). Pierwiastki gromadziły się głównie w skrzelach i wątrobie, a w najmniejszych ilościach występowały w mięśniu.

| Pierwiastek            | Narząd, w którym pierwiastek występował w największych ilościach |
|------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Na, Ca, Mg, Mn         | skrzela                                                          |
| Cu, Fe, Zn (wyj. płoć) | wątroba                                                          |
| K                      | mięsień                                                          |
| Ni                     | brak jednoznacznych zależności                                   |

Wyniki analizy wariancji dla zawartości poszczególnych składników mineralnych w różnych narządach badanych gatunków ryb wykazały:

- dla **Na** i **K** różnice w zawartości pierwiastków występowały tylko ze względu na rodzaj narządu, gatunek ryby był bez znaczenia,
- zawartość **Ca** w mięśniu okonia różniła się od zawartości tego pierwiastka w mięśniu pozostałych analizowanych ryb, nie zaobserwowano różnic w ramach skrzeli i wątroby w zależności od gatunku; skrzela charakteryzowały się zdecydowanie większą zawartością wapnia w porównaniu z pozostałymi narządami; różnice w zawartości Ca pomiędzy mięśniami i wątrobą były statystycznie nieistotne,
- zawartość **Mg** w skrzelach okonia różniła się od zawartości tego pierwiastka w skrzelach pozostałych ryb, skrzela charakteryzowały się zdecydowanie większą zawartością magnezu w porównaniu do pozostałych narządów; różnice w zawartości Mg pomiędzy mięśniami i wątrobą były statystycznie istotne (z wyjątkiem krapia),
- różnice istotne statystycznie występowały pomiędzy zawartością **Cu** w wątrobie a ilością tego pierwiastka w mięśniu i skrzelach, zaobserwowano brak istotnych statystycznie różnic pomiędzy gatunkami w zawartości Cu w skrzelach i mięśniu, w obrębie wątroby wystąpiły nieliczne różnice między gatunkami,
- zawartość **Zn** u płoci (bez względu na rodzaj tkanki) jest statystycznie istotnie wyższa od zawartości tego pierwiastka w analogicznych narządach pozostałych analizowanych gatunków ryb,
- dla **Fe** różnice statystycznie istotne występowały tylko pomiędzy narządami, gatunek ryby nie miał znaczenia,

- statystycznie istotne różnice dla zawartości **Mn** w mięśniach występowały pomiędzy płocią i krapiem a okoniem i leszczem, w obrębie skrzeli i wątroby nie zaobserwowano różnic gatunkowych.

Analiza zawartości poszczególnych składników mineralnych we wszystkich narządach ryb (mięsień, skrzela i wątroba) w zależności od długości ciała zwierzęcia wykazała:

- ujemną korelację, czyli spadek zawartości składnika mineralnego wraz ze wzrostem długości ciała ryby dla: **K, Mg, Zn, Fe, Mn i Ni**,
- dodatnią korelację, czyli wzrost zawartości składnika mineralnego wraz ze wzrostem długości ciała ryby dla: **Na i Ca**,
- brak zależności pomiędzy zawartością składnika mineralnego we wszystkich analizowanych tkankach a długością ciała ryby dla **Cu**.

Analiza zależności stężenia składnika mineralnego w poszczególnych narządach od długości ciała ryb wykazała:

- dla wątroby ujemną korelację dla wszystkich analizowanych pierwiastków z wyjątkiem **Na i K**, dla **Cu** brak korelacji,
- dla mięśnia dodatnią korelację dla **K, Ca, Cu, Fe i Ni**, a ujemną dla pozostałych analizowanych pierwiastków,
- dla skrzeli ujemną korelację dla **K, Ca, Cu, Zn i Ni**, brak korelacji dla **Fe** i dodatnią korelację dla pozostałych analizowanych składników mineralnych.

Na podstawie analizy intensywności kumulacji wybranych metali w mięśniach ryb z jeziora Żnińskiego Dużego mierzona współczynnikiem kumulacji, stwierdzono, że pierwiastki te u poszczególnych gatunków ryb wykazują tendencję kumulowania się z następującą siłą:

| Gatunek ryb | Intensywność kumulacji metali w mięśniach |
|-------------|-------------------------------------------|
| leszcz      | $K > Zn > Fe > Mn > Cu > Na > Mg > Ca$    |
| krap        | $K > Zn > Fe > Mn > Cu > Mg > Na > Ca$    |
| płoc        | $Zn > K > Fe > Mn > Cu > Na > Mg > Ca$    |
| okoi        | $K > Zn > Fe > Cu > Mn > Na > Mg > Ca$    |

9.1.2. Analiza metali ciężkich (Pb, Cd, Co) oznaczonych w narządach ryb

Wyniki zawartości ołowiu, kadmu i kobaltu w narządach ryb zostały zanalizowane oddzielnie z uwagi na fakt, że w celu oznaczenia stężenia tych pierwiastków zastosowano inny sposób mineralizacji (w piecu muflowym). W związku z tym należało odważyć po 2 g tkanki do analizy. Z racji tego, że ilość materiału biologicznego pochodzącego od jednej ryby była niewystarczająca, łączono tkanki pochodzące od osobników zbliżonych wiekowo. Wyniki analizy średnich zawartości metali ciężkich w różnych tkankach badanych ryb przedstawiono na rys. 9.34.-9.36. Na podstawie dokonanych analiz zawartości metali ciężkich w różnych narządach analizowanych ryb stwierdzono:

- najwyższe stężenia **Pb** (mg/kg) oznaczono w **skrzelach** u leszczy, krapki i okoni, w przypadku płoci w wątrobie,
- najwyższe stężenia **Cd** (mg/kg) oznaczono w **wątrobie** leszczy, płoci i okoni, u krapia zaś w mięśniu,
- najwyższe stężenia **Co** oznaczono w **skrzelach** u wszystkich badanych ryb,

Porównując średnie zawartości Pb i Cd (po przeliczeniu na kg świeżego produktu) w tkance mięśniowej ryb z jeziora Żnińskiego Dużego z dopuszczalnym stężeniem tych metali ciężkich w rybach zawartym w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 13 stycznia 2003 roku (Dz. U., nr 37, poz. 326) stwierdzono, że średnie stężenia oznaczone dla wszystkich gatunków ryb poddanych analizie nie przekraczały wartości normatywnych.

| Metal | Wartość obliczona*<br>(mg/kg świeżego produktu) | Wartość dopuszczalna<br>(mg/kg świeżego produktu) |
|-------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Pb    | 0.057                                           | 0.20                                              |
| Cd    | 0.019                                           | 0.05                                              |

\* średnie stężenie metalu dla wszystkich gatunków ryb

## 9.2. Analiza wody

### 9.2.1. Analiza wody pod względem zawartości składników mineralnych

W pobranych próbkach wody Jeziora Żnińskiego Dużego oznaczono stężenie sodu, potasu, wapnia, magnezu, cynku, miedzi, żelaza i manganu i otrzymano następujące wyniki:

- najniższą zawartość **sodu, potasu, wapnia i magnezu** oznaczono przy oczyszczalni 15 stycznia 2003 roku, zaś najwyższą zawartość tych pierwiastków zanotowano na odpływie 24 lutego 2003 roku,

| Składnik mineralny | Najniższa wartość (mg/dm <sup>3</sup> ) | Najwyższa wartość (mg/dm <sup>3</sup> ) | Wartość średnia* (mg/dm <sup>3</sup> ) |
|--------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| Na                 | 1.91                                    | 91.21                                   | 45.09                                  |
| K                  | 0.52                                    | 20.20                                   | 10.75                                  |
| Ca                 | 1.22                                    | 125.10                                  | 65.43                                  |
| Mg                 | 0.10                                    | 54.83                                   | 25.68                                  |

\* wartości średnie ze wszystkich analizowanych próbek wody

- najwyższe wartości **cynku** zanotowano w miesiącach zimowych: styczeń, luty i marzec 2003 roku, nie zaobserwowano wyraźnych różnic pomiędzy zawartościami pierwiastka w próbkach pobieranych z różnych punktów zbiornika,
- najwyższą wartość **miedzi** zanotowano 20 listopada 2002 roku na dopływie do jeziora (0.124 mg Cu/dm<sup>3</sup>), podobnie jak dla cynku, wysokie ilości miedzi zaobserwowano w miesiącach zimowych - luty, marzec oraz wczesną wiosną - 16 maj 2003 roku,
- zanotowano niskie wartości **żelaza** w okresie jesienno - zimowym (październik 2002- styczeń 2003 roku), podobnie jak w przypadku Na, K, Ca i Mg, najwyższą wartość Fe oznaczono w próbce wody pobranej na odpływie z jeziora 24 lutego 2003 roku,
- zaobserwowano niewielkie zmiany zawartości **manganu** w próbkach pobranej wody na przestrzeni roku.

Średnie zawartości wybranych składników mineralnych w pobranych próbkach wody przedstawiono w tab. 9.5. Zmiany stężenia składników mineralnych w próbkach wody pobranych z czterech punktów zbiornika przedstawiono na wykres. 9.1.-9.8.



### 9.2.2. Analiza wody pod względem wartości wskaźników tlenowych i biogennych

W celu oznaczenia poziomu zanieczyszczeń wód jeziora Żnińskiego Dużego dokonano oznaczeń BZT<sub>5</sub>, ChZT-Cr i ChZT-Mn (utlenialność), azotanów(V), azotanów(III) i ortofosforanów. Dodatkowo zmierzono wartość pH w pobranych próbach wody.

Na podstawie przeprowadzonych analiz otrzymano następujące wyniki:

- zaobserwowano wzrost w wartościach **BZT<sub>5</sub>** w maju, czerwcu i sierpniu 2003 roku; najwyższą wartość BZT<sub>5</sub> (68 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) zanotowano przy oczyszczalni 24 września 2003 roku,
- wyraźnie wysokie wartości **ChZT-Cr** oznaczono w miesiącach: luty, marzec i maj,
- nie zaobserwowano zmian wartości **ChZT-Mn** w analizowanym okresie,
- najwyższą wartość **azotanów(V)** oznaczono na dopływie do zbiornika 20 listopada 2002 roku,
- podwyższone wartości **azotanów(III)** były w sierpniu i we wrześniu 2003 roku na wszystkich punktach poboru próbek,
- podwyższone wartości **ortofosforanów** oznaczono przy oczyszczalni i na odpływie z jeziora 20 listopada 2002 roku i były to odpowiednio wartości 2.883 i 2.484 (mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>),
- nie zaobserwowano wyraźnych zmian wartości **pH** badanych próbek wody i wartość ta mieściła się w zakresie wartości pH nieszkodliwych dla ryb.

Średnie zawartości wskaźników jakości wody w pobranych próbach wody jeziora zawarto w tab. 9.6. Zmiany poziomu tych wskaźników w różnych terminach i w różnych punktach jeziora przedstawiono na wykres. 9.9-9.15.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano oceny aktualnego stanu czystości jeziora oraz porównania ze stanem czystości zbiornika oznaczonym na podstawie wcześniejszych badań. Porównanie wartości wybranych wskaźników czystości wody jeziora Żnińskiego Dużego z lat 2002 - 2003 i wyników uzyskanych w latach wcześniejszych zestawiono w tab. 9.8.

Pierwsze badania jeziora Żnińskiego Dużego zostały wykonane w 1971 roku przez zakład Technologii Wód i Ścieków Instytutu Chemii UMK, zaś w latach 1976-79 prace na jeziorze prowadził Instytut Kształtowania Środowiska. Standardowe badania jeziora prowadzono w latach 1979, 1987 i 1997. W 1979 roku jezioro charakteryzował bardzo zły stan sanitarny,

który mieścił się w III klasie czystości (zgodnie z ówczesną klasyfikacją wód powierzchniowych). Ponadto w okresie zlodzenia notowano deficyty tlenowe powodujące śnięcie ryb. W rejonie dopływu ścieków cukrowniczych wody jeziora były skażone termicznie, pozbawione tlenu oraz obciążone dużymi ilościami materii organicznej i biogenami, a odczyn wody był lekko kwaśny. Gospodarka ściekowa w zlewni jeziora przeszła zasadnicze zmiany w ostatnich latach. Odcięcie zrzutów ścieków cukrowniczych oraz przełączenie kanalizacji miejskiej na oczyszczalnię wyposażoną w chemiczne strącanie fosforu, spełnia postulaty ochronne. Ponieważ wieloletnie badania jeziora wskazują na jego poziom ustabilizowany na etapie daleko posuniętej eutrofizacji, nie można spodziewać się szybkich, generalnych zmian stanu czystości zbiornika (Goszczyński J., Jutrowska E., 1998).

Analiza wody jeziora Żnińskiego Dużego prowadzona w latach 2002-2003 pod względem wartości wskaźników biogenych i tlenowych według systemu jakości jezior opartego na trzystopniowej klasyfikacji, wskazuje na to, że zbiornik ten posiada wody pozaklasowe.

### 9.3. Analiza składników mineralnych oznaczonych w osadzie dennym

Analiza chemiczna osadów dennych stanowi cenne źródło wiadomości o wcześniejszym i aktualnym stanie jakości środowiska wodnego. Zjawisko sedymentacji powodujące zwiększenie się zawartości metali ciężkich w osadach dennych odgrywa bardzo ważną rolę w procesie samooczyszczania się wód (Ryborz-Masłowska S. i in., 2000). Jeśli zaistnieją sprzyjające warunki, to metale ciężkie nagromadzone w osadach dennych mogą stanowić źródło wtórnego zanieczyszczenia wód.

Próbki osadu dennego z jeziora Żnińskiego Dużego pobranego z czterech punktów zbiornika zanalizowano pod względem zawartości składników mineralnych i porównano wyniki z listopada 2002 roku z wynikami uzyskanymi rok później (tab. 9.7.):

- na dopływie oznaczono wzrost stężenia: **Na**, **Cu**, **Zn** i **Fe**, na pozostałych stanowiskach stężenie tych pierwiastków było niższe,
- przy oczyszczalni oznaczono wzrost stężenia: **Na**, **K** i **Ca**, zaś spadek stężenia na pozostałych stanowiskach w roku 2003,
- stężenie **Cr** wzrosło na wszystkich stanowiskach, z których pobierano próbki,
- stężenie **Mn** wzrosło przy cukrowni i na dopływie, na pozostałych stanowiskach stężenie tego pierwiastka było niższe niż w roku 2002,

Zmiany stężenia składników mineralnych w próbkach osadu dennego pobranego w dwóch terminach przedstawiono na rys. 9.37.-9.45.

## 10. Dyskusja wyników

W procesie biokumulacji metali ciężkich i składników mineralnych istotne znaczenie mają ich dostępność i toksyczność oraz forma, w jakiej występują w środowisku. Alkaliczny odczyn środowiska sprzyja wytrącaniu się metali ciężkich, a tym samym zmniejszaniu ich biodostępności. Na poziom metali ciężkich występujących narządach wewnętrznych ryb mają wpływ czynniki biologiczne: masa i wiek ryby, sposób odżywiania się i sprawność mechanizmów usuwających trujące metabolity (Hłyńczak A.J. i in., 1998a).

Badania tkanek ryb z Jeziora Żnińskiego Dużego wykazały, że najwyższe stężenie Na, Ca, Mg, Mn, Pb i Co występowało w skrzelach, Cu, Fe, Zn i Cd w wątrobie, zaś K w mięśni. Dla Ni obserwowano dużą zmienność wyników pomiędzy tkankami i brak jednoznacznych zależności. Badania mięśni i wątroby ryb płoci, karpia, szczupaka, okonia i lina pochodzących ze zbiornika Dzierżno Duże (Górnośląski Okręg Przemysłowy - GOP) dowiodły, że u tych zwierząt wykształcił się mechanizm wydalania metali ciężkich z mięśni i kumulowania ich w wątrobie, narządzie pełniącym w organizmie rolę filtra (Kostecki M., 2000). Badania dotyczące analiz tkanek pstrąga źródłanego i potokowego również wykazały najwyższe ilości metali ciężkich w wątrobie niż w mięśni, zwłaszcza dla Zn (162.8 mg/kg s.m. u pstrąga źródłanego i 123.9 mg/kg s.m. u pstrąga potokowego) i Cu (69.3 mg/kg s.m. u pstrąga źródłanego i 138.0 mg/kg s.m. u pstrąga potokowego) (Paluszkiewicz-Mach Z., 1997). Zdolność gromadzenia się składników mineralnych w najmniejszym stopniu w tkance mięśniowej potwierdziły badania karpia pochodzących ze stawów Dolnego Śląska (Dobicki W. i in., 1990). Analizy stężenia Pb, Zn i Cu w tkankach ryb ze stawów rybnych w byłym województwie bielsko-bialskim potwierdziły, że zgodnie z detoksykacyjną funkcją wątroby akumulacja metali ciężkich w tym narządzie jest wyższa niż w tkance mięśniowej (Łysak A. i in., 1990).

Analizy tkanek ryb z Jeziora Żnińskiego Dużego wykazały, że najwyższe ilości **cynku** występowały w wątrobie (107.4-254 mg/kg s.m.), zaś najmniejsze ilości tego pierwiastka kumulowały się w mięśni (1.5-18 mg/kg s.m.). Zależność tę obserwowano u wszystkich badanych ryb z wyjątkiem płoci, u której Zn gromadził się w największych ilościach w skrzelach (978.2 mg/kg s.m.). Poziom cynku w mięśni leszcza z Zalewu Szczecińskiego wahał się w granicach od 3.768 do 7.330 mg/kg (m.m.), w wątrobie ilości tego pierwiastka były większe i mieściły się w granicach od 4.851 do 26.850 mg/kg m.m. (Hłyńczak A.J. i in., 1998a). Podobne zależności uzyskano na podstawie analiz narządów karpia ze stawów

Dolnego Śląska. Najmniejsze ilości Zn stwierdzono w mięśniu (4.6-9.1 mg/kg m.m.), większe w wątrobie (58.9-76.8 mg/kg m.m.), a największe w skrzelach (84.7-148.8 mg/kg m.m.) (Dobicki W. i in., 1990). Zn należy do pierwiastków śladowych niezbędnych dla organizmu i łatwo ulega chelatowaniu ze związkami organicznymi, pomimo to stwierdza się duże wahania zawartości tego pierwiastka w tkankach różnych gatunków ryb pochodzących ze środowiska zblizonego. Wynika to prawdopodobnie z większej lub mniejszej selektywności pobierania pierwiastka, z różnego stopnia regulacji jego stężenia w tkankach, sposobu odżywiania ryb i zajmowanego poziomu troficznego. Bardziej intensywnej kumulacji sprzyja na ogół odżywianie przez filtrację lub żerowanie na detrytusie i w osadach. Stężenie cynku w mięśniach płoci ze zbiornika Dzierżno Duże (GOP) zmieniało się w granicach od 32.5 do 121.2 mg/kg s.m. Ponadto bardzo wyraźna była tendencja wzrostu poziomu cynku w tkance mięśniowej płoci wraz ze zwiększaniem się masy ciała (Kostecki M., 2000). Odmienne wyniki uzyskano na podstawie analiz tkanki mięśniowej ryb z Jeziora Łańskiego (Pojezierze Olsztyńskie). W przypadku płoci i okoni w obrębie tego samego gatunku stwierdzono wyraźnie więcej cynku u małych osobników w porównaniu z dużymi. W przypadku leszcza różnice nie były tak widoczne (Łuczyńska J. i in., 2000). Badania narządów ryb z jeziora Żnińskiego Dużego pod względem zawartości składników mineralnych potwierdziły, że akumulacja cynku w mięśniu maleje wraz ze wzrostem długości ciała ryb. Przy czym analizie poddano tkanki mięśniowe pochodzące od wszystkich ryb.

Zależności pomiędzy koncentracją metali ciężkich a długością ciała ryby uzależnione są przede wszystkim od ich dostępności, czyli zawartości tych związków w środowisku wodnym (Kljaković G.Z. i in., 2002). Badania wykazały, że akumulacja w tkankach metali ciężkich, tj.: Cr, Mn, Ni i Pb, malała wraz ze wzrostem długości ciała ryby (korelacje ujemne) (Canli M., Atli G., 2003). Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na stopień kumulacji metali w narządach ryb jest zdolność metabolizmu tych związków przez organizmy. Głównym wyjaśnieniem ujemnej korelacji pomiędzy koncentracją metali a wielkością ryby jest różnica w zdolności metabolizowania związków, która jest wyższa u młodych osobników niż u starszych. Zależność ta nie jest jednak obserwowana w środowisku wodnym silnie zanieczyszczonym. Wówczas na ogół stwierdza się korelację dodatnią. Drugim wyjaśnieniem obserwowanego zjawiska jest fakt, że u młodych organizmów niedostatecznie rozwinięte są mechanizmy służące do neutralizacji związków szkodliwych, dlatego w ich ciałach mogą gromadzić się większe ilości toksyn (Kljaković G.Z. i in. 2002). Ponadto może się to wiązać ze sposobem odżywiania. Małe ryby żywią się głównie mięczakami i skorupiakami, czyli organizmami, które kumulują duże ilości metali ciężkich, w przeciwieństwie do osobników

starszych żywiących się rybami (Allen-Gil S.M., Martynov V.G., 1995). Istotne jest również to, że tempo odżywiania i dzienna racja żywnościowa starszych osobników maleje wraz ze wzrostem, dlatego też zmniejsza się ryzyko przenikania do organizmu toksyn wraz z pożywieniem (Farkas A. i in., 2003). Kolejnym wytłumaczeniem obserwowanego efektu redukcji stężenia metali ciężkich w tkankach wraz ze wzrostem ryby jest zjawisko ich rozcieńczenia w większych objętościach ciał dużych osobników (Rashed M.N., 2001). Zmniejszenie zawartości metali ciężkich w organizmach starszych ryb może również wynikać ze spadku zawartości białek odpowiedzialnych za wiązanie tych związków w tkankach (Allen-Gil S.M., Martynov V.G., 1995).

Badania tkanki mięśniowej ryb pochodzących z jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego wykazały, że w tej tkance w największych ilościach występował cynk, zaś ołowiu i miedzi było, zaś w najmniejszym stopniu kumulacji ulegał toksyczny kadm (najniższa wartość współczynnika kumulacji). Przy czym zaobserwowano tendencję do kumulowania się dużych ilości cynku w mięsie ryb drapieżnych - szczupaka i okonia (Sobczyński T. i in., 1995). Badania mięśnia grzbietowego ryb z jeziora Ziębickiego (powiat ziębicki, Obszar Chronionego Krajobrazu Jezior Rogowskich) wykazały, że stężenie cynku u płoci wynosiło 7.30 mg/kg m.m., u okonia od 3.78 do 6.00 mg/kg m.m., u leszcza do ok. 6.00 mg/kg m.m., a najmniejsze ilości występowały u karpia: od 2.04 do 3.64 mg/kg m.m. (Sobolewski H., 1999). W przypadku ryb pochodzących z Jeziora Ziębickiego Dużego największe ilości cynku gromadziły się również w tkance mięśniowej płoci (58,6 mg/kg s.m.). U pozostałych analizowanych gatunków ryb zawartość cynku w mięśniach była bardzo zbliżona i wynosiła: u leszcza 34.3 mg/kg s.m., u karpia 35.7 mg/kg s.m., a u okonia 35.9 mg/kg s.m.

Analizy tkanek ryb z jeziora Ziębickiego Dużego wykazały, że **miedź** w największych ilościach gromadziła się w wątrobie (28.82-175.43 mg/kg s.m.), zaś w skrzelach i mięśniach stężenia były niższe i mieściły się w następujących granicach: od 4.87 do 10.97 mg/kg s.m. w skrzelach i od 4.7 do 12.86 mg/kg s.m. w mięśniach. Stężenie tego pierwiastka w tkance mięśniowej leszcza z Zalewu Szczecińskiego kształtowało się na poziomie 0.26-0.56 mg/kg m.m. i było niższe od zawartości Cu w wątrobie (od 5.88 do 14.91 mg/kg m.m.) (Hłyńczak A.J., 1998a). Badania karpia ze stawów Dolnego Śląska wykazały podobne zależności dla Cu, która gromadziła się w największych ilościach w wątrobie (2.25 mg/kg m.m.), w mniejszych - w skrzelach (1.01 mg/kg m.m.) i w najmniejszych ilościach w mięśniach (0.75 mg/kg m.m.) (Dobicki W. i in., 1990). Stężenie Cu w tkance mięśniowej płoci ze zbiornika Dzierżno Duże wynosiło od 4.0 do 7.7 mg/kg s.m., przy czym nie stwierdzono żadnej tendencji związanej ze wzrostem masy ciała ryby (Kostecki M., 2000). Analizy

narządów ryb z Jeziora Żnińskiego Dużego pod względem zawartości składników mineralnych wykazały niewielką tendencję wzrostu poziomu Cu w tkance mięśniowej wraz ze zwiększaniem się długości ciała ryb. Tkanka mięśniowa płoci i leszczy z Jeziora Łańskiego zawierała zbliżone ilości miedzi, z tendencją do nieco większej jej zawartości u osobników dużych (Łuczyńska J. i in., 2000). Zawartość miedzi w tkance mięśniowej ryb pochodzących z jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego była niska i wahała się od 0.213 do 0.346 mg/kg m.m. Ponadto nie zaobserwowano zróżnicowania zawartości tego pierwiastka w obrębie gatunku, jak i pomiędzy gatunkami ryb (Sobczyński T. i in., 1995). Podobne wyniki uzyskano na podstawie analiz tkanki mięśniowej ryb z jeziora Zioło. Stężenie miedzi wahało się w granicach od 0.10 do 0.77 mg/kg m.m. (nie przekraczało wartości dopuszczalnych), a różnice w zawartości tego metalu pomiędzy gatunkami były niewielkie (Sobolewski H., 1999).

Metale ciężkie występują głównie w osadach dennych, dlatego najbardziej narażone na ich działanie są te organizmy, które swój pokarm czerpią w strefie przydennej: leszcz, miętus i mięczaki. Pierwiastki te nie pełnią fizjologicznej roli w organizmie, mogą natomiast być w dużym stopniu usuwane lub kumulowane w tkankach i narządach peryferycznych, czyli wątrobie czy nerkach. Wówczas masa ciała nie ma większego wpływu na stężenie tego pierwiastka w tkankach. Bardziej istotne stają się inne czynniki, np.: wiek ryby, kondycja organizmu czy płeć (Hłyńczak A.J. i in., 1998a).

**Ołów** w rybach kumuluje się w największych ilościach w skrzelach, skórze, przewodzie pokarmowym, wątrobie i mięśni (Łuczyńska J. i in., 2001). Badania narządów ryb z Jeziora Żnińskiego Dużego wykazały najwyższe stężenia Pb w skrzelach leszcza, okonia i krapia oraz wątrobie płoci. Z analiz tkanek leszczy odłowionych z Zalewu Szczecińskiego wynika, że Pb posiada większą zdolność kumulacji w skrzelach (2.7-6.3 mg/kg m.m.) niż w mięśniach (0.1-1.7 mg/kg m.m.) (Hłyńczak A.J. i in., 1998a). Zaś badania ryb ze stawów Dolnego Śląska potwierdzają, że ołów kumulował się w największych ilościach w skrzelach (3.21 mg/kg m.m.), następnie w wątrobie (3.16 mg/kg m.m.), a w najmniejszym stopniu w mięśni (1.08 mg/kg m.m.) (Dobicki W. i in., 1990). Badania stopnia kumulacji Pb w tkankach różnych gatunków ryb z Jeziora Żnińskiego Dużego wykazały, że najwyższe stężenia tego pierwiastka występowały w tkance mięśniowej leszcza (0.371 mg/kg s.m.), mniejsze u okonia (0.312 mg/kg s.m.) i płoci (0.252 mg/kg s.m.), zaś najmniejsze u krapia (0.208 mg/kg s.m.). Analizy tkanki mięśniowej ryb z Wielkopolskiego Parku Narodowego wykazały wyższe stężenia Pb w tkance mięśniowej okoni (0.924 mg/kg m.m.) i znacznie mniejsze u leszczy (0.540 mg/kg m.m.) (Sobczyński T. i in., 1995). Analizy mięśnia grzbietowego ryb z jeziora Zioło wykazały, że stężenie ołowiu było wyższe u płoci i krapia (0.80-0.85 mg/kg m.m.), niż u

leszcza (średnio 0.57 mg/kg m.m.) i ryb drapieżnych, tj.: okoi i sandacz, u których średnie stężenie Pb wynosiło odpowiednio 0.5 i 0.47 mg/kg m.m. (Sobolewski H., 1999).

**Kadm** kumuluje się głównie w wątrobie i nerkach, zaś nie posiada zdolności kumulacji w mięśniach (Łuczyńska J. i in., 2001). Potwierdziły to badania tkanek karpia ze stawów Dolnego Śląska, które wykazały minimalne ilości Cd w mięśniach (0.58 mg/kg m.m.), a wysokie w skrzelach (1.03 mg/kg m.m.) (Dobicki W. i in., 1990). Badania tkanek ryb z Jeziora Żnińskiego Dużego wskazały na to, że Cd kumulował się w największych ilościach w wątrobie okonia (0.182 mg/kg s.m.), leszcza (0.105 mg/kg s.m.) i płoci (0.111 mg/kg s.m.) oraz mięśniu krapia (0.168 mg/kg s.m.). Metale ciężkie mogą kumulować się w dużych ilościach w narządach ryb nawet przy bardzo małych stężeniach tych związków w wodzie. Analizy stawów karpowych z terenu Polski południowo-zachodniej wykazały, że metale najintensywniej kumulowały się w nerkach, wątrobie i skrzelach, czyli organach mających podstawowe znaczenie dla funkcjonowania organizmu. Przy czym cynk kumulował się w ilościach przeciętnie 10 razy większych niż miedź (Szulkowska-Wojacek E. i in., 1992).

Dyskusji poddano metale ciężkie (tj.: Pb i Cd), czyli pierwiastki nie odgrywające fizjologicznej roli w organizmie, a których nadmiar może powodować poważne zaburzenia w funkcjonowaniu układu pokarmowego, nerwowego, krwionośnego i może prowadzić do zmian nowotworowych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 13 stycznia 2003 roku dotyczącym dopuszczalnego stężenia metali ciężkich w rybach (Dz. U. z dnia 4 marca 2003 roku, nr 37, poz. 326), zawartość ołowiu i kadmu w tkance mięśniowej analizowanych ryb z jeziora Żnińskiego Dużego nie przekroczyła dopuszczalnego stężenia (0.2 mg/kg w przeliczeniu na jeden kilogram świeżego produktu dla ołowiu i 0.05 mg/kg dla kadmu).

Dodatkowo analizie poddano poziom stężeń w tkankach ryb Zn i Cu, czyli pierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania układu immunologicznego i nerwowego, a jednocześnie w nadmiarze - niebezpiecznych dla zdrowia. Dopuszczalne stężenie Zn i Cu ujęte było w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 11 maja 1993 roku i wynosiło dla Cu 10 mg/kg i dla Zn 50 mg/kg. Jak wykazały badania, zawartości miedzi i cynku w tkance mięśniowej ryb z jeziora Żnińskiego Dużego nie przekroczyły wartości dopuszczalnych.

Współczynnik kumulacji metalu jest miarą intensywności gromadzenia się pierwiastka w narządzie i jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia metalu w wodzie. Oznacza to, że nawet przy bardzo małych stężeniach pierwiastka w środowisku wodnym w narządach ryb mogą gromadzić się niebezpieczne ilości danego pierwiastka (Szulkowska-Wojacek E. i in., 1992).

Na podstawie obliczonych współczynników kumulacji metali w tkance mięśniowej ryb Jeziora Żnińskiego Dużego stwierdzono, że największą tendencję do kumulowania się w tym narządzie posiadają K, Zn i Fe, następnie Mn i Cu i z najmniejszą zdolność wykazują Mg, Na i Ca. Zdolność ryb do gromadzenia cynku w tkance mięśniowej potwierdziły badania metali ciężkich w rybach Wielkopolskiego Parku Narodowego. Współczynniki bioakumulacji cynku wynosiły od 203 dla leszcza do 426 dla szczupaka. Miedź posiadała niższe wartości współczynników niż cynk (od 52 dla szczupaka do 87 dla leszcza) (Sobczyński T. i in., 1995). Współczynnik kumulacji cynku w mięśniu ryb z Jeziora Żnińskiego Dużego miał wartość od 276 dla leszcza do 471 dla płoci, zaś współczynnik dla miedzi miał wartość: 22 dla płoci, 47 dla leszcza, 60 dla okonia i 61 dla krąpia.

Analizy wody Jeziora Żnińskiego Dużego wykazały najniższą zawartość **sodu** ( $1.91 \text{ mg/dm}^3$ ), **potasu** ( $0.52 \text{ mg/dm}^3$ ), **wapnia** ( $1.22 \text{ mg/dm}^3$ ) i **magnezu** ( $0.10 \text{ mg/dm}^3$ ) przy oczyszczalni 15 stycznia 2003 roku, zaś najwyższą zawartość tych pierwiastków zanotowano na odpływie 24 lutego 2003 roku. Były to stężenia odpowiednio: dla Na ( $91.21 \text{ mg/dm}^3$ ), K ( $20.20 \text{ mg/dm}^3$ ), Ca ( $125.10 \text{ mg/dm}^3$ ) i Mg ( $54.83 \text{ mg/dm}^3$ ). Poza tym nie zaobserwowano wyraźnych zmian w zawartości tych składników mineralnych w pozostałych terminach pobierania próbek. Sód w wodach śródlądowych występuje w stężeniu od dziesiątych części  $\text{mg/dm}^3$  do kilkudziesięciu  $\text{mg/dm}^3$  (Dojlido J.R., 1995). A więc zawartości Na w wodach Jeziora Żnińskiego Dużego nie przekraczały dopuszczalnych stężeń. Podwyższona zawartość sodu w wodach powierzchniowych może wynikać z dopływu ścieków komunalnych i przemysłowych oraz zasolonych wód kopalnianych. W przypadku wód powierzchniowych położonych w pobliżu morza, pierwiastek ten może pochodzić z soli rozpylonej w powietrzu. Na podstawie analizy wody zbiornika zaporowego Dzierżno Małe zaobserwowano największe stężenia sodu ( $54 \text{ mg Na/dm}^3$ ) w warstwie powierzchniowej w czasie stagnacji zimowej (luty 1995) oraz spadek zawartości tego pierwiastka w następnych miesiącach (Kostecki M. i in. 1998b). Badania wód zbiornika Nakło-Chechło (Górny Śląsk) dowiodły, że w okresie zimowo-wiosennym zawartość sodu była wyższa (ok.  $10 \text{ mg Na/dm}^3$ ) niż w okresie letnio-jesiennym (ok.  $6 \text{ mg Na/dm}^3$ ) (Kostecki M. i in., 2000). Spadek zawartości Na był spowodowany nasilonymi opadami atmosferycznymi, czyli efektem rozcieńczenia wód.

Potas występuje w wodach powierzchniowych w niewielkich ilościach (do kilku  $\text{mg K/dm}^3$ ), a jego źródłem mogą być spływy rolnicze lub ścieki przemysłowe. Stężenie potasu w wodach powierzchniowych jest około 4-20 razy mniejsze niż sodu (Dojlido J.R., 1995). Wyniki analizy wody Jeziora Żnińskiego Dużego wykazały, że stosunek Na:K wynosi 4.2 dla wartości średnich dla obu pierwiastków. Zawartość K w zbiorniku Nakło-Chechło mieściła



się w granicach od 3.2 do 4.78 mg K/dm<sup>3</sup> i zaobserwowano niewielkie wahania tego pierwiastka w całym okresie badań (Kostecki M. i in., 2000). W przypadku zbiornika Dzierżno Małe zawartość K wahała się w granicach od 11.2 do 14.5 mg K/dm<sup>3</sup> w warstwie powierzchniowej zbiornika, z zauważalną nieznaczną tendencją wzrostu tego pierwiastka pod koniec okresu badań (Kostecki M. i in., 1998b).

W większości wód powierzchniowych wapń jest głównym pierwiastkiem występującym w ilości od kilku do kilkuset mg/dm<sup>3</sup> (Dojlido J.R., 1995). Ca jest pierwiastkiem buforującym, czyli regulującym pH wód powierzchniowych. W wodach Jeziora Żnińskiego Dużego wartość średnia ze wszystkich pobranych próbek wynosiła 65.43 mg/dm<sup>3</sup> i podobnie jak dla Na i K nie zaobserwowano znaczących zmian w zawartości tego pierwiastka przez cały okres badań (oprócz 15 stycznia i 24 lutego 2003 roku). Analiza wód zbiornika Dzierżno Małe dowiodła, że najwyższe zawartości Ca występowały w okresie letnim (ok. 100 mg/dm<sup>3</sup>), zaś najniższe w okresie luty - wrzesień (ok. 70 mg/dm<sup>3</sup>). Zawartość wapnia w zbiorniku Nakło-Chechło była najmniejsza w okresie kwiecień - maj (ok. 18 mg Ca/dm<sup>3</sup>). Niska zawartość jonów wapnia w tym zbiorniku była wynikiem poprawy stanu czystości powietrza i związanych z tym opadów atmosferycznych. Zmniejszenie opadów jonów wapnia powoduje pogorszenie zbuforowania zbiornika.

Zawartość magnezu w wodach powierzchniowych śródlądowych jest zwykle mniejsza niż wapnia (do 40 mg Mg/dm<sup>3</sup>) (Dojlido J.R., 1995). W wodach Jeziora Żnińskiego Dużego wartość średnia Mg wynosiła 25.68 mg/dm<sup>3</sup> i była niższa od średniego stężenia Ca. Analiza zbiornika Nakło-Chechło pod względem zawartości Mg dała podobne wyniki jak dla Ca. Wyraźne zmniejszenie stężenia tego pierwiastka zaobserwowano w maju 1996 (1.5 mg Mg/dm<sup>3</sup>), co było wynikiem odnotowanych w tym czasie dużych opadów deszczu i uzyskania efektu rozcieńczenia składników mineralnych (Kostecki M. i in., 2000). W zbiorniku Dzierżno Małe najwyższe stężenia Mg odczytano w okresie listopad - styczeń (ok. 20 mg Mg/dm<sup>3</sup>) (Kostecki M. i in., 1998b).

W wodach powierzchniowych nie zanieczyszczonych **cynk** występuje w ilościach od 0.005 do 0.015 mg Zn/dm<sup>3</sup>, ale wartość ta może sięgać do ok. 40 mg Zn/dm<sup>3</sup> w wodach usytuowanych w pobliżu hut cynku (Dojlido J.R., 1995). W wodach Jeziora Żnińskiego Dużego najwyższe wartości cynku oznaczono w miesiącach zimowych: styczniu (0.0368 mg Zn/dm<sup>3</sup>) i lutym (0.0455 mg Zn/dm<sup>3</sup>). Zawartość Zn w wodach zbiornika Nakło-Chechło spadła od 1.06 do 0.14 mg Zn/dm<sup>3</sup> w okresie styczeń - listopad 1996 roku. Tendencja ta jednak nie zależała od ilości opadów atmosferycznych, lecz związana była z rudonośnym charakterem gruntów w rejonie tego zbiornika (Domurad A., Kostecki M., 2001).

Źródłem **miedzi** w wodach powierzchniowych są m.in. ścieki przemysłowe; tzw. naturalna zawartość tego pierwiastka w wodach wynosi ok.  $2 \mu\text{g Cu/dm}^3$  (Dojlido J.R., 1995). W wodach Jeziora Żnińskiego Dużego najwyższą wartość Cu oznaczono 20 listopada na dopływie do jeziora ( $0.124 \text{ mg Cu/dm}^3$ ) na skutek spływów powierzchniowych i podobnie jak dla Zn wysokie stężenia Cu odnotowano w miesiącach zimowych. Duże ilości Cu wczesną wiosną mogą wynikać z dopływu zanieczyszczeń wraz z zejściem pokrywy lodowej. Analiza wód zbiornika Nakło-Chechło dowiodła, że wartość miedzi mieściła się w granicach od 0.01 do  $0.3 \text{ mg/dm}^3$ . Niewielki wzrost tego pierwiastka we wrześniu spowodowany był prawdopodobnie dopływem zanieczyszczeń wraz ze spływami powierzchniowymi (Domurad A., Kostecki M., 2001).

Głównym źródłem **żelaza** w wodach powierzchniowych są ścieki przemysłowe i wody kopalniane, a stężenie tego pierwiastka na ogół nie przekracza kilku  $\text{mg/dm}^3$ . Średnie stężenie Fe w wodach Jeziora Żnińskiego Dużego wynosiło  $0.0795 \text{ mg/dm}^3$ . Najniższe stężenia zanotowano w okresie jesienno - zimowym (średnio ok.  $0.04 \text{ mg/dm}^3$ ), zaś najwyższe (podobnie jak w przypadku Na, K, Ca i Mg) na odpływie 24 lutego. Wartość ta wynosiła ok.  $1.16 \text{ mg/dm}^3$ , ale mieściła się w dopuszczalnych stężeniach. Przyczyną wzrostu stężenia żelaza w zbiorniku Nakło-Chechło w styczniu oraz maju 1996 r. było prawdopodobnie zanieczyszczenie powietrza jonami tego pierwiastka (Domurad A., Kostecki M., 2001).

Zawartość **manganu** w wodach powierzchniowych w głównym stopniu zależy od wymywania podłoża, mniejszy natomiast wpływ ma dopływ ścieków. Wartość średnia ze wszystkich pobranych próbek z Jeziora Żnińskiego Dużego wynosiła  $0.0273 \text{ mg/dm}^3$  i zaobserwowano niewielkie zmiany zawartości tego pierwiastka w pobranych próbkach. W zbiorniku Nakło-Chechło stężenie Mn mieściło się w granicach 0.04 do  $0.17 \text{ mg/dm}^3$ . Przypuszczalnie pierwiastek ten pochodził z gruntu oraz z rozkładu roślinności (Domurad A., Kostecki M., 2001). Analiza zbiornika Dzierżno Małe dowiodła, że zmiany stężenia Mn były ściśle związane z wielkością opadów atmosferycznych w poszczególnych miesiącach, co świadczy o tym, że zbiornik ten podatny był na wpływy zlewni (Kostecki M. i in. 1998b).

Zawartość metali ciężkich (Zn, Pb, Cd, Cu) w zbiornikach wodnych Szczecina we wszystkich przeanalizowanych próbach była znaczna: Zn- od 3.0 do  $2500.0 \mu\text{g/dm}^3$ , Pb- od 2.6 do  $217.0 \mu\text{g/dm}^3$ , Cd- do  $54.9 \mu\text{g/dm}^3$  i Cu- od 3.5 do  $860.0 \mu\text{g/dm}^3$ . Wyniki wskazywały na wyraźny antropogeniczny wpływ zanieczyszczeń na stan wód badanych zbiorników. Wyższe koncentracje metali występowały w miesiącach wiosennych, co mogło wynikać z dużego dopływu tych zanieczyszczeń wraz ze spływami powierzchniowymi wód deszczowych w okresie opadów (Hłyńczak A.J. i in., 1998b).

Badania zbiornika Dobczyce (południowa Polska) dowiodły, że największe stężenia składników mineralnych oznaczono na dopływie do jeziora. Najwyższe stężenia Cd i Pb oznaczono podczas jesiennej cyrkulacji (w listopadzie), podczas gdy niskie zawartości Cd stwierdzono w okresie letniej stagnacji (w lipcu). Duże stężenia Cd zanotowano podczas zakwitów alg, w okresie dużej zawartości chlorofilu a, co związane było ze specyficznym wiązaniem Cd przez fitoplankton. Najwyższe stężenia Cd i Pb w jeziorze Świdwie oznaczono w warstwie powierzchniowej zbiornika, co świadczyło o tym, że głównym źródłem tych składników mineralnych są zanieczyszczenia atmosferyczne (Perkowska A., Protasowicki M., 2000).

Podwyższone wartości BZT<sub>5</sub> i ChZT w wodach powierzchniowych spowodowane mogą być wiosennymi roztopami i spływami powierzchniowymi zawierającymi zakumulowane ładunki zanieczyszczeń odprowadzanych z pól, kanalizacji oraz opadów śniegu. Analizy wody jeziora Żnińskiego wykazały najwyższe wartości BZT<sub>5</sub> w miesiącach letnich (maj-lipiec- od 22.00 do 31.00 mgO<sub>2</sub> /dm<sup>3</sup>) i jesiennych (wrzesień- 33.00 mgO<sub>2</sub> /dm<sup>3</sup>), a ChZT w lutym (110.74 mgO<sub>2</sub> /dm<sup>3</sup>), marcu (113.00 mgO<sub>2</sub> /dm<sup>3</sup>) i maju 2003 roku (114.40 mgO<sub>2</sub> /dm<sup>3</sup>). Wzrost BZT<sub>5</sub> na stanowisku pelagicznym może być rezultatem procesu produkcji pierwotnej, co potwierdziło spostrzeżenie o postępującej eutrofizacji zbiornika w Przeczycach (Deryło A. i in., 2000). Bardzo wysokie wartości BZT<sub>5</sub> już na początku lata mogą świadczyć o tym, że jezioro podlegało wyraźnym wpływom zanieczyszczeń bytowo-gospodarczych. Badania wód Kanału Gliwickiego wykazały wzrost wartości BZT<sub>5</sub> i ChZT na odcinku portowym w Gliwicach, co potwierdziło zrzut zanieczyszczeń pochodzenia organicznego na tym fragmencie kanału. W miarę przemieszczania się wzdłuż osi kanału zanieczyszczenia te ulegały rozkładowi i widać było stopniowy spadek wartości badanych wskaźników (Kostecki M. i in., 2001). Spadek stężenia zanieczyszczeń wzdłuż osi kanału związany był z ich rozproszaniem. W przypadku zmian jakości wody procesy samooczyszczania odgrywają rolę drugoplanową. Analizy zbiornika zaporowego w Przeczycach dowiodły, że najniższe stężenie tlenu zanotowano w miesiącach letnich, co wynika z tego, że wraz ze wzrostem temperatury maleje rozpuszczalność tego gazu w wodzie oraz zakwity fitoplanktonu w okresie letniej stagnacji nie powodują przetlenienia wody (Deryło A. i in., 2000).

Wskaźniki biogenne, takie jak związki azotu i fosforu, zużywane są podczas procesu przemiany materii. Spadek zawartości ortofosforanów i azotanów w okresie stagnacji letniej wskazuje na to, że związki te są silnie wykorzystywane w procesach produkcji pierwotnej. Zaś zwiększenie zawartości tych związków w miesiącach zimowych wynika z tego, że w warunkach niskiej temperatury ich wykorzystanie jest mniejsze. W wodach Jeziora

Żnińskiego Dużego najwyższe stężenia azotanów(III) odnotowano w miesiącach stagnacji letniej (w maju, sierpniu, wrześniu), w przypadku ortofosforanów najwyższe stężenia odnotowano w miesiącach letnich (w czerwcu, lipcu sierpniu) oraz jesienno-zimowych (w listopadzie i styczniu), a na podstawie analiz azotanów(V) stwierdzono wahania wartości tego wskaźnika na przestrzeni roku. Analizy wód Kanału Gliwickiego wykazały, że w trakcie przemieszczania się wody przez kanał następował wzrost udziału azotanów(V) i ortofosforanów, co wskazywało na korzystne warunki tlenowe, w jakich przebiegały procesy samooczyszczania (Kostecki M., Kozłowski J., 2002).

Badania osadu dennego Jeziora Żnińskiego Dużego wykazały, że większość pierwiastków (np.: K, Ca, Mg, Cu, Fe i Mn) gromadziła się w największych ilościach głównie przy oczyszczalni oraz na odpływie ze zbiornika i to zarówno w pierwszym, jak i drugim terminie pobierania próbek. Badania zbiornika Kozłowa Góra (Górny Śląsk) prowadzone w latach 1976-1979 i 1996 wykazały, że średnie stężenia Zn, Pb i Cd były 5-7-krotnie wyższe na wylocie niż w części wlotowej do jeziora. Różnice te związane były z procesami transportu mas wody w kierunku zapory tego zbiornika, sedimentacją łatwo opadających zawiesin w części wlotowej i osiadaniem drobniejszych cząstek stałych w dolnej części zbiornika, a także przemieszczaniem się osadów z górnej, płytszej części zbiornika Kozłowa Góra do jego dolnej, głębszej części (Ryborz-Masłowska S. i in., 2000). Badania zbiornika zaporowego Dzierżno Małe (Górny Śląsk) wskazały na niską zawartość metali ciężkich w osadach dennych, co było spowodowane brakiem dużych źródeł zanieczyszczeń pochodzących ze zrzutów ścieków przemysłowych (Kostecki M. i in., 1998a). Wyniki badań osadów dennych Jeziora Góreckiego (Wielkopolska) pod względem zawartości metali ciężkich zestawiono z wynikami analiz jezior położonych w północnej części Polski (jeziora mazurskie, kaszubskie i bytowskie). Okazało się, że stężenia Cd, Ni, Pb były wyraźnie wyższe w Jeziorze Góreckim niż w pozostałych zbiornikach (w przypadku Cd aż 5 razy). Stężenia Cu i Zn były podobne we wszystkich zbiornikach, podczas gdy ilość Cr w osadach dennych jeziora Góreckiego była mniejsza niż w porównywanych zbiornikach. Zjawisko to nie wynikało z dużego dopływu do zbiornika Góreckiego zanieczyszczeń przemysłowych lub komunalnych, lecz raczej z budowy geologicznej tamtego regionu kraju (Sobczyński T. i in., 1997). Jak wykazały badania Kanału Gliwickiego, zawartości metali ciężkich w osadach dennych tego akwenu wodnego zmniejszały się skokowo w następujących po sobie kolejnych sekcjach kanału. Jest to skutkiem kaskadowej budowy zbiornika oraz wynikającego z tego pulsacyjnego (sekwencyjnego) przepływu wody, powstającego podczas napełniania i opróżniania śluz (Kostecki M., 2001).

Średnie stężenia Zn, Cu, Fe, Mn i Cr (mg/kg) w osadach dennych Jeziora Żnińskiego Dużego były na tym samym poziomie, na jakim pierwiastki te występowały w osadach Jeziora Góreckiego (Wielkopolska). Ale średnie stężenia Fe, Zn i Mn w osadach dennych zbiornika Dzierżno Małe (Górny Śląsk) i średnie stężenie Zn w jeziorze Kozłowa Góra (Górny Śląsk) były wyższe niż stężenia tych samych pierwiastków w osadach dennych Jeziora Żnińskiego Dużego. We wszystkich przypadkach oznaczenia wykonano na wysuszonym osadzie dennym oraz metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej (ASA).

## 11. Wnioski

1. Analizowane metale w największych ilościach gromadziły się w wątrobie i skrzelach, czyli organach pełniących funkcje detoksykacyjne i filtrujące. Mięsień kumulował najmniejsze ilości pierwiastków. Dla większości badanych pierwiastków uzyskano statystycznie istotne różnice pomiędzy tkankami, analogicznie dla wszystkich gatunków ryb, natomiast nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w ramach jednej tkanki pomiędzy gatunkami (z nielicznymi wyjątkami).
2. Analiza współczynnika kumulacji wybranych metali w mięśniu ryb wykazała, że największą tendencję do gromadzenia się w tym narządzie posiadają potas, cynk i żelazo, a z najmniejszą intensywnością odkładają się sód, magnez i wapń.
3. Średnie stężenia Pb i Cd (mg/kg) oznaczone w mięśniu ryb nie przekraczały wartości dopuszczalnych, objętych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 13 stycznia 2003 roku.
4. Stwierdzono ujemną korelację pomiędzy stężeniem większości metali w tkankach a długością ciała ryby wynikającą z rozcieńczenia pierwiastków w miarę wzrostu objętości ciała zwierzęcia, zmniejszenia tempa odżywiania i dziennej racji żywnościowej starszych osobników oraz zmiany sposobu odżywiania.
5. Wzrost zawartości niektórych składników mineralnych stwierdzony w próbkach wody pobranych wczesną wiosną (np.: Fe i Cu) był wynikiem zejścia pokrywy lodowej i zaniku śniegu, czyli czynników odpowiedzialnych za pochłanianie zanieczyszczeń pyłowych powietrza atmosferycznego.
6. Najwyższe wartości BZT<sub>5</sub> oznaczono przy oczyszczalni we wrześniu 2003 roku, co świadczyło o tym, że jezioro podlegało w tym czasie wpływom zanieczyszczeń organicznych odprowadzanych prawdopodobnie z miejskiej oczyszczalni. Wysokie wartości BZT<sub>5</sub> wskazywały na postępujący proces eutrofizacji Jeziora Żnińskiego Dużego.
7. Analiza wody Jeziora Żnińskiego Dużego pod względem wartości wskaźników biogenych i tlenowych według systemu jakości jezior, opartego na trzystopniowej klasyfikacji, wskazuje na to, że jest to zbiornik o wodach pozaklasowych.



## Spis literatury

1. Allen-Gil S.M., Martynov V.G., 1995, "Heavy metal burdens in nine species of freshwater and anadromous fish from the Pechora River, norten Russia", *The Science of the Total Environment*, 160/161, 653-659.
2. Bieniarz K., 1994, "Wpływ azotynów na ryby", *Komunikaty Rybackie*, 1, 27-28.
3. Bieniarz K., Epler P., 1994a, "Wpływ cynku na ryby", *Komunikaty Rybackie*, 3, 2-5.
4. Bieniarz K., Epler P., 1994b, "Wpływ miedzi na ryby", *Komunikaty Rybackie*, 4, 17-19.
5. Bieniarz K., Epler P., 1995, "Wpływ ołowiu na ryby", *Komunikaty Rybackie*, 4, 23-25.
6. Bieniarz K., Epler P., 1996, "Wpływ kadmu na ryby", *Komunikaty Rybackie*, 3, 4-6.
7. Borzęcka I., 1991, "Nowe sposoby wykorzystywania łusek przy rozróżnianiu stad ryb", *Komunikaty Rybackie*, 3, 13-15.
8. Brandys J., 1999, "Toksykologia wybrane zagadnienia", Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego.
9. Brylińska M., 2000, "Ryby słodkowodne Polski", Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
10. Canli M., Atli G., 2003, "The relationship between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb i Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species", *Environmental Pollution*, 121, 129-136.
11. Chen Yi-Chun, Chen Meng-Hsien, 2001, "Heavy metal concentrations in nine species of fishes caught in coastal waters off Ann-Ping, S. W. Taiwan", *Journal of Food and Drug Analysis*, vol. 9, no. 2, 107-114.
12. Choiński A., 1991, "Katalog jezior Polski", Cz. I - Pojezierze Pomorskie, Wydawnictwo Naukowe, UAM, Poznań.
13. Deryło A., Kostecki M., Szilman P., 2000, "Badania hydrobiologiczne zbiornika zaporowego w Przeczycach. Cz. I. Fizyczno-chemiczne wskaźniki jakości wody", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 26, 3, 67-87.
14. Dobicki W., Szulkowska-Wojaczek E., Marek J., Polechoński R., 1990, "Stężenie niektórych metali ciężkich w tkankach karpia K<sub>3</sub> pochodzących z wybranych stawów Dolnego Śląska", *Zeszyty Naukowe AR we Wrocławiu, Zootechnika XXXIV*, 200.
15. Dojlido J., Zerbe J., 1997, "Instrumentalne metody badania wody i ścieków", Wydawnictwo Arkady, Warszawa.

16. Dojlido J.R., 1995, "Chemia wód powierzchniowych", Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko", Białystok.
17. Domurad A., Kostecki M., 2001, "Metale ciężkie w spływach powierzchniowych ze zlewni bezpośredniej oraz w wodzie zbiornika Nakło - Chechło", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 27, 2, 81-95.
18. Farkas A., Salánki J., Specziár A., 2003, "Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site", *Water Research*, 37, 959-964.
19. Gajkowska-Stefańska L., Guberski S., Gutowski W., Mamak Z., Szperliński Z., 2001, "Laboratoryjne badania wody ścieków i osadów ściekowych" część I i II, Politechnika Warszawska, Warszawa.
20. Giziński A., Falkowska E., 2003, "Hydrobiologia stosowana: ochrona wód powierzchniowych", Wyższa Szkoła Humanistyczno - Ekonomiczna we Włocławku, Włocławek.
21. Gomaa M.N.E., Abou-Arab, Badawy A., Khayria N., 1995, "Distribution pattern of some heavy metals in Egyptian fish organs", *Food Chemistry*, 53, 385-389.
22. Goszczyński J., Jutrowska E., 1998, "Ocena stanu czystości Jeziora Żnińskiego Dużego na podstawie badań prowadzonych w 1997 r.", Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Bydgoszcz.
23. Grodziński Z., 1981, "Anatomia i embriologia ryb", Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
24. Hłyńczak A.J., Baranowska-Bosiacka I., Fokt M., 1998a, "Zawartość niektórych metali ciężkich w mięśniach i wątrobach leszczy (*Abramis brama* L.) odławianych w estuarium Odry", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 24, 1, 69-78.
25. Hłyńczak A.J., Baranowska-Bosiacka I., Janeczko A., 1998b, "Występowanie niektórych metali ciężkich w wybranych zbiornikach wodnych Szczecina". *Archiwum Ochrony Środowiska*, 24, 1, 57-67.
26. Jańczak J., 1996, "Atlas jezior Polski", tom I, Wydanie Naukowe, Poznań, 52-53.
27. Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999, "Biogeochemia pierwiastków śladowych", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
28. Kajak Z., 1998, "Hydrobiologia-limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.



29. Kalisz L., Nechay A., Kaźmierczuk M., Sałbut J., Szyprowska E., Gierczak A., Kostrzewa-Szulc J., 2003, "Fizyczno-chemiczne i biologiczne referencyjne metody badań komunalnych osadów ściekowych", Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
30. Kljaković Gašpić Z., Zvonarić T., Vrgoč N., Odžak N., Barić A., 2002, "Cadmium and lead in selected tissues of two commercially important fish from Adriatic Sea", *Water Research*, 36, 5023-5028.
31. Kļaviņš M., Briede A., Kļaviņa I., Rodinov V., 1995, "Metals in sediments of lakes in Latvia", *Environment International*, 21, 4, 451-458.
32. Kostecki M., 2000, "Zawartość metali ciężkich w mięsie i wątrobie niektórych gatunków ryb z antropogenicznego zbiornika Dzierżno Duże (woj. śląskie)", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 26, 4, 109-125.
33. Kostecki M., 2001, "Wpływ zabudowy kaskadowej na zawartość metali ciężkich w osadach dennych Kanału Gliwickiego", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 27, 4, 63-87.
34. Kostecki M., Domurad A., Kowalski E., Kozłowski J., 1998a, "Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Cz. III. Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 24, 2, 73-81.
35. Kostecki M., Domurad A., Kowalski E., Kozłowski J., 1998b, "Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Cz. IV. Stosunki termiczno-tlenowe oraz wybrane fizyczno-chemiczne wskaźniki jakości wody", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 24, 4, 131-163.
36. Kostecki M., Domurad A., Kowalski E., Kozłowski J., 2000, "Stosunki termiczno-tlenowe oraz wybrane fizyczno-chemiczne wskaźniki jakości wody zbiornika Nakło-Chechło", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 26, 3, 101-123.
37. Kostecki M., Kozłowski J., 2002, "Związki azotu i fosforu w wodzie i osadach dennych Kanału Gliwickiego", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 28, 2, 71-86.
38. Kostecki M., Kozłowski J., Zych B., 2001, "Badania hydrochemiczne Kanału Gliwickiego, wybrane fizyczno-chemiczne wskaźniki wody", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 27, 4, 39-61.
39. Krełowska-Kułas M., 1993, "Badania jakości produktów spożywczych", Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa.
40. Laskowski R., Miguła P., 2004, "Ekotoksykologia od komórki do ekosystemu", Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.

41. Lippard S.J., Berg J.M., 1998, "Podstawy chemii bionieorganicznej", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
42. Łuczyńska J., Jaworski J., Markiewicz K., 2001, "Metale ciężkie w tkance mięśniowej ryb z jezior mazurskich", *Komunikaty Rybackie*, 4, 22-25.
43. Łuczyńska J., Jaworski J., Markiewicz K., 2000, "Wybrane metale w tkance mięśniowej ryb z Jeziora Łąńskiego", *Komunikaty Rybackie*, 3, 22-25.
44. Łukjanienko W.I., 1974, "Toksykologia ryb", Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
45. Łysak A., Strutyński J., Ligaszewski M., Polak S., 1990, "Zawartość ołowiu, cynku i miedzi w biotopie stawów rybnych zasilanych ściekami bytowo-przemysłowymi", *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu*, XXXIV, 200, 77-92.
46. Majdanowski S., 1954, "Jeziora Polski", *Przegląd Geograficzny*, 26, 2, 17-50.
47. Maliński R., 1999, "System gospodarki ściekowej na terenie gminy Żnin", Ogólnokrajowe Przedsiębiorstwo Ekologiczno-Inżynieryjne EKOMBUD Bydgoszcz.
48. Mastyrński J., 1999, "Problemy i zadania rybactwa śródlądowego w perspektywie wstąpienia polski do Unii Europejskiej", *Komunikaty Rybackie*, 1, 12-14.
49. Meinelt T., Stüber A., Krüger R., Steinberg C., 1995a, "Działanie trujących metali szkodliwych na ryby", *Fischer&Teichwirt*, 5.
50. Meinelt T., Stüber A., Pietrock M., Steinberg C., 1995b, "Toksyczne działanie ołowiu na ryby", *Fischer&Teichwirt*, 10.
51. Murray R.K., Granner D.K., Mayes P.A., Rodwell V.W., 2002, "Biochemia Harpera", Wydawnictwo Lekarskie, PZWL, Warszawa.
52. Opuszyński K., 1983, "Podstawy biologii ryb", Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
53. Paluszkiwicz-Mach Z., 1997, "Metale ciężkie u ryb z rejonów wysokogórskich Parków Narodowych", *Materiały z konferencji*, Balice.
54. Pérez Cid B., Boia C., Pombo L., Rebelo E., 2001, "Determination of trace metals in fish species of the Ria de Aveiro (Portugal) by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Food Chemistry*, 75, 93-100.
55. Perkowska A., Protasowicki M., 2000, "Cadmium and in fishes and in selected elements of the Świdwie Lake ecosystem", *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 30 (2), 71-84,
56. Prost M., 1989, "Choroby ryb", Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.

57. Rashed M.N., 2001, "Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake", *Environment International*, 27, 27-33.
58. Rudnicki A., Waluga J., Waluś T., 1971, "Rybacktwo jeziorowe", Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
59. Ryborz-Masłowska S., Moraczewska-Majkut K., Krajewska J., 2000, "Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych zbiornika w Kozłowej Górze na Górnym Śląsku", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 26, 4, 127-140.
60. Schechtel E., "Rybacktwo", 1959, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
61. Siepak J., 1992, "Fizyczno-chemiczna analiza wód i gruntów", Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań.
62. Siepek J., Sobczyński T., 1992, "Metale ciężkie w rybach", *Przegląd Rybacki*, 17 (6), 354-356.
63. Sikorski Z.E., 1996, "Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności", Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
64. Sin S. N., Chua H., Lo W., Ng L. M., 2001, "Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong", *Environment International*, 26, 297-301.
65. Sobczyński T., Elbanowska H., Zerbe J., Siepak J., Andrzejewski W., Mastyński J., 1995, "Biokumulacja metali ciężkich w rybach jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego", *MORENA*, 3, 111-116.
66. Sobczyński T., Zerbe J., Elbanowska H., Siepak J., 1997, "Chemical studies of sediments of the Góreckie Lake", *Archiwum Ochrony Środowiska*, 23, 3-4, 125-136.
67. Sobolewski H., 1999, "Wpływ zanieczyszczeń komunalno - przemysłowych na ichtiofaunę i produkcję rybacką jeziora Zioło", praca doktorska.
68. Solski A., 1992, "Określanie dopuszczalnych stężeń związków fosforowych w wodach przeznaczonych do chowu i hodowli ryb karpiovatych z uzasadnieniem proponowanych wielkości", Akademia Rolnicza, Wrocław.
69. Strutyński J., 1995, "Oddziaływanie metali ciężkich w środowisku stawowym na produkcję i hodowlę ryb", *Ekologia i technika*, 4, 28-30.
70. Szczerbowski J., 1993, "Rybacktwo śródlądowe", Instytut Rybacktwo Śródlądowego, Warszawa.
71. Szulkowska-Wojaczek E., Marek J., Dobicki W., Polechoński R., 1992, "Metale ciężkie w środowisku stawowym", *Zeszyty Naukowe AR we Wrocławiu, Zootechnika XXXVII*, 218.

72. Walker C.H., Hopkin S.P., Silby R.M., Peakall D.B., 2002, "Podstawy ekotoksykologii", Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
73. Wolnicki J., 1992, "Określenie warunków termicznych w wodach przeznaczonych do chowu i hodowli ryb karpowatych", Akademia Rolnicza, Wrocław.
74. Woźniewski M., 1992, "Warunki tlenowe w chowie i hodowli ryb karpowatych", Akademia Rolnicza, Wrocław.

## Normy, raporty i rozporządzenia

1. PN-88/C-04632/03 - Ogólne zasady pobierania próbek do badań fizycznych, chemicznych i biologicznych. Technika pobierania próbek.
2. PN-74/C-04578/03 - Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową.
3. PN-74/C-04578/07 - Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT<sub>5</sub>) metodą rozcieńczeń.
4. PN-72/C-04545/02 - Oznaczanie rozpuszczonego tlenu metodą Winklera
5. PN-72/C-04578/02 - Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą nadmanganianową.
6. PN-82/C-04576/08 - Oznaczanie azotu azotanowego(V) metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym.
7. PN-73/C-04576/06 - Oznaczanie azotu azotanowego(III) metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i  $\alpha$ - naftyloaminą.
8. PN-73/C-04537/02 - Oznaczanie rozpuszczalnych ortofosforanów metodą kolorymetryczną przy użyciu molibdenianu amonowego i chlorku cynawego jako czynnika redukującego.
9. Raport IOS, 2003, "Stan środowiska w Polsce w latach 1996-2001", Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
10. Rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi (Dz. U. nr 116, poz. 503).
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r., w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. nr 32, poz. 238).
12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 13 stycznia 2003 roku dotyczącego dopuszczalnego stężenia metali ciężkich w rybach. (Dz. U., nr 37, poz. 326).

**Załącznik do rozdziału 9 - "Analiza wyników"**

Tabela 9.1. Oznaczony wiek ryb, średnia masa ciała (g), długość ciała (cm) i długość całkowita (cm)

| Wiek<br>ryby | Ilość<br>sztuk | Średnia<br>masa<br>ciała<br>(g) | Średnia<br>długość<br>całkowita<br>(cm) | Średnia<br>długość<br>ciała<br>(cm) | Wiek<br>ryby | Ilość<br>sztuk | Średnia<br>masa<br>ciała<br>(g) | Średnia<br>długość<br>całkowita<br>(cm) | Średnia<br>długość<br>ciała<br>(cm) |
|--------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|--------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| Płoć         |                |                                 |                                         |                                     | Leszcz       |                |                                 |                                         |                                     |
| 3+           | 6              | 43.32                           | 16.08                                   | 13.08                               | 3+           | 5              | 105.38                          | 22.00                                   | 17.40                               |
| 4+           | 16             | 43.60                           | 16.28                                   | 13.12                               | 4+           | 5              | 210.50                          | 28.00                                   | 22.20                               |
| 5+           | 27             | 62.21                           | 18.39                                   | 14.79                               | 5+           | 8              | 380.28                          | 31.94                                   | 26.35                               |
| 6+           | 5              | 88.24                           | 20.40                                   | 16.40                               | 6+           | 8              | 395.74                          | 33.44                                   | 26.56                               |
| 7+           | -              | -                               | -                                       | -                                   | 7+           | 7              | 516.09                          | 35.14                                   | 28.23                               |
| 8+           | 1              | 270.3                           | 28.00                                   | 23.00                               | 8+           | 1              | 477.70                          | 34.00                                   | 27.00                               |
| 9+           | -              | -                               | -                                       | -                                   | 9+           | -              | -                               | -                                       | -                                   |
| 10+          | -              | -                               | -                                       | -                                   | 10+          | -              | -                               | -                                       | -                                   |
| N*           | 4              | 61.78                           | 18.13                                   | 14.75                               | N*           | 3              | 418.9                           | 33.00                                   | 26.33                               |
| Krap         |                |                                 |                                         |                                     | Okoń         |                |                                 |                                         |                                     |
| 3+           | -              | -                               | -                                       | -                                   | 3+           | 5              | 55.56                           | 16.60                                   | 14.00                               |
| 4+           | -              | -                               | -                                       | -                                   | 4+           | 6              | 81.23                           | 19.17                                   | 16.42                               |
| 5+           | 8              | 87.16                           | 19.69                                   | 15.56                               | 5+           | 10             | 112.13                          | 20.75                                   | 17.80                               |
| 6+           | 7              | 116.83                          | 21.79                                   | 16.93                               | 6+           | -              | -                               | -                                       | -                                   |
| 7+           | 8              | 158.83                          | 25.00                                   | 19.94                               | 7+           | 2              | 493.80                          | 34.50                                   | 31.00                               |
| 8+           | 5              | 225.58                          | 27.80                                   | 21.70                               | 8+           | -              | -                               | -                                       | -                                   |
| 9+           | 1              | 255.20                          | 29.50                                   | 23.50                               | 9+           | -              | -                               | -                                       | -                                   |
| 10+          | 1              | 132.60                          | 20.50                                   | 18.00                               | 10+          | -              | -                               | -                                       | -                                   |
| N*           | 5              | 113.68                          | 21.90                                   | 17.10                               | N*           | 2              | 110.80                          | 20.75                                   | 17.60                               |

Tabela 9.2. Średnie stężenia składników mineralnych w narządach ryb (wartości zlogarytmowane- log<sub>10</sub>)

| Narząd                   | Sód log                                               | Potas log                                             | Wapń log                                                                    | Magnez log                                                                                   | Miedź log                                                                           | Cynk log                                                                                                                                          | Żelazo log                                                 | Mangan log                                                                                                                                                | Nikiel log      |
|--------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 skrzela leszcz         | 3.8179                                                | 3.9602                                                | 4.6129                                                                      | 3.3965                                                                                       | 0.6498                                                                              | 1.9372                                                                                                                                            | 2.4361                                                     | 1.7451                                                                                                                                                    | 0.8389          |
| 2 skrzela krap           | 3.8037                                                | 3.9926                                                | 4.6644                                                                      | 3.4200                                                                                       | 0.8601                                                                              | 1.9600                                                                                                                                            | 2.4198                                                     | 1.7351                                                                                                                                                    | 0.8639          |
| 3 skrzela płoć           | 3.8010                                                | 3.9871                                                | 4.7202                                                                      | 3.4449                                                                                       | 0.9563                                                                              | 3.0304                                                                                                                                            | 2.3639                                                     | 1.6324                                                                                                                                                    | 0.9321          |
| 4 skrzela okoń           | 3.8011                                                | 3.9056                                                | 4.6652                                                                      | 3.1446                                                                                       | 0.6633                                                                              | 1.9451                                                                                                                                            | 2.2125                                                     | 1.6798                                                                                                                                                    | 0.7334          |
| 5 mięsień leszcz         | 3.3807                                                | 4.3121                                                | 3.3963                                                                      | 3.1514                                                                                       | 0.8892                                                                              | 1.5161                                                                                                                                            | 1.7042                                                     | 0.8072                                                                                                                                                    | 0.7097          |
| 6 mięsień krap           | 3.3994                                                | 4.3260                                                | 3.3288                                                                      | 3.1963                                                                                       | 0.9821                                                                              | 1.5471                                                                                                                                            | 1.6750                                                     | 0.9967                                                                                                                                                    | 0.2012          |
| 7 mięsień płoć           | 3.4458                                                | 4.2966                                                | 3.3734                                                                      | 3.1949                                                                                       | 0.6593                                                                              | 1.7609                                                                                                                                            | 1.5191                                                     | 0.9958                                                                                                                                                    | 0.4089          |
| 8 mięsień okoń           | 3.4603                                                | 4.3372                                                | 3.0251                                                                      | 3.1662                                                                                       | 0.9799                                                                              | 1.5464                                                                                                                                            | 1.5724                                                     | 0.7677                                                                                                                                                    | 0.3761          |
| 9 wątroba leszcz         | 3.6389                                                | 4.1021                                                | 3.0008                                                                      | 2.9557                                                                                       | 1.7553                                                                              | 2.0977                                                                                                                                            | 2.4369                                                     | 1.1433                                                                                                                                                    | 0.8149          |
| 10 wątroba krap          | 3.6624                                                | 4.0796                                                | 3.0523                                                                      | 3.0726                                                                                       | 1.7433                                                                              | 2.1369                                                                                                                                            | 2.6387                                                     | 1.2010                                                                                                                                                    | 0.3405          |
| 11 wątroba płoć          | 3.5623                                                | 4.0522                                                | 3.0419                                                                      | 2.9514                                                                                       | 2.1685                                                                              | 2.3815                                                                                                                                            | 2.6317                                                     | 1.4053                                                                                                                                                    | 0.9030          |
| 12 wątroba okoń          | 3.6049                                                | 4.0788                                                | 3.0119                                                                      | 2.9126                                                                                       | 1.3953                                                                              | 2.0118                                                                                                                                            | 2.3586                                                     | 1.1428                                                                                                                                                    | 0.9879          |
| <b>istotność różnic*</b> | różnice między tkankami, brak różnic między gatunkami | różnice między tkankami, brak różnic między gatunkami | <b>1,2,3,4-</b><br>5,6,7,8,<br>9,10,11,12;<br><b>5,6,7-</b><br>8,9,10,11,12 | <b>1,2,3-</b><br>4,5,6,7,8,<br>9,10,11,12;<br><b>4,5,6,7,8-</b><br>9,11,12,<br><b>10-12,</b> | <b>1-7,9,10,11,</b><br><b>2,3,4,5,6,7,</b><br><b>8-9,10,11,</b><br><b>12-4,7,11</b> | <b>1,2-</b> 3,5,6,7,<br>8,9,11,<br><b>3-4,5,6,7,8,</b><br><b>3,5,6,7,8-</b><br>9,10,11,12<br><b>11-</b><br>4,9,10,12,<br>7-5,6,8,<br><b>10-1,</b> | <b>4-10,</b><br><b>5,6,7,8-</b><br>1,2,3,4,9,10,<br>11,12, | <b>1,2,4-</b><br>5,6,7,8,9,10,<br>11,12,<br><b>3-</b> 5,6,7,8,9,<br>10,11,<br><b>5-</b><br>6,9,10,11,12,<br><b>6-8,9,</b><br>7-11,<br><b>8-9,10,11,12</b> | <b>6-2,3,9,</b> |

\* różnice statystycznie istotne przy poziomie p &lt; 0.01

Tabela 9.3. Wyniki analizy korelacji dla zmiennych zlogarytmowanych ( $\log_{10}$ ) dla różnych narządów (oznaczone współczynniki korelacji są istotne z  $p < 0.05$ )

| Zmienne | Skrzela                    |                       | Mięsień                    |                       | Wątroba                    |                       |
|---------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
|         | współczynnik korelacji (r) | poziom istotności (p) | współczynnik korelacji (r) | poziom istotności (p) | współczynnik korelacji (r) | poziom istotności (p) |
| Ca-Mg   | 0.2209                     | 0.0586                | 0.1657                     | 0.1498                | <b>0.4186</b>              | <b>0.0089</b>         |
| Ca-Na   | <b>0.3039</b>              | <b>0.0085</b>         | -0.0767                    | 0.5075                | <b>-0.3364</b>             | <b>0.0389</b>         |
| Ca-K    | 0.1419                     | 0.2278                | -0.1654                    | 0.1505                | 0.1924                     | 0.2471                |
| Ca-Zn   | <b>0.3778</b>              | <b>0.0009</b>         | 0.0807                     | 0.4849                | 0.1382                     | 0.4079                |
| Ca-Cu   | -0.1832                    | 0.1208                | -0.0872                    | 0.4725                | 0.1175                     | 0.4822                |
| Ca-Fe   | 0.0538                     | 0.6488                | 0.1367                     | 0.2738                | 0.1775                     | 0.2864                |
| Ca-Mn   | 0.0133                     | 0.9104                | 0.1263                     | 0.2739                | 0.0877                     | 0.6004                |
| Ca-Ni   | -0.0135                    | 0.9274                | 0.0096                     | 0.9352                | 0.2751                     | 0.1213                |
| Mg-Na   | <b>0.2955</b>              | <b>0.0106</b>         | <b>0.3667</b>              | <b>0.0010</b>         | -0.0554                    | 0.7409                |
| Mg-K    | <b>0.6312</b>              | <b>1.7E-09</b>        | <b>0.4661</b>              | <b>1.93E-05</b>       | <b>0.5749</b>              | <b>0.0002</b>         |
| Mg-Zn   | 0.1701                     | 0.1503                | <b>0.3106</b>              | <b>0.0059</b>         | 0.2380                     | 0.1501                |
| Mg-Cu   | <b>0.2817</b>              | <b>0.0158</b>         | -0.1147                    | 0.3444                | 0.1232                     | 0.4611                |
| Mg-Fe   | <b>0.7324</b>              | <b>1.2E-13</b>        | -0.0776                    | 0.5356                | <b>0.4248</b>              | <b>0.0078</b>         |
| Mg-Mn   | <b>0.3687</b>              | <b>0.0012</b>         | <b>0.3589</b>              | <b>0.0014</b>         | 0.1727                     | 0.2996                |
| Mg-Ni   | 0.2228                     | 0.1279                | -0.0576                    | 0.6260                | 0.1849                     | 0.3029                |
| Na-K    | <b>0.3637</b>              | <b>0.0014</b>         | 0.0555                     | 0.6315                | 0.2556                     | 0.1215                |
| Na-Zn   | -0.0665                    | 0.5759                | <b>0.4009</b>              | <b>0.0003</b>         | 0.2448                     | 0.1386                |
| Na-Cu   | -0.2132                    | 0.0702                | -0.1243                    | 0.3052                | 0.0595                     | 0.7228                |
| Na-Fe   | <b>0.2729</b>              | <b>0.0187</b>         | -0.2050                    | 0.0987                | 0.0581                     | 0.7286                |
| Na-Mn   | <b>0.2891</b>              | <b>0.0125</b>         | <b>0.2702</b>              | <b>0.0175</b>         | 0.2262                     | 0.1720                |
| Na-Ni   | <b>-0.5236</b>             | <b>0.0001</b>         | 0.0529                     | 0.6546                | <b>-0.3545</b>             | <b>0.0429</b>         |
| K-Zn    | -0.0159                    | 0.8937                | 0.0558                     | 0.6301                | 0.2966                     | 0.0706                |
| K-Cu    | <b>0.2321</b>              | <b>0.0482</b>         | 0.0897                     | 0.4603                | 0.1098                     | 0.5116                |
| K-Fe    | <b>0.5836</b>              | <b>4.8E-08</b>        | -0.0612                    | 0.6256                | <b>0.3581</b>              | <b>0.0272</b>         |
| K-Mn    | <b>0.4557</b>              | <b>4.5E-05</b>        | -0.0991                    | 0.3914                | <b>0.3452</b>              | <b>0.0338</b>         |
| K-Ni    | 0.1969                     | 0.1798                | -0.0722                    | 0.5413                | 0.1182                     | 0.5124                |
| Zn-Cu   | -0.0482                    | 0.6878                | -0.2167                    | 0.0716                | <b>0.7492</b>              | <b>6.25E-08</b>       |
| Zn-Fe   | -0.0380                    | 0.7494                | -0.2405                    | 0.0517                | <b>0.4715</b>              | <b>0.0028</b>         |
| Zn-Mn   | <b>-0.2509</b>             | <b>0.0322</b>         | <b>0.2724</b>              | <b>0.0165</b>         | <b>0.3818</b>              | <b>0.0180</b>         |
| Zn-Ni   | 0.0137                     | 0.9265                | 0.2095                     | 0.0732                | -0.0867                    | 0.6313                |
| Cu-Fe   | <b>0.2658</b>              | <b>0.0231</b>         | 0.2054                     | 0.1063                | 0.3103                     | 0.0579                |
| Cu-Mn   | <b>0.2327</b>              | <b>0.0476</b>         | -0.1520                    | 0.2089                | 0.2585                     | 0.1170                |
| Cu-Ni   | <b>0.5251</b>              | <b>0.0002</b>         | <b>-0.4409</b>             | <b>0.0002</b>         | -0.0276                    | 0.8789                |
| Fe-Mn   | <b>0.4595</b>              | <b>3.8E-05</b>        | -0.2235                    | 0.0712                | <b>0.4290</b>              | <b>0.0072</b>         |
| Fe-Ni   | <b>0.3476</b>              | <b>0.0155</b>         | -0.1842                    | 0.1450                | -0.2529                    | 0.1556                |
| Mn-Ni   | -0.1163                    | 0.4313                | -0.1745                    | 0.1369                | -0.3218                    | 0.0678                |



Tabela 9.4. Średnie stężenia wybranych metali w wodzie (mg/dm<sup>3</sup>) i mięśniu grzbietowym ryb (mg/kg świeżego produktu) z Jeziora Żnińskiego Dużego oraz współczynnik kumulacji tych metali (k)

| Gatunek<br>ryby | Sód    |         |        | Potas  |         |        |
|-----------------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|
|                 | woda   | mięsień | k      | woda   | mięsień | k      |
| leszcz          | 45.09  | 540.50  | 11.99  | 10.75  | 4121.8  | 383.42 |
| krap            | 45.09  | 515.25  | 11.42  | 10.75  | 4256.8  | 395.98 |
| płoc            | 45.09  | 606.60  | 13.45  | 10.75  | 3967.8  | 369.09 |
| okoń            | 45.09  | 557.38  | 12.36  | 10.75  | 4402.0  | 421.24 |
|                 | Magnez |         |        | Wapń   |         |        |
| leszcz          | 25.68  | 287.36  | 11.07  | 65.43  | 530.72  | 8.10   |
| krap            | 25.68  | 320.13  | 12.47  | 65.43  | 446.37  | 6.82   |
| płoc            | 25.68  | 319.60  | 12.45  | 65.43  | 500.40  | 7.65   |
| okoń            | 25.68  | 277.23  | 10.79  | 65.43  | 286.62  | 4.38   |
|                 | Cynk   |         |        | Miedź  |         |        |
| leszcz          | 0.0249 | 6.862   | 275.58 | 0.0419 | 1.974   | 47.11  |
| krap            | 0.0249 | 7.148   | 287.11 | 0.0419 | 2.571   | 61.36  |
| płoc            | 0.0249 | 11.720  | 470.68 | 0.0419 | 0.940   | 22.43  |
| okoń            | 0.0249 | 7.188   | 288.67 | 0.0419 | 2.532   | 60.43  |
|                 | Żelazo |         |        | Mangan |         |        |
| leszcz          | 0.0795 | 11.751  | 147.81 | 0.0273 | 1.450   | 53.11  |
| krap            | 0.0795 | 10.710  | 134.72 | 0.0273 | 2.041   | 74.76  |
| płoc            | 0.0795 | 10.050  | 126.42 | 0.0273 | 2.056   | 75.31  |
| okoń            | 0.0795 | 7.895   | 99.31  | 0.0273 | 1.206   | 44.18  |

Tabela 9.5. Średnie stężenia wybranych składników mineralnych w próbkach wody Jeziora Żnińskiego Dużego

| Data<br>pobierania<br>próbek                                | Wartość średnia z czterech punktów poboru wody (mg/dm <sup>3</sup> ) |       |       |       |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
|                                                             | Na                                                                   | K     | Ca    | Mg    | Zn     | Cu     | Fe     | Mn     |
| 25.X.2002                                                   | 40.68                                                                | 9.95  | 70.92 | 25.11 | 0.0145 | 0.0585 | 0.0280 | 0.0129 |
| 20.XI.2002                                                  | 44.73                                                                | 11.34 | 60.88 | 26.38 | 0.0263 | 0.0828 | 0.0412 | 0.0451 |
| 15.I.2003                                                   | 24.02                                                                | 6.26  | 35.26 | 13.35 | 0.0368 | 0.0265 | 0.0471 | 0.0354 |
| 24.II.2003                                                  | 58.17                                                                | 13.29 | 77.36 | 32.74 | 0.0455 | 0.0493 | 0.0890 | 0.0170 |
| 7.III.2003                                                  | 47.74                                                                | 11.12 | 61.60 | 26.19 | 0.0273 | 0.0455 | 0.1138 | 0.0163 |
| 16.V.2003                                                   | 46.85                                                                | 10.52 | 84.26 | 27.98 | 0.0295 | 0.0493 | 0.0790 | 0.0368 |
| 25.VI.2003                                                  | 48.48                                                                | 10.65 | 68.11 | 28.69 | 0.0185 | 0.0398 | 0.1293 | 0.0290 |
| 12.VII.2003                                                 | 44.44                                                                | 11.84 | 59.37 | 23.09 | 0.0100 | 0.0185 | 0.0940 | 0.0185 |
| 24.IX.2003                                                  | 50.75                                                                | 11.74 | 71.11 | 27.57 | 0.0153 | 0.0068 | 0.0938 | 0.0350 |
| średnia ze<br>wszystkich<br>próbek<br>(mg/dm <sup>3</sup> ) | 45.09                                                                | 10.75 | 65.43 | 25.68 | 0.0249 | 0.0419 | 0.0795 | 0.0273 |

Tabela 9.6. Średnie stężenia wybranych wskaźników tlenowych i biogennych w próbach wody Jeziora Żnińskiego Dużego

| Data pobierania próbek       | Wartość średnia z czterech punktów poboru wody           |                                                 |                                                 |                                                     |                                                       |                                                      |      |
|------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------|
|                              | BZT <sub>5</sub><br>(mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ) | ChZT-Cr<br>(mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ) | ChZT-Mn<br>(mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ) | Azotany(V)<br>(mgNO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ) | Azotany(III)<br>(mgNO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ) | Ortofosfor.<br>(mgPO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ) | pH   |
| 20.XI.2002                   | 26.50                                                    | 68.25                                           | 13.18                                           | 0.84                                                | 0.062                                                 | 2.029                                                | 6.98 |
| 15.I.2003                    | 20.00                                                    | 32.00                                           | 12.02                                           | 0.56                                                | 0.023                                                 | 1.378                                                | 7.19 |
| 24.II.2003                   | 12.90                                                    | 110.74                                          | 13.40                                           | 0.76                                                | 0.071                                                 | -                                                    | 8.77 |
| 7.III.2003                   | 18.50                                                    | 113.00                                          | 10.70                                           | 0.47                                                | 0.033                                                 | 0.921                                                | 8.07 |
| 16.V.2003                    | 31.00                                                    | 114.40                                          | 12.85                                           | 0.36                                                | 0.092                                                 | 1.125                                                | 7.37 |
| 25.VI.2003                   | 22.00                                                    | 45.60                                           | 14.90                                           | 0.59                                                | 0.044                                                 | 0.961                                                | 8.68 |
| 12.VII.2003                  | 29.00                                                    | 65.00                                           | 10.90                                           | 0.17                                                | 0.140                                                 | 1.525                                                | 8.33 |
| 24.IX.2003                   | 33.00                                                    | 43.44                                           | 14.70                                           | 0.41                                                | 0.127                                                 | 1.378                                                | 7.79 |
| średnia ze wszystkich próbek | 24.11                                                    | 70.05                                           | 12.58                                           | 0.52                                                | 0.074                                                 | 1.293                                                | 7.89 |

Tabela 9.7. Średnie zawartości wybranych składników mineralnych w pobranych próbkach osadu Jeziora Żnińskiego Dużego

| Data pobierania próbek       | Wartość średnia z czterech punktów poboru wody |             |              |              |               |               |               |               |               |
|------------------------------|------------------------------------------------|-------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                              | Na<br>(g/kg)                                   | K<br>(g/kg) | Ca<br>(g/kg) | Mg<br>(g/kg) | Zn<br>(mg/kg) | Cu<br>(mg/kg) | Fe<br>(mg/kg) | Mn<br>(mg/kg) | Cr<br>(mg/kg) |
| 20.XI.2002                   | 30.59                                          | 9.88        | 11.94        | 1.01         | 42.42         | 51.61         | 4584.38       | 174.95        | 12.35         |
| 03.XI.2003                   | 29.15                                          | 9.24        | 7.08         | 0.68         | 29.75         | 13.46         | 3141.85       | 122.18        | 19.50         |
| średnia ze wszystkich próbek | 29.87                                          | 9.56        | 9.51         | 0.84         | 36.09         | 32.54         | 3863.08       | 148.56        | 15.93         |

Tabela 9.8. Zmiany zawartości wybranych wskaźników w wodach Jeziora Żnińskiego Dużego w latach 1976-2003

| Wskaźnik                                                 | 1976-1979 | 1987  | 1997  | 2002-2003 |
|----------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|-----------|
| BZT <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )   | 5.0       | 4.4   | 1.2   | 24.11     |
| ChZT-Cr (mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )            | 29.0      | 72.0  | 36.6  | 70.05     |
| P-PO <sub>4</sub> (mg PO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ) | 0.506     | 0.440 | 0.535 | 1.293     |
| Ca (mg Ca/dm <sup>3</sup> )                              | 90.2      | 90.0  | *     | 65.43     |

\* brak danych

**Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości badanych składników mineralnych (mg/kg s.m.) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby.**

**Tabela 9.9.** Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości sodu (g/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

**SÓD**

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |             |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|-------------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p    |
| NARZĄD     | 2     | 2,463249 | 177  | 0,014639243 | 168,2634 | 0           |
| GATUNEK    | 3     | 0,00237  | 177  | 0,014639243 | 0,161924 | 0,921853006 |
| INTERAKCJA | 6     | 0,019521 | 177  | 0,014639243 | 1,333457 | 0,244550139 |

**Tabela 9.9a.** Wyniki testu T-Tuckeya dla sodu (znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| sód         | {1} | {2} | {3} |
|-------------|-----|-----|-----|
| skrzela {1} |     | +   | +   |
| mięsień {2} | +   |     | +   |
| wątroba {3} | +   | +   |     |

**Tabela 9.10.** Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości wapnia (g/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

**WAPŃ**

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |             |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|-------------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p    |
| NARZĄD     | 2     | 40,90923 | 177  | 0,015532484 | 2633,785 | 0           |
| GATUNEK    | 3     | 0,108211 | 177  | 0,015532484 | 6,966772 | 0,000185779 |
| INTERAKCJA | 6     | 0,168996 | 177  | 0,015532484 | 10,88016 | 2,67943E-10 |

**Tabela 9.10a.** Wyniki testu T-Tuckeya dla wapnia (znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| wapń               | skrzela |     |     |     | mięsień |     |     |     | wątroba |      |      |      |
|--------------------|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|---------|------|------|------|
|                    | {1}     | {2} | {3} | {4} | {5}     | {6} | {7} | {8} | {9}     | {10} | {11} | {12} |
| skrzela leszcz {1} |         | -   | -   | -   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela krap {2}   | -       |     | -   | -   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela płoć {3}   | -       | -   |     | -   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela okoń {4}   | -       | -   | -   |     | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień leszcz {5} | +       | +   | +   | +   |         | -   | -   | +   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień krap {6}   | +       | +   | +   | +   | -       |     | -   | +   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień płoć {7}   | +       | +   | +   | +   | -       | -   |     | +   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień okoń {8}   | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   |     | -       | -    | -    | -    |
| wątroba leszcz {9} | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | -   |         | -    | -    | -    |
| wątroba krap {10}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | -   | -       |      | -    | -    |
| wątroba płoć {11}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | -   | -       | -    |      | -    |
| wątroba okoń {12}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | -   | -       | -    | -    |      |

Tabela 9.11. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości magnezu (g/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

MAGNEZ

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |             |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|-------------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p    |
| NARZĄD     | 2     | 1,425929 | 177  | 0,005269943 | 270,5778 | 0           |
| GATUNEK    | 3     | 0,126618 | 177  | 0,005269943 | 24,02645 | 4,30606E-13 |
| INTERAKCJA | 6     | 0,076751 | 177  | 0,005269943 | 14,56387 | 1,75152E-13 |

Tabela 9.11a. Wyniki testu T-Tuckeya dla magnezu (znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| magnez             | skrzela |     |     |     | mięsień |     |     |     | wątroba |      |      |      |
|--------------------|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|---------|------|------|------|
|                    | {1}     | {2} | {3} | {4} | {5}     | {6} | {7} | {8} | {9}     | {10} | {11} | {12} |
| skrzela leszcz {1} |         | -   | -   | +   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela krap {2}   | -       |     | -   | +   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela płoć {3}   | -       | -   |     | +   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela okoń {4}   | +       | +   | +   |     | -       | -   | -   | -   | +       | -    | +    | +    |
| mięsień leszcz {5} | +       | +   | +   | -   |         | -   | -   | -   | +       | -    | +    | +    |
| mięsień krap {6}   | +       | +   | +   | -   | -       |     | -   | -   | +       | -    | +    | +    |
| mięsień płoć {7}   | +       | +   | +   | -   | -       | -   |     | -   | +       | -    | +    | +    |
| mięsień okoń {8}   | +       | +   | +   | -   | -       | -   | -   |     | +       | -    | +    | +    |
| wątroba leszcz {9} | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   |         | -    | -    | -    |
| wątroba krap {10}  | +       | +   | +   | -   | -       | -   | -   | -   | -       |      | -    | +    |
| wątroba płoć {11}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   | -       | -    |      | -    |
| wątroba okoń {12}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   | -       | +    | -    |      |

Tabela 9.12. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości potasu (g/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

POTAS

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |             |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|-------------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p    |
| NARZĄD     | 2     | 2,182853 | 177  | 0,003757179 | 580,982  | 0           |
| GATUNEK    | 3     | 0,004286 | 177  | 0,003757179 | 1,140805 | 0,334061056 |
| INTERAKCJA | 6     | 0,012392 | 177  | 0,003757179 | 3,298157 | 0,0042178   |

Tabela 9.12a. Wyniki testu T-Tuckeya dla potasu (znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| potas       | {1} | {2} | {3} |
|-------------|-----|-----|-----|
| skrzela {1} |     | +   | +   |
| mięsień {2} | +   |     | +   |
| wątroba {3} | +   | +   |     |

**Tabela 9.13.** Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości **cynku** (mg/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

**CYNK**

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |          |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|----------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p |
| NARZĄD     | 2     | 7,158379 | 177  | 0,010553333 | 678,3051 | 0        |
| GATUNEK    | 3     | 2,008977 | 177  | 0,010553333 | 190,3642 | 0        |
| INTERAKCJA | 6     | 0,712351 | 177  | 0,010553333 | 67,50011 | 0        |

**Tabela 9.13a.** Wyniki testu T-Tuckeya dla **cynku** (znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| cynk               | skrzela |     |     |     | mięsień |     |     |     | wątroba |      |      |      |
|--------------------|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|---------|------|------|------|
|                    | {1}     | {2} | {3} | {4} | {5}     | {6} | {7} | {8} | {9}     | {10} | {11} | {12} |
| skrzela leszcz {1} |         | -   | +   | -   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | -    |
| skrzela krap {2}   | -       |     | +   | -   | +       | +   | +   | +   | +       | -    | +    | -    |
| skrzela płoć {3}   | +       | +   |     | +   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela okoń {4}   | -       | -   | +   |     | +       | +   | +   | +   | +       | -    | +    | -    |
| mięsień leszcz {5} | +       | +   | +   | +   |         | -   | +   | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień krap {6}   | +       | +   | +   | +   | -       |     | +   | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień płoć {7}   | +       | +   | +   | +   | +       | +   |     | +   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień okoń {8}   | +       | +   | +   | +   | -       | -   | +   |     | +       | +    | +    | +    |
| wątroba leszcz {9} | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   |         | -    | +    | -    |
| wątroba krap {10}  | +       | -   | +   | -   | +       | +   | +   | +   | -       |      | +    | -    |
| wątroba płoć {11}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   | +       | +    |      | +    |
| wątroba okoń {12}  | -       | -   | +   | -   | +       | +   | +   | +   | -       | -    | +    |      |

**Tabela 9.14.** Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości **miedzi** (mg/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

**MIEDŹ**

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |             |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|-------------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p    |
| NARZĄD     | 2     | 8,955314 | 173  | 0,095492624 | 93,78016 | 2,58462E-28 |
| GATUNEK    | 3     | 0,475084 | 173  | 0,095492624 | 4,975089 | 0,002457118 |
| INTERAKCJA | 6     | 0,479924 | 173  | 0,095492624 | 5,025767 | 8,94792E-05 |

**Tabela 9.14a.** Wyniki testu T-Tuckeya dla **miedzi** (znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| miedź              | skrzela |     |     |     | mięsień |     |     |     | wątroba |      |      |      |
|--------------------|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|---------|------|------|------|
|                    | {1}     | {2} | {3} | {4} | {5}     | {6} | {7} | {8} | {9}     | {10} | {11} | {12} |
| skrzela leszcz {1} |         | -   | -   | -   | -       | -   | +   | -   | +       | +    | +    | -    |
| skrzela krap {2}   | -       |     | -   | -   | -       | -   | -   | -   | +       | +    | +    | -    |
| skrzela płoć {3}   | -       | -   |     | -   | -       | -   | -   | -   | +       | +    | +    | -    |
| skrzela okoń {4}   | -       | -   | -   |     | -       | -   | -   | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień leszcz {5} | -       | -   | -   | -   |         | -   | -   | -   | +       | +    | +    | -    |
| mięsień krap {6}   | -       | -   | -   | -   | -       |     | -   | -   | +       | +    | +    | -    |
| mięsień płoć {7}   | +       | -   | -   | -   | -       | -   |     | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień okoń {8}   | -       | -   | -   | -   | -       | -   | -   |     | +       | +    | +    | -    |
| wątroba leszcz {9} | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   |         | -    | -    | -    |
| wątroba krap {10}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   | -       |      | -    | -    |
| wątroba płoć {11}  | +       | +   | +   | +   | +       | +   | +   | +   | -       | -    |      | +    |
| wątroba okoń {12}  | -       | -   | -   | +   | -       | -   | +   | -   | -       | -    | +    |      |

Tabela 9.15. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości żelaza (mg/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

ŻELAZO

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |             |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|-------------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p    |
| NARZĄD     | 2     | 11,42198 | 169  | 0,043500703 | 262,5699 | 0           |
| GATUNEK    | 3     | 0,227264 | 169  | 0,043500703 | 5,224386 | 0,001789237 |
| INTERAKCJA | 6     | 0,0868   | 169  | 0,043500703 | 1,995366 | 0,068938792 |

Tabela 9.15a. Wyniki testu T-Tuckeya dla żelaza (znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| żelazo             | skrzela |     |     |     | mięsień |     |     |     | wątroba |      |      |      |
|--------------------|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|---------|------|------|------|
|                    | {1}     | {2} | {3} | {4} | {5}     | {6} | {7} | {8} | {9}     | {10} | {11} | {12} |
| skrzela leszcz {1} |         | -   | -   | -   | +       | +   | +   | +   | -       | -    | -    | -    |
| skrzela krap {2}   | -       |     | -   | -   | +       | +   | +   | +   | -       | -    | -    | -    |
| skrzela płoć {3}   | -       | -   |     | -   | +       | +   | +   | +   | -       | -    | -    | -    |
| skrzela okoń {4}   | -       | -   | -   |     | +       | +   | +   | +   | -       | +    | -    | -    |
| mięsień leszcz {5} | +       | +   | +   | +   |         | -   | -   | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień krap {6}   | +       | +   | +   | +   | -       |     | -   | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień płoć {7}   | +       | +   | +   | +   | -       | -   |     | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień okoń {8}   | +       | +   | +   | +   | -       | -   | -   |     | +       | +    | +    | +    |
| wątroba leszcz {9} | -       | -   | -   | -   | +       | +   | +   | +   |         | -    | -    | -    |
| wątroba krap {10}  | -       | -   | -   | +   | +       | +   | +   | +   | -       |      | -    | -    |
| wątroba płoć {11}  | -       | -   | -   | -   | +       | +   | +   | +   | -       | -    |      | -    |
| wątroba okoń {12}  | -       | -   | -   | -   | +       | +   | +   | +   | -       | -    | -    |      |

Tabela 9.16. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji zawartości manganu (mg/kg) po transformacji logarytmicznej, w zależności od rodzaju narządu i gatunku ryby

MANGAN

|            | df    | MS       | df   | MS          |          |             |
|------------|-------|----------|------|-------------|----------|-------------|
| efekt      | Efekt | Efekt    | Błąd | Błąd        | F        | poziom p    |
| NARZĄD     | 2     | 10,72454 | 177  | 0,023475686 | 456,836  | 0           |
| GATUNEK    | 3     | 0,098937 | 177  | 0,023475686 | 4,214427 | 0,006585188 |
| INTERAKCJA | 6     | 0,122704 | 177  | 0,023475686 | 5,226836 | 5,59209E-05 |

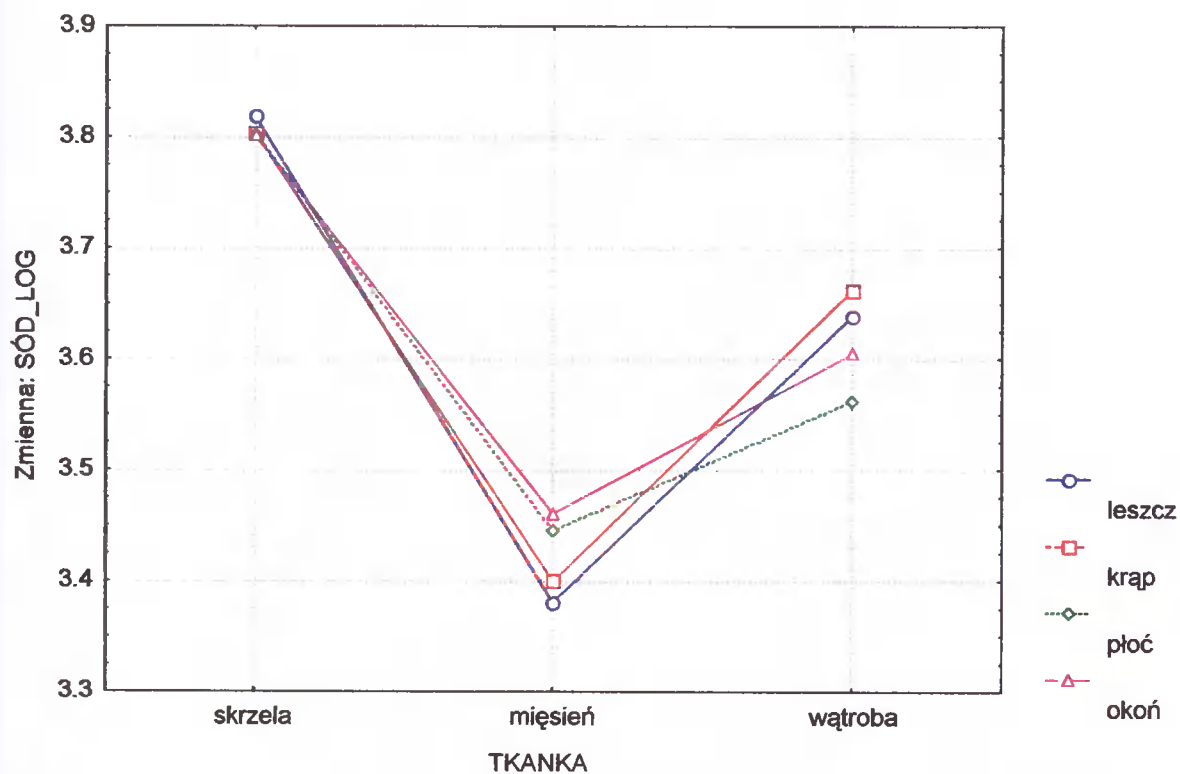
Tabela 9.16a. Wyniki testu T-Tuckeya dla manganu znakiem (+) zaznaczono różnice istotne przy poziomie  $p < 0.01$ , natomiast znakiem (-) zaznaczono brak statystycznie istotnych różnic)

| mangan             | skrzela |     |     |     | mięsień |     |     |     | wątroba |      |      |      |
|--------------------|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|---------|------|------|------|
|                    | {1}     | {2} | {3} | {4} | {5}     | {6} | {7} | {8} | {9}     | {10} | {11} | {12} |
| skrzela leszcz {1} |         | -   | -   | -   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela krap {2}   | -       |     | -   | -   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| skrzela płoć {3}   | -       | -   |     | -   | +       | +   | +   | +   | +       | +    | -    | +    |
| skrzela okoń {4}   | -       | -   | -   |     | +       | +   | +   | +   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień leszcz {5} | +       | +   | +   | +   |         | +   | -   | -   | +       | +    | +    | +    |
| mięsień krap {6}   | +       | +   | +   | +   | +       |     | -   | +   | -       | -    | +    | -    |
| mięsień płoć {7}   | +       | +   | +   | +   | -       | -   |     | -   | -       | -    | +    | -    |
| mięsień okoń {8}   | +       | +   | +   | +   | -       | +   | -   |     | +       | +    | +    | +    |
| wątroba leszcz {9} | +       | +   | +   | +   | +       | -   | -   | +   |         | -    | -    | -    |
| wątroba krap {10}  | +       | +   | +   | +   | +       | -   | -   | +   | -       |      | -    | -    |
| wątroba płoć {11}  | +       | +   | -   | +   | +       | +   | +   | +   | -       | -    |      | -    |
| wątroba okoń {12}  | +       | +   | +   | +   | +       | -   | -   | +   | -       | -    | -    |      |

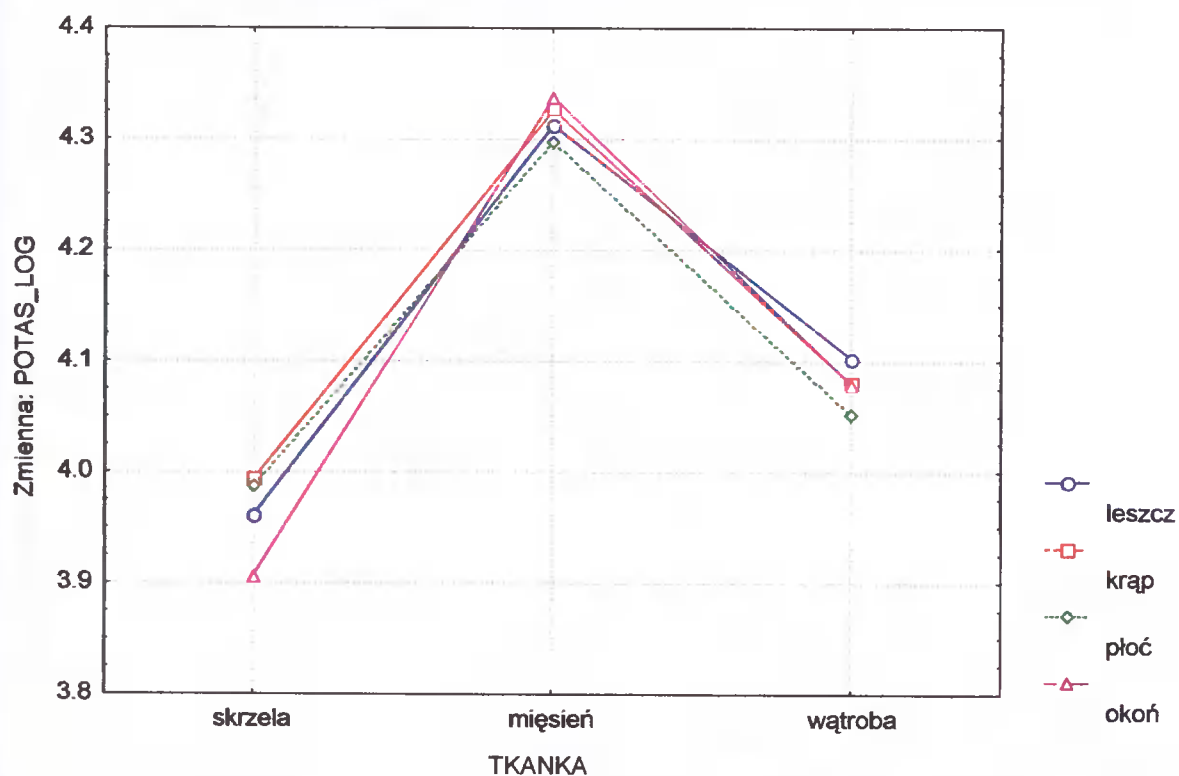




## Ilustracja dwuczynnikowej ANOVA

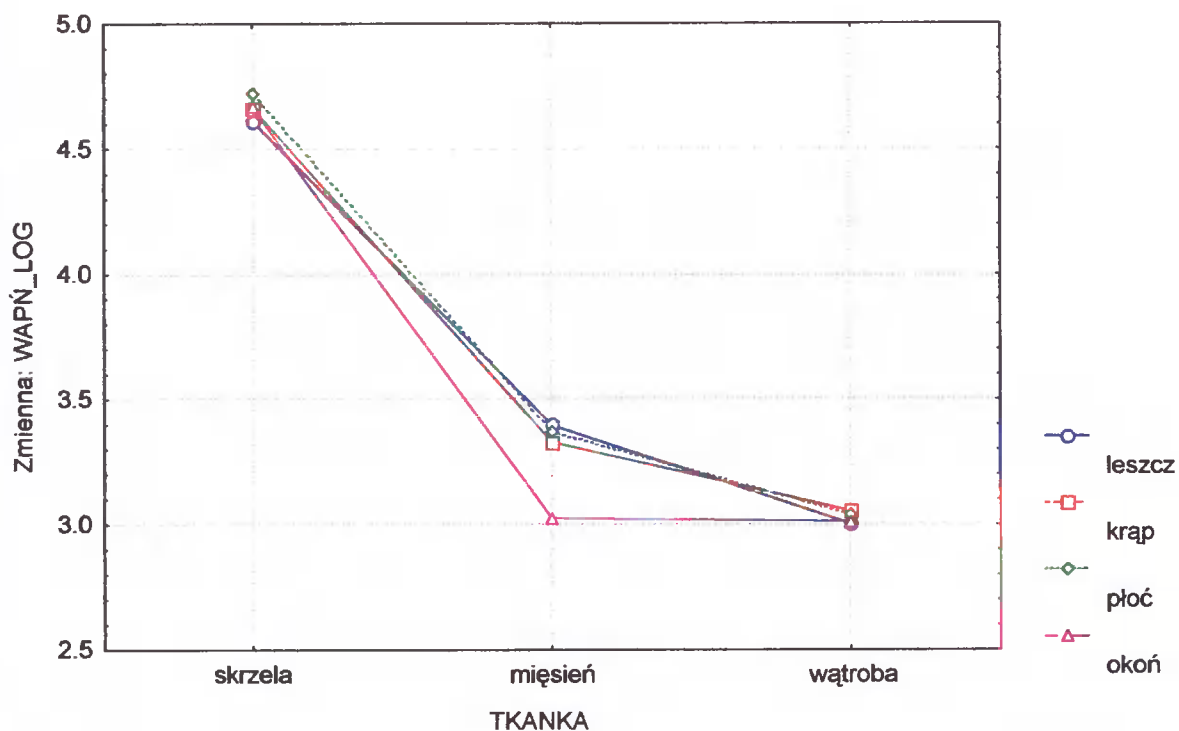


Rys. 9.1. Średnie stężenia sodu (g/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej -  $\log_{10}$ )

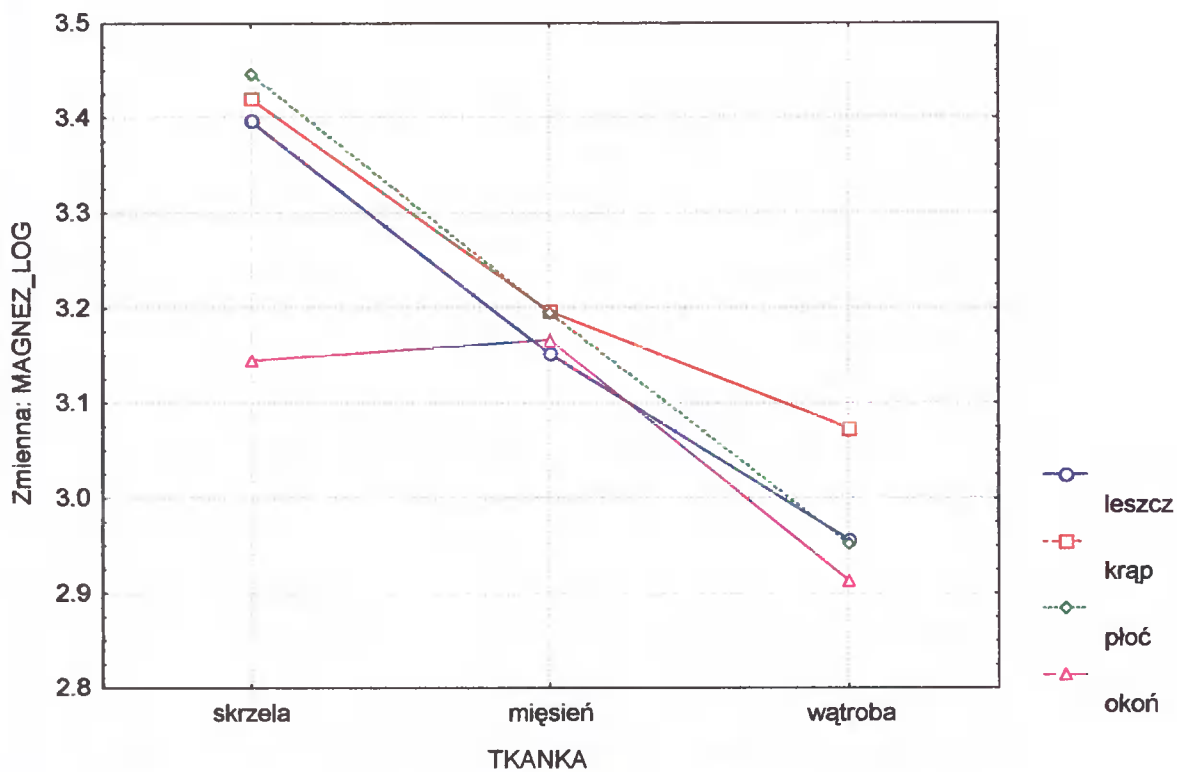


Rys. 9.2. Średnie stężenia potasu (g/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej -  $\log_{10}$ )

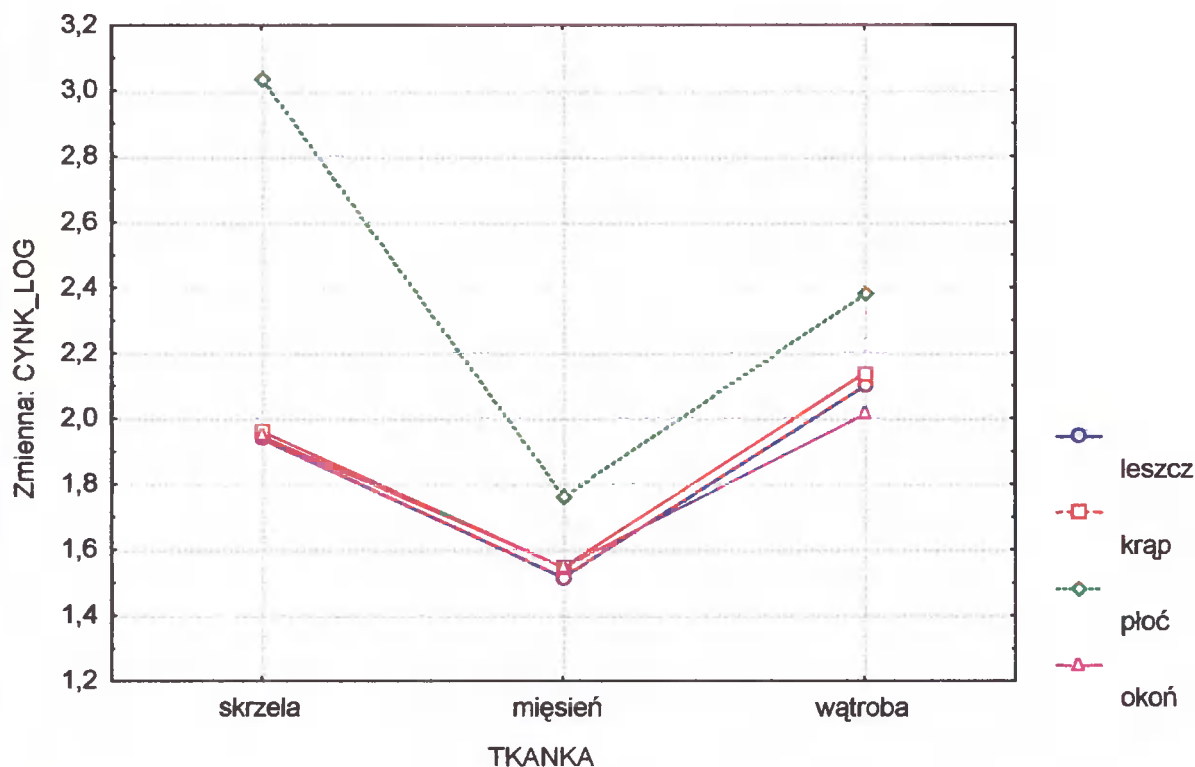




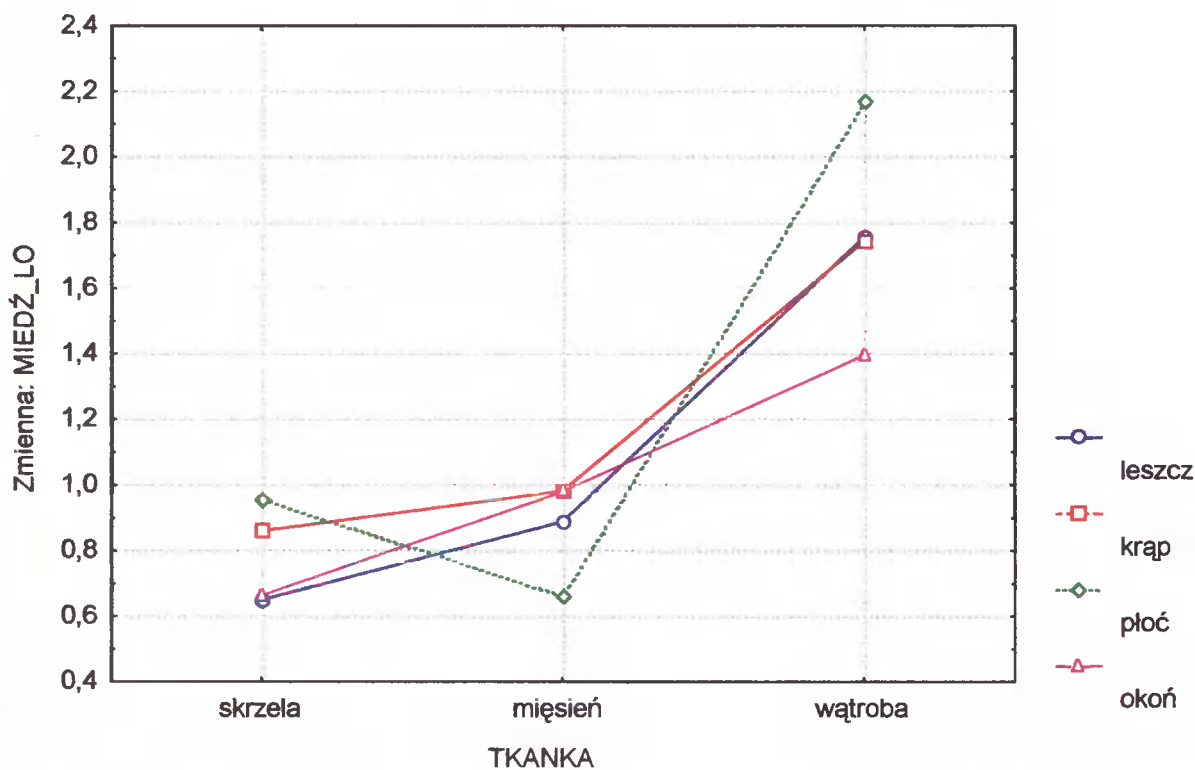
Rys. 9.3. Średnie stężenia **wapnia** (g/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej -  $\log_{10}$ )



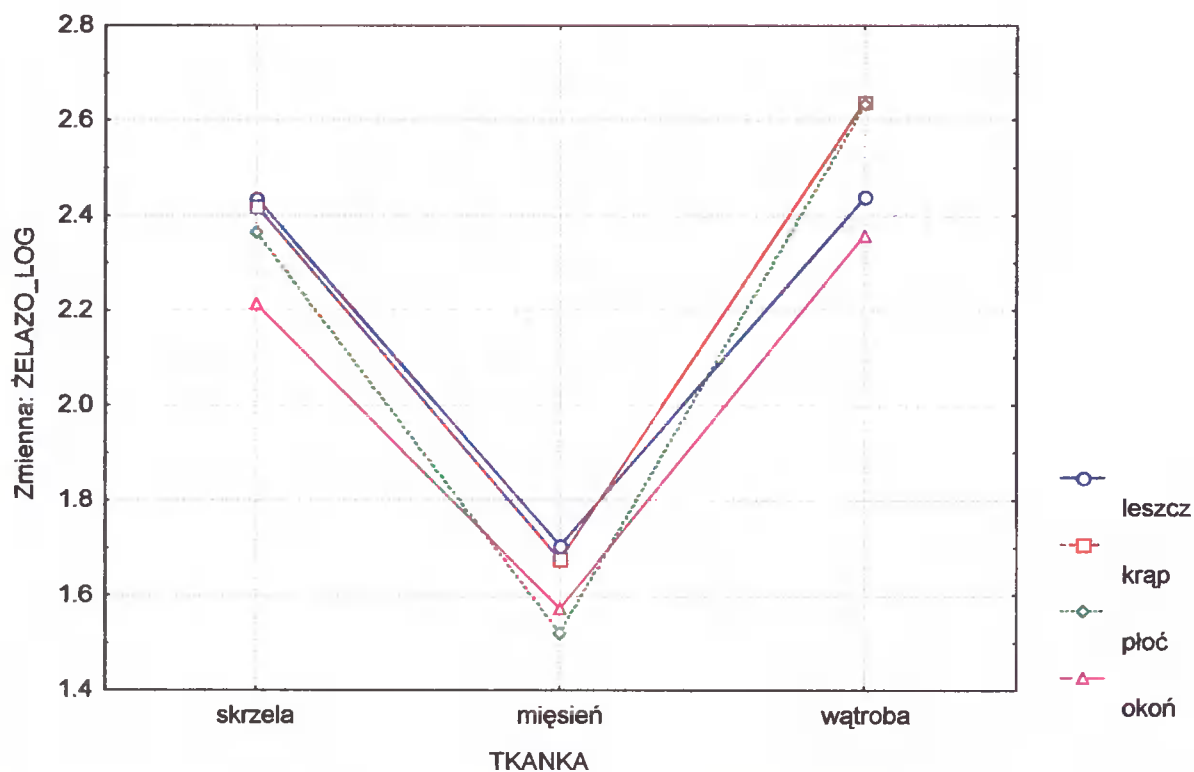
Rys. 9.4. Średnie stężenia **magnezu** (g/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej -  $\log_{10}$ )



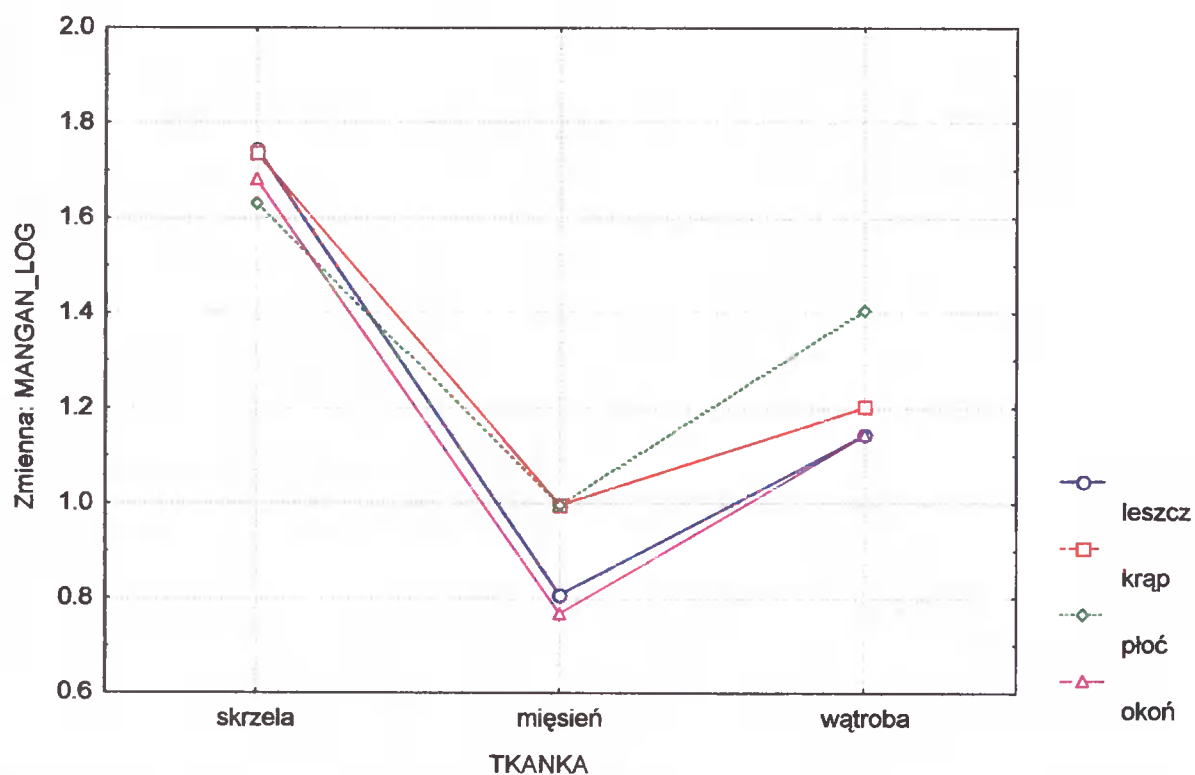
Rys. 9.5. Średnie stężenia **cynku** (mg/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej - log<sub>10</sub>)



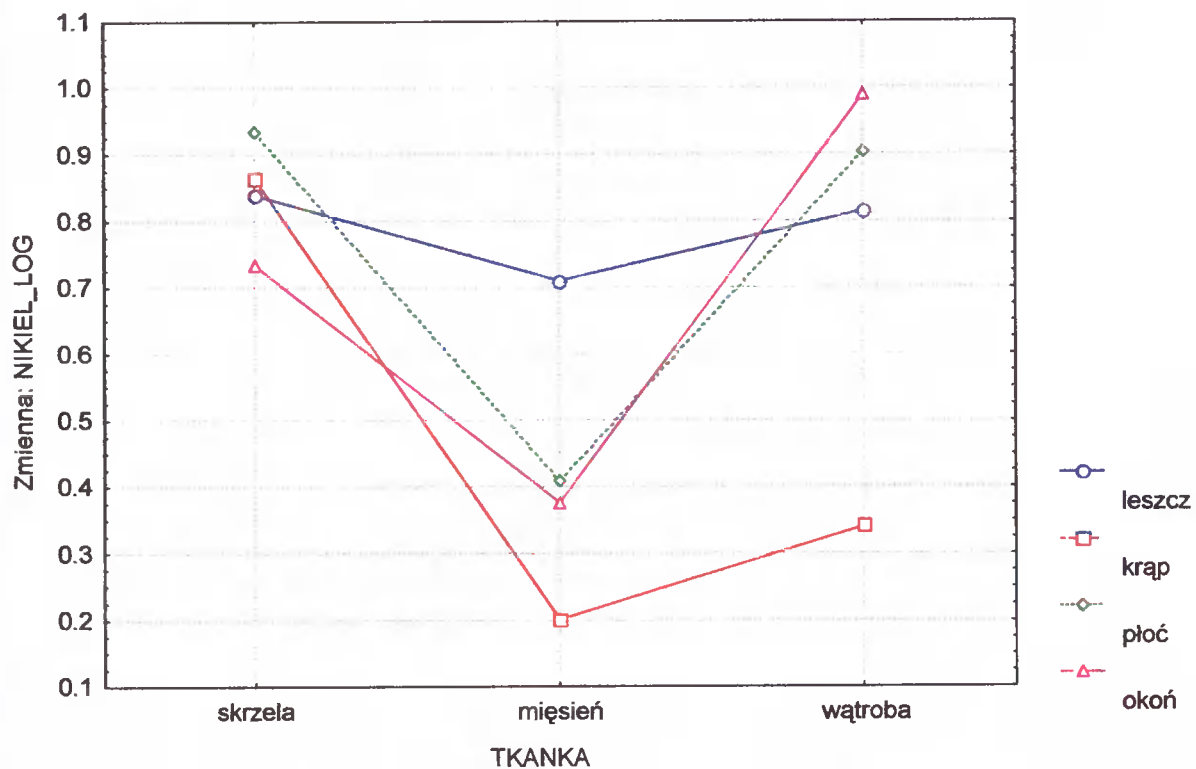
Rys. 9.6. Średnie stężenia **miedzi** (mg/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej - log<sub>10</sub>)



Rys. 9.7. Średnie stężenia **żelaza** (mg/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej -  $\log_{10}$ )



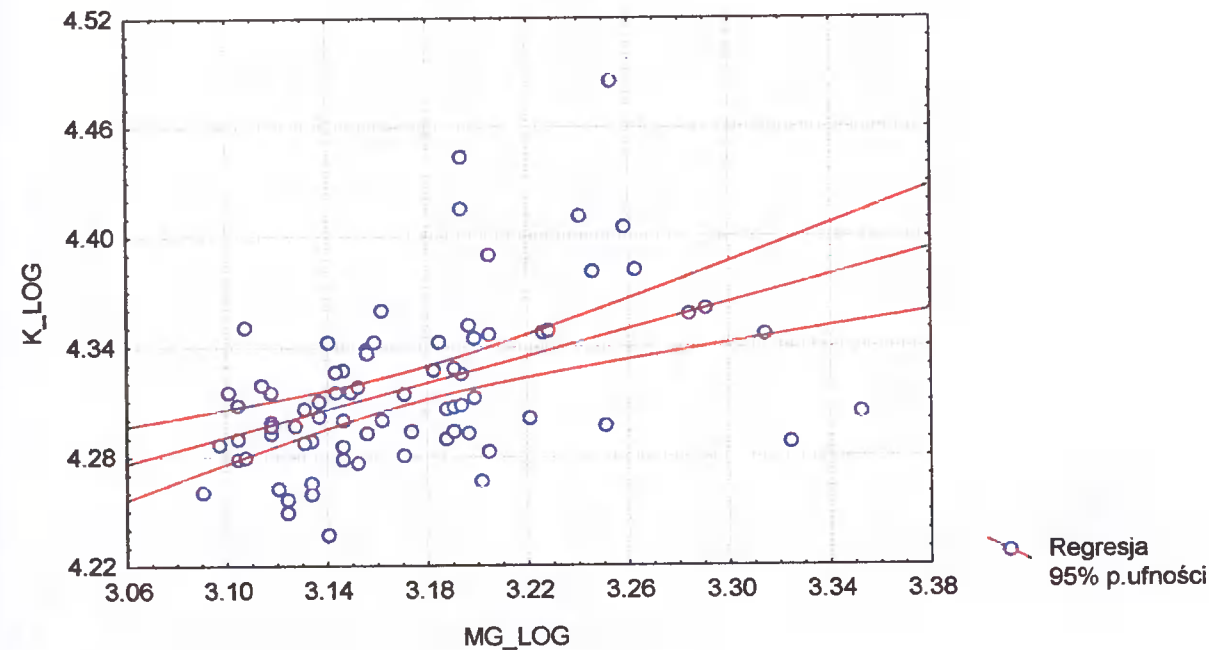
Rys. 9.8. Średnie stężenia **manganu** (mg/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej -  $\log_{10}$ )



Rys. 9.9. Średnie stężenia **niklu** (mg/kg s.m.) w narządach dla czterech gatunków ryb (wyniki po transformacji logarytmicznej - log<sub>10</sub>)

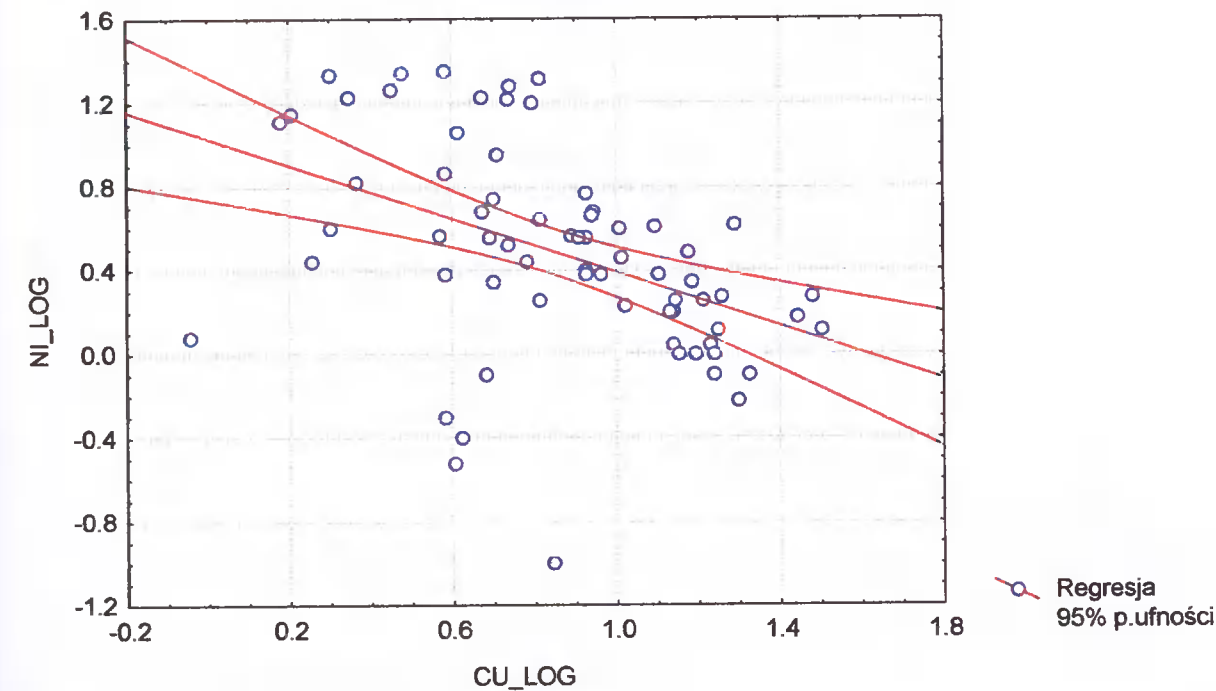
Przykładowe wykresy korelacji między zmiennymi oznaczonymi w narzędziach (wyniki po transformacji logarytmicznej - log<sub>10</sub>)

$K\_LOG = 3.1552 + .36635 * MG\_LOG$   
Wsp. korelacji = .46611



Rys. 9.10. Wykres korelacji K - Mg w mięśniu ryb

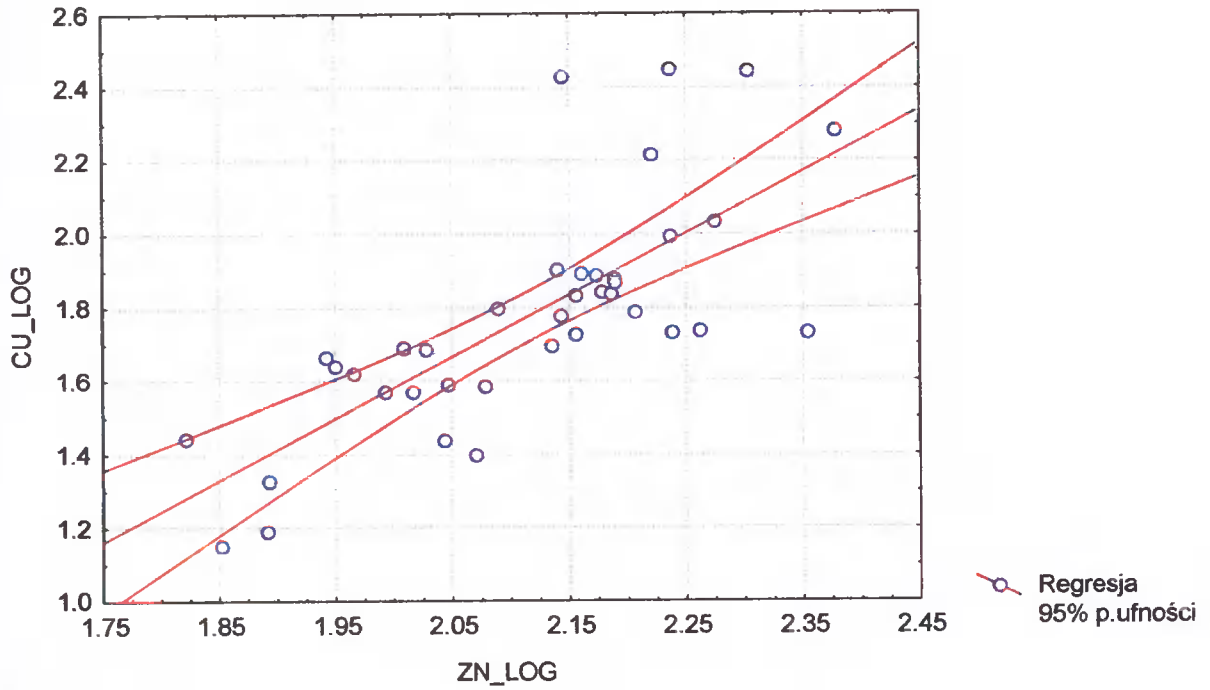
$NI\_LOG = 1.0305 - .6405 * CU\_LOG$   
Wsp. korelacji = -.4409



Rys. 9.11. Wykres korelacji Ni - Cu w mięśniu ryb

$$\text{CU\_LOG} = -1.777 + 1.6795 * \text{ZN\_LOG}$$

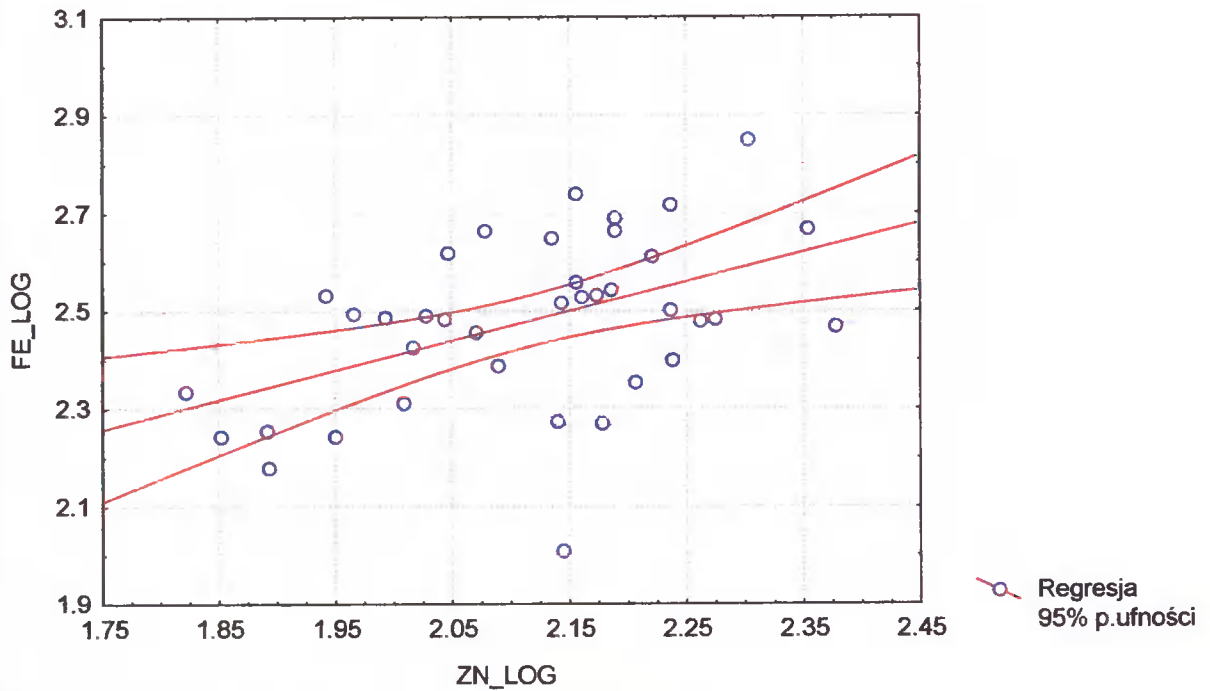
Wsp. korelacji = .74922



Rys. 9.12. Wykres korelacji Cu - Zn w wątrobie ryb

$$\text{FE\_LOG} = 1.2048 + .60195 * \text{ZN\_LOG}$$

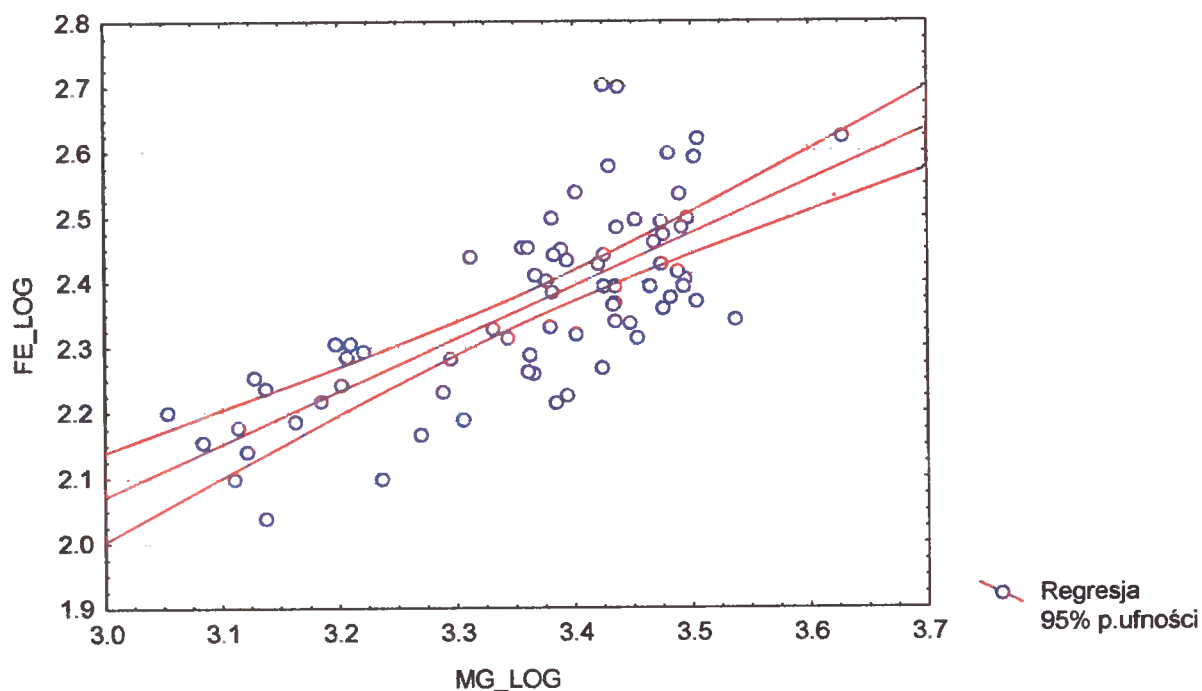
Wsp. korelacji = .47150



Rys. 9.13. Wykres korelacji Fe - Zn w wątrobie ryb

$$FE\_LOG = -.3535 + .80825 * MG\_LOG$$

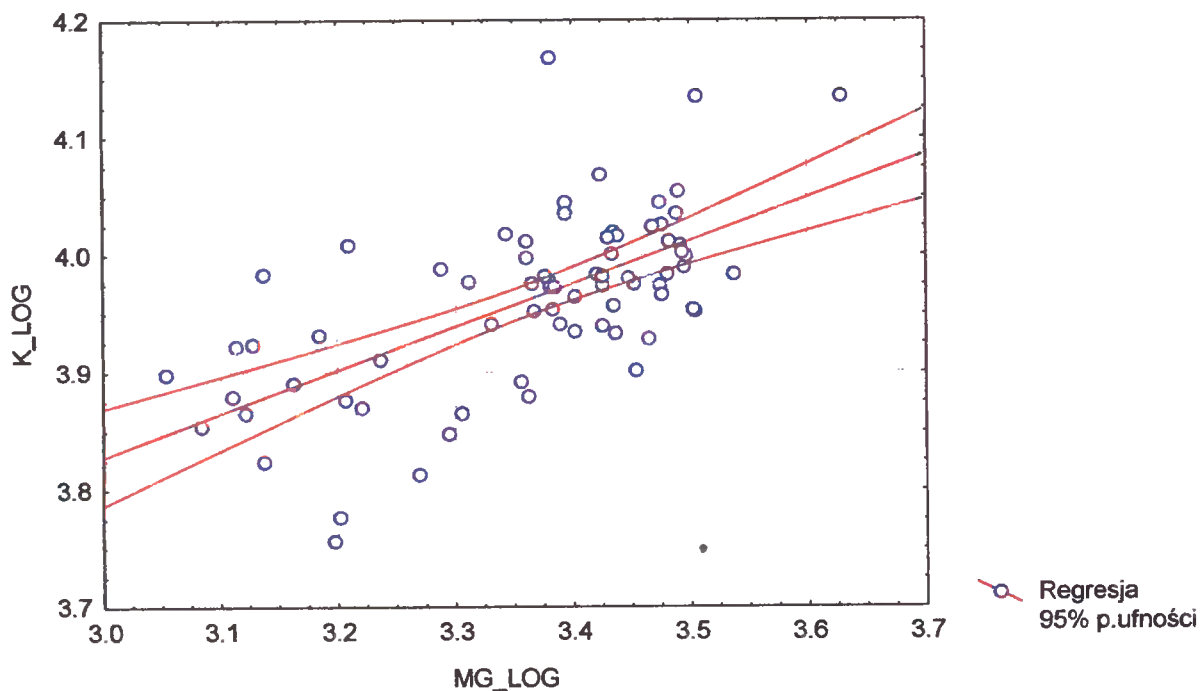
Wsp. korelacji = .73244



Rys. 9.14. Wykres korelacji Fe - Mg w **skrzelach** ryb

$$K\_LOG = 2.7225 + .36852 * MG\_LOG$$

Wsp. korelacji = .63119

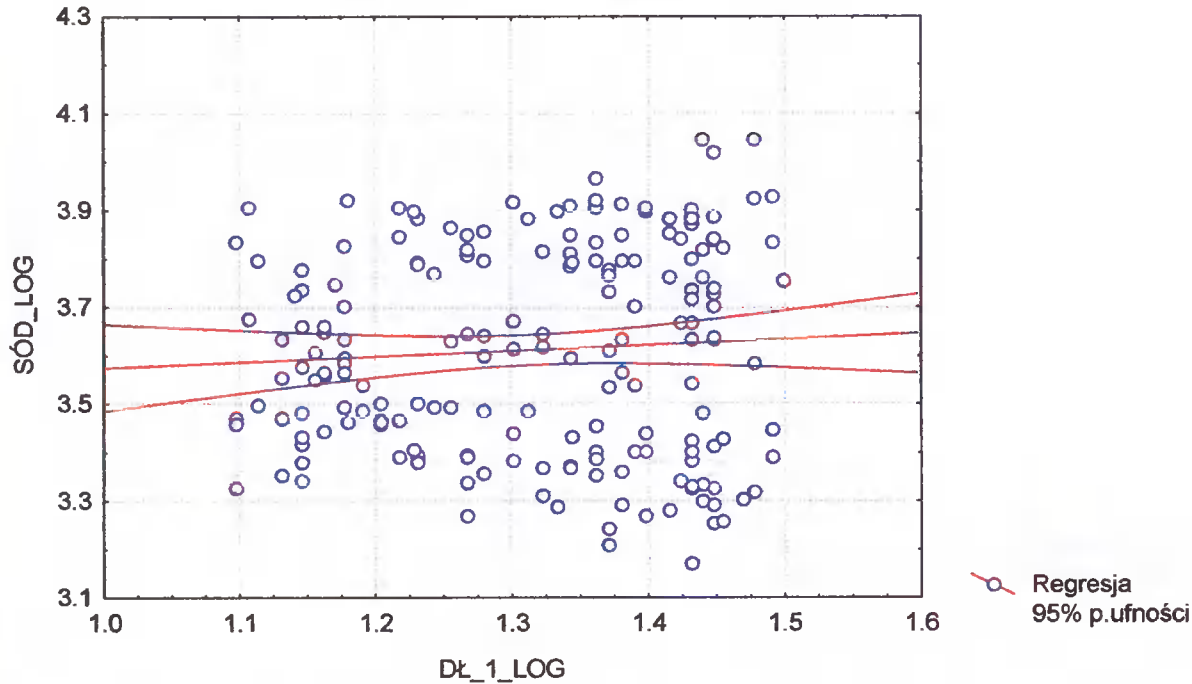


Rys. 9.15. Wykres korelacji K - Mg w **skrzelach** ryb

**Zależność stężenia metali w narządach od wielkości ryb (długości ciała)**

$SOD\_LOG = 3.5153 + .07274 * DŁ\_1\_LOG$

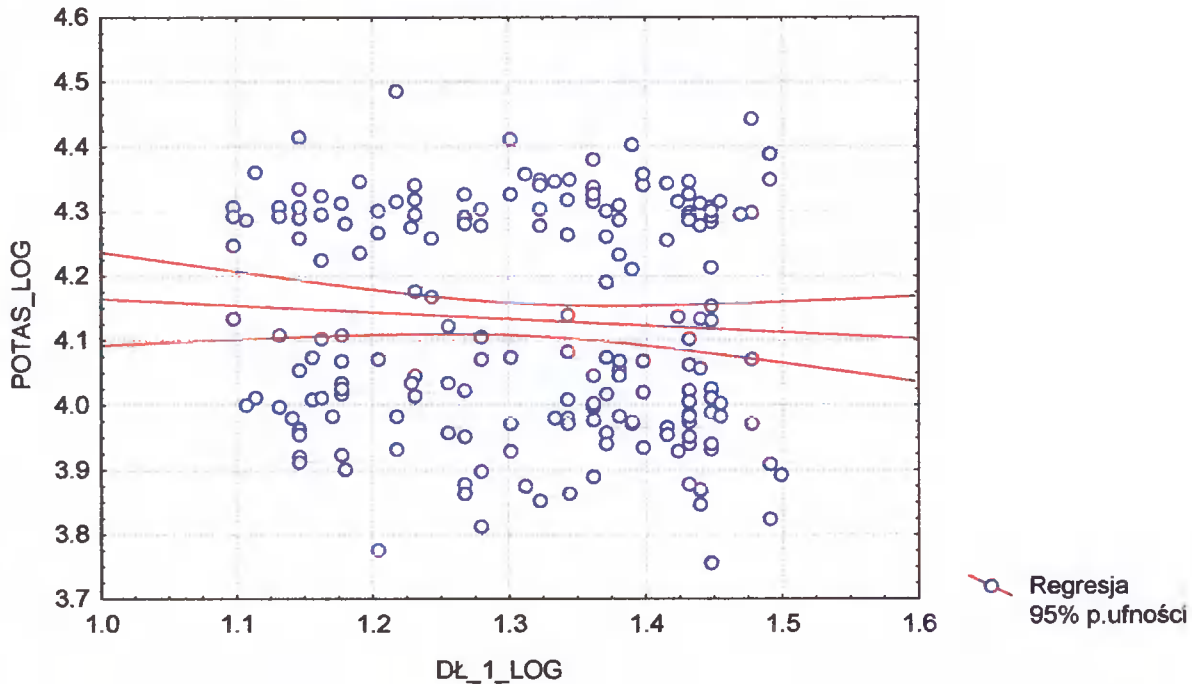
Wsp. korelacji = .05380



Rys. 9.16. Wykres (log-log) zależności zawartości sodu (g/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)

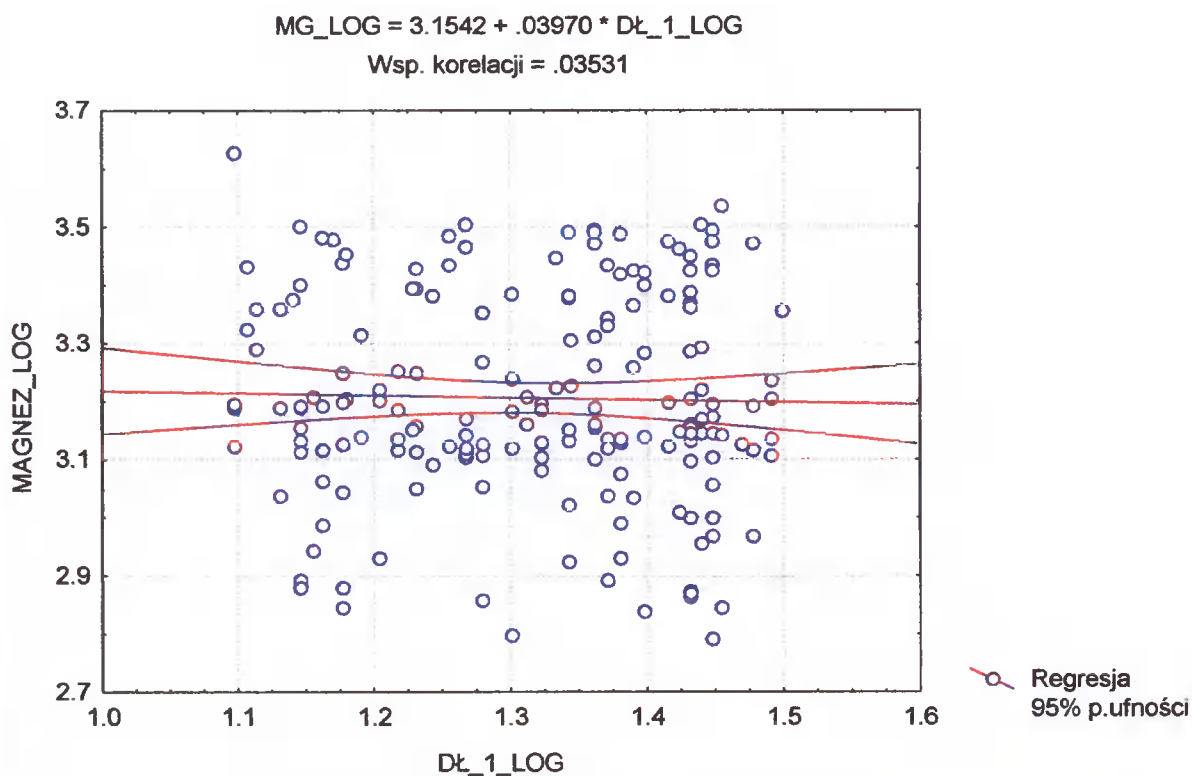
$K\_LOG = 4.1642 - .0240 * DŁ\_1\_LOG$

Wsp. korelacji = -.0220

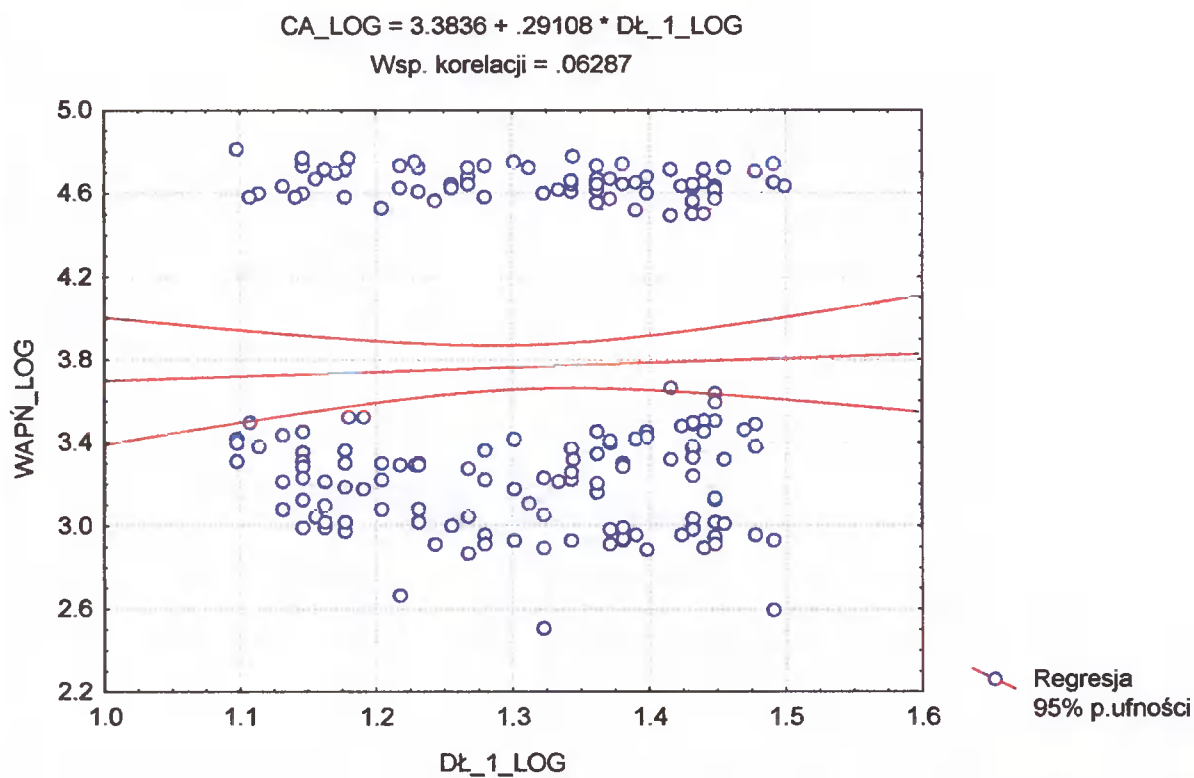


Rys. 9.17. Wykres (log-log) zależności zawartości potasu (g/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)





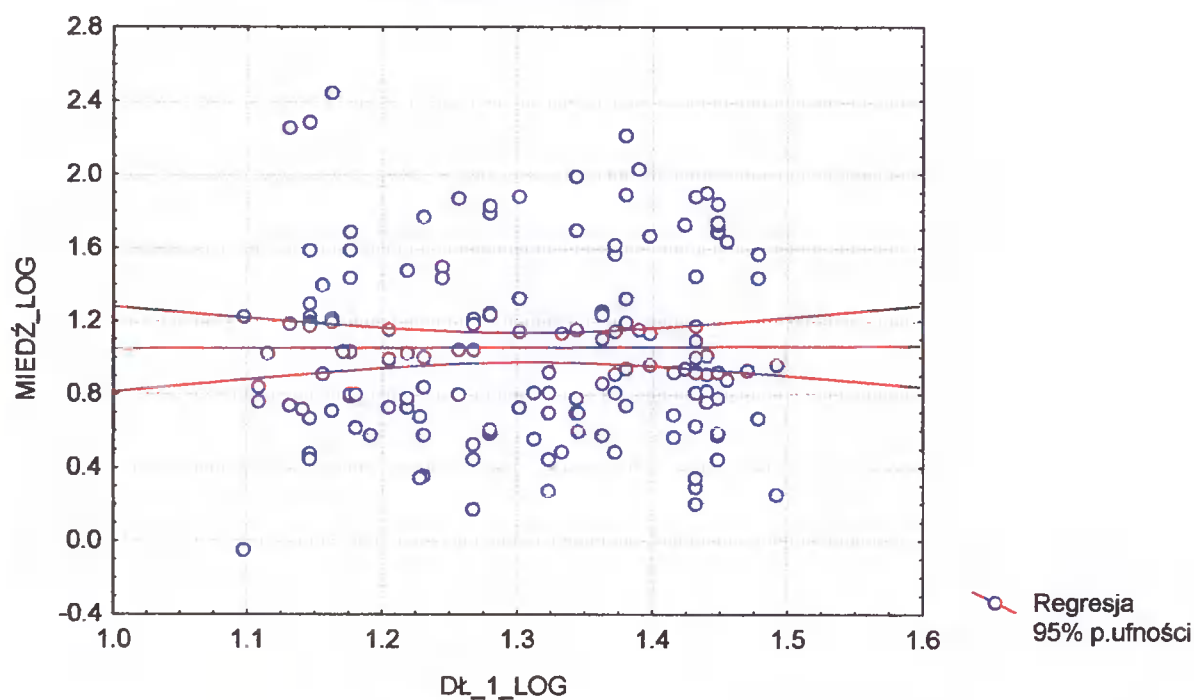
Rys. 9.18. Wykres (log-log) zależności zawartości **magnezu** (g/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



Rys. 9.19. Wykres (log-log) zależności zawartości **wapnia** (g/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)

$$\text{MIEDŹ\_LOG} = 1,0169 + ,02804 * \text{DŁ\_1\_LOG}$$

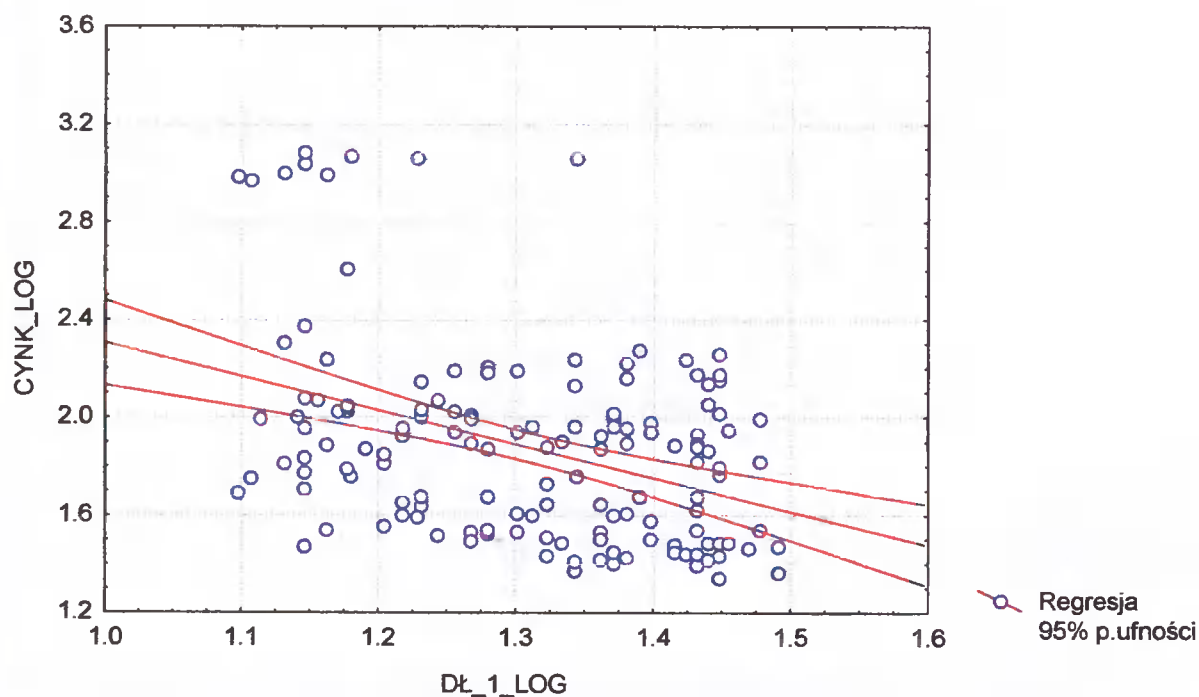
Wsp. korelacji = ,00648



Rys. 9.20. Wykres (log-log) zależności zawartości **miedzi** (mg/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)

$$\text{CYNK\_LOG} = 3,6827 - 1,379 * \text{DŁ\_1\_LOG}$$

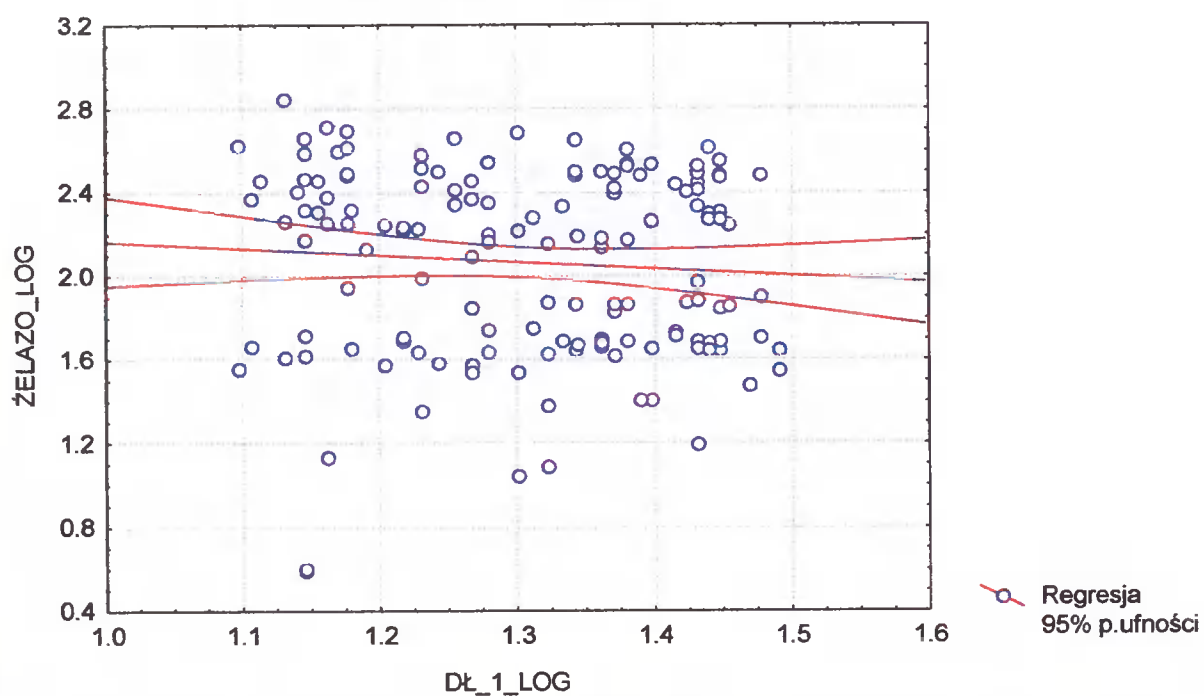
Wsp. korelacji = -,3911



Rys. 9.21. Wykres (log-log) zależności zawartości **cynku** (mg/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)

$$\text{ŻEL\_LOG} = 2,4925 - ,3275 * \text{DŁ\_1\_LOG}$$

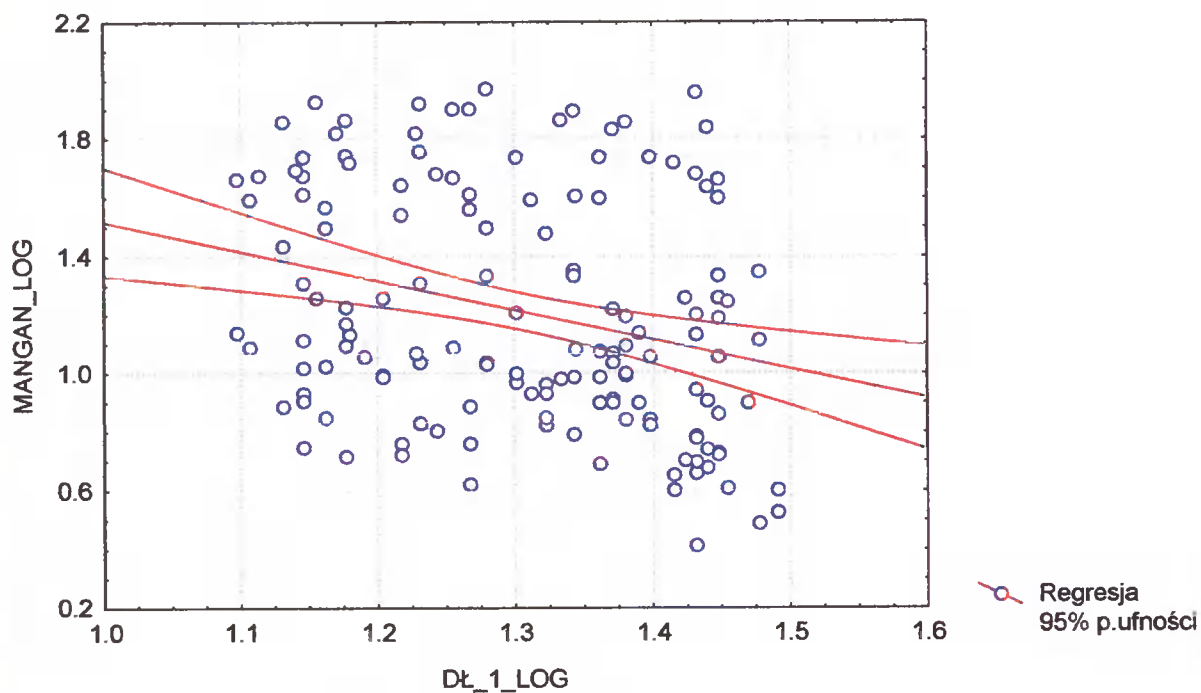
Wsp. korelacji = -,0823



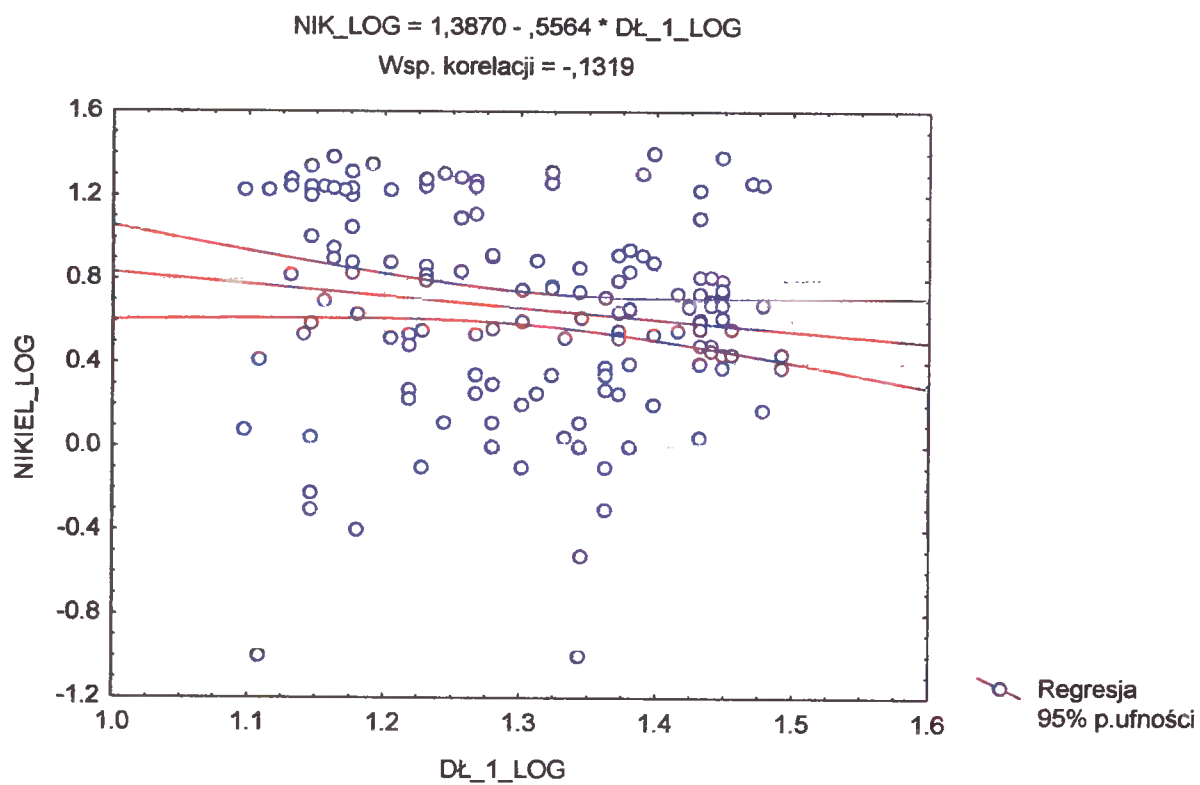
Rys. 9.22. Wykres (log-log) zależności zawartości **żelaza** (mg/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)

$$\text{MANG\_LOG} = 2,5206 - 1,003 * \text{DŁ\_1\_LOG}$$

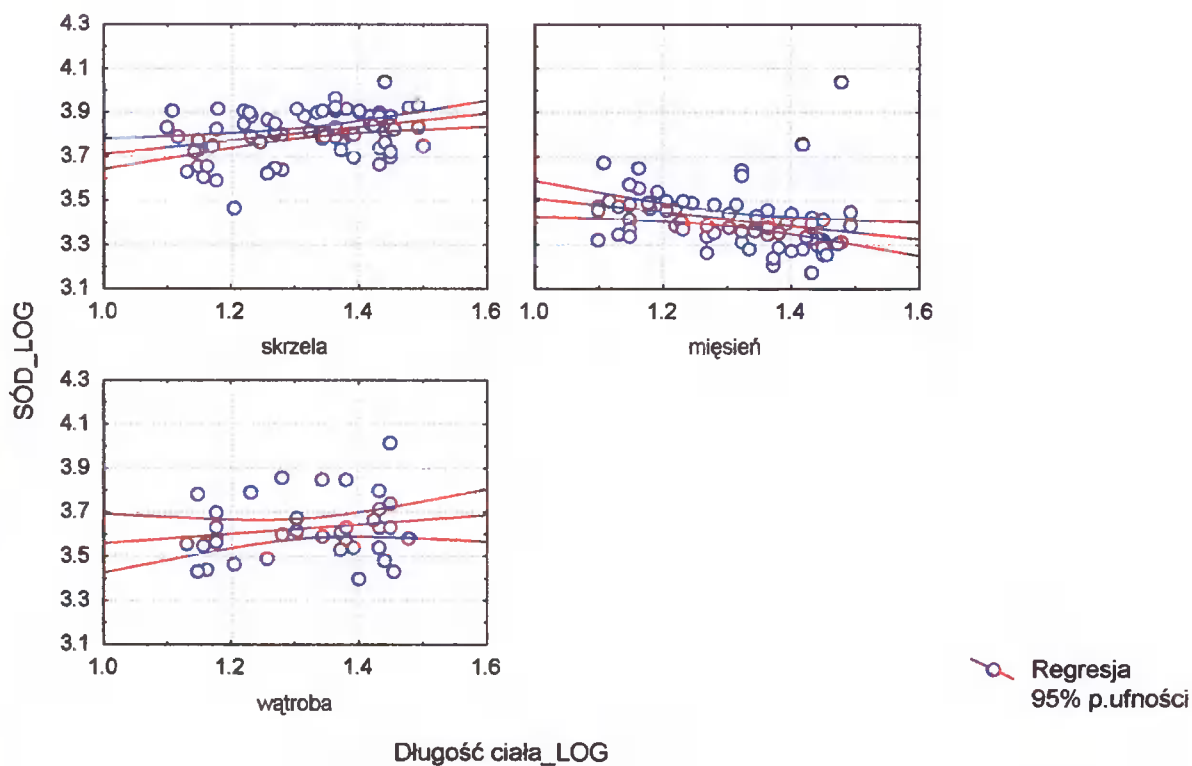
Wsp. korelacji = -,2805



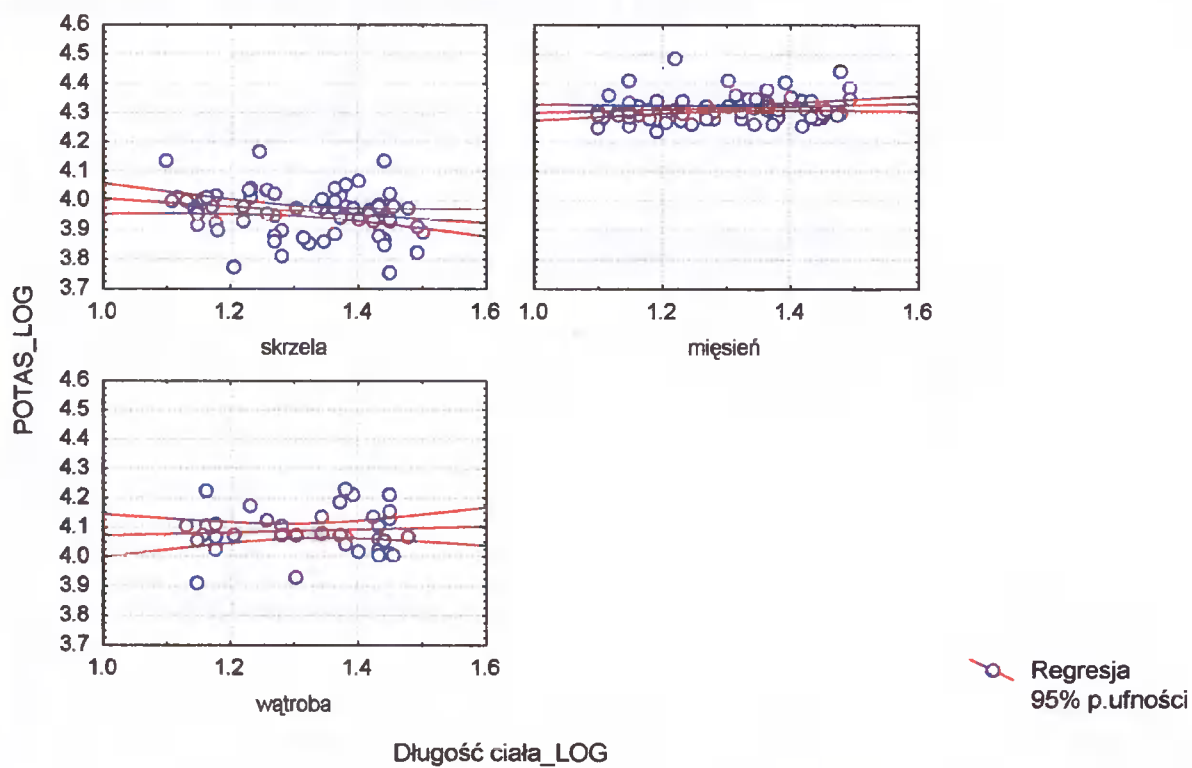
Rys. 9.23. Wykres (log-log) zależności zawartości **manganu** (mg/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



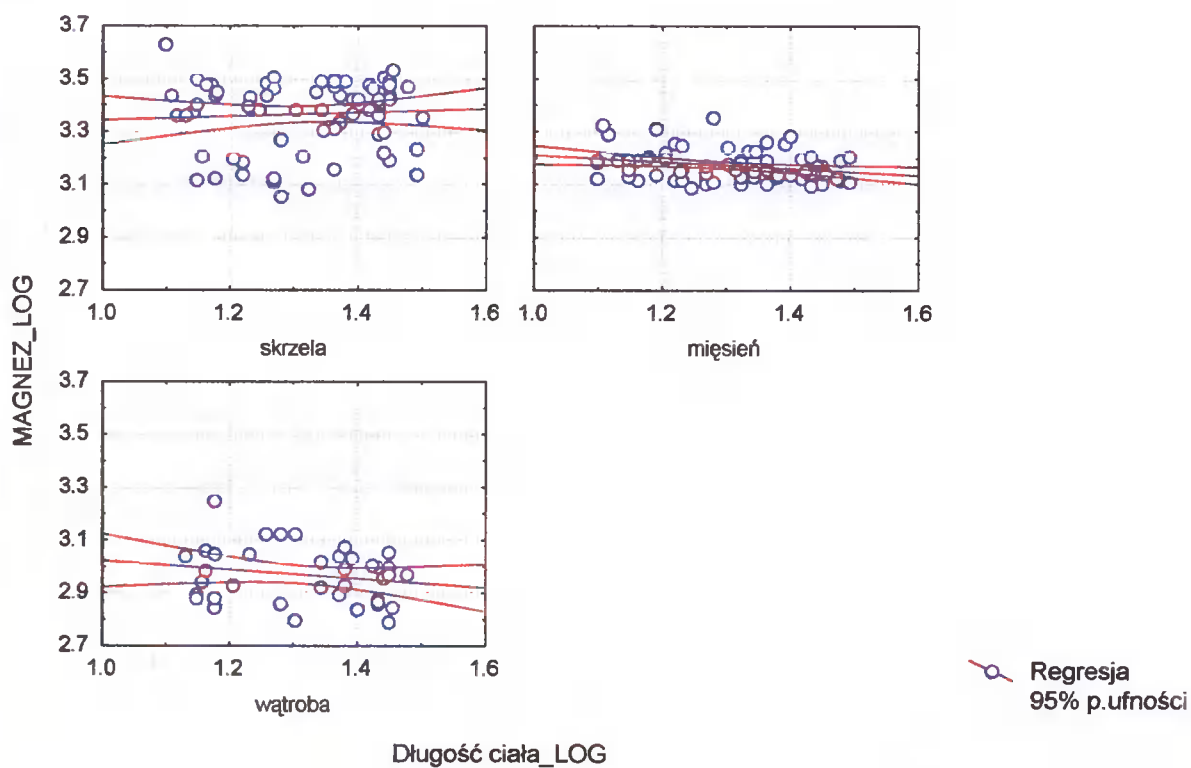
Rys. 9.24. Wykres (log-log) zależności zawartości **niklu** (mg/kg s.m.) w narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



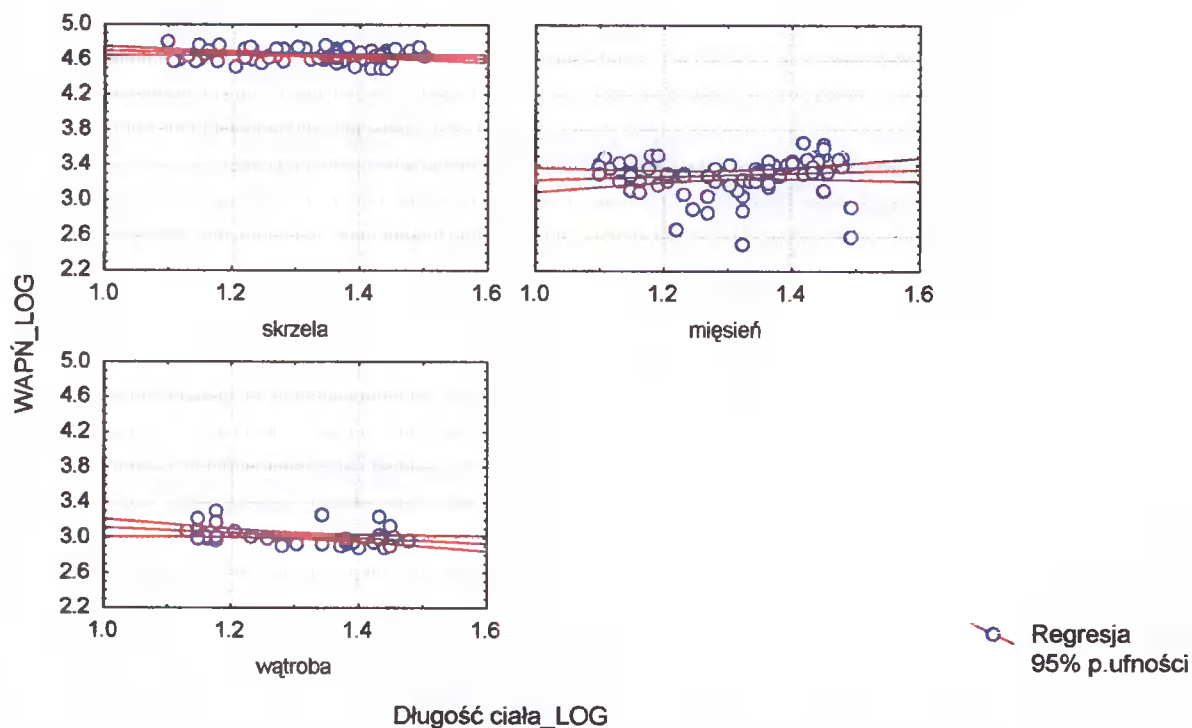
Rys. 9.25. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości sodu (g/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



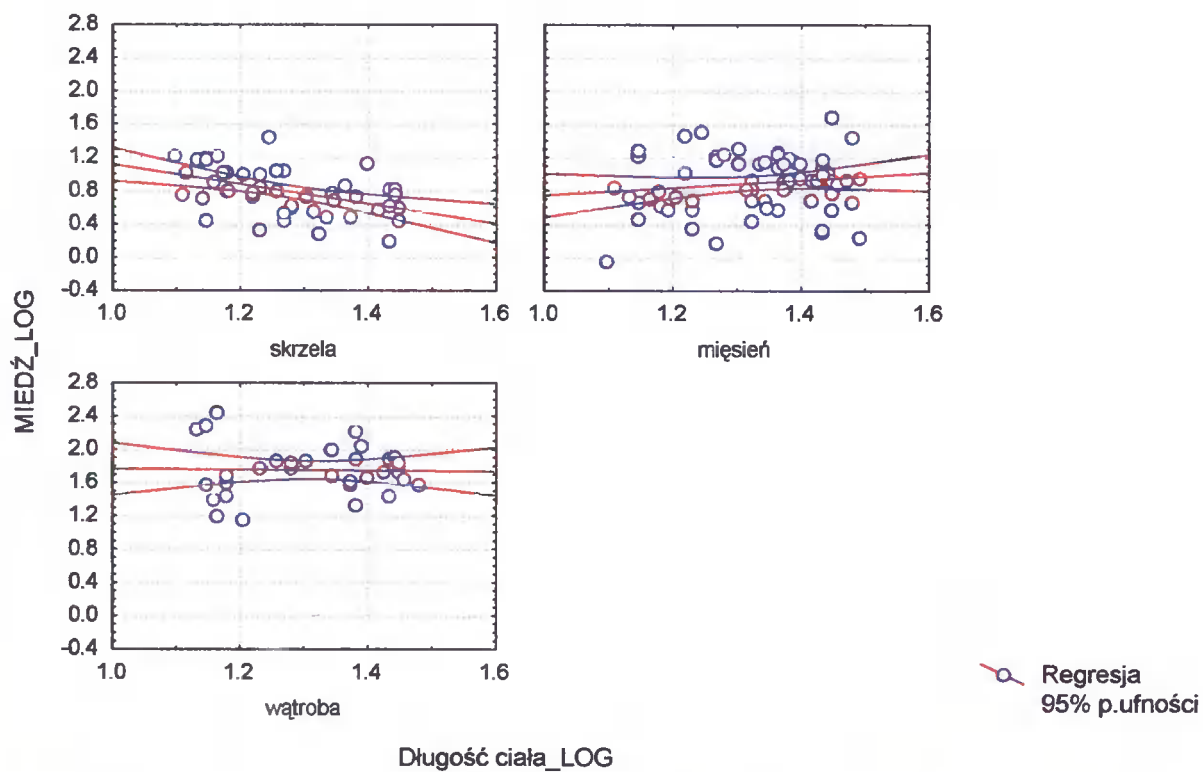
Rys. 9.26. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości potasu (g/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



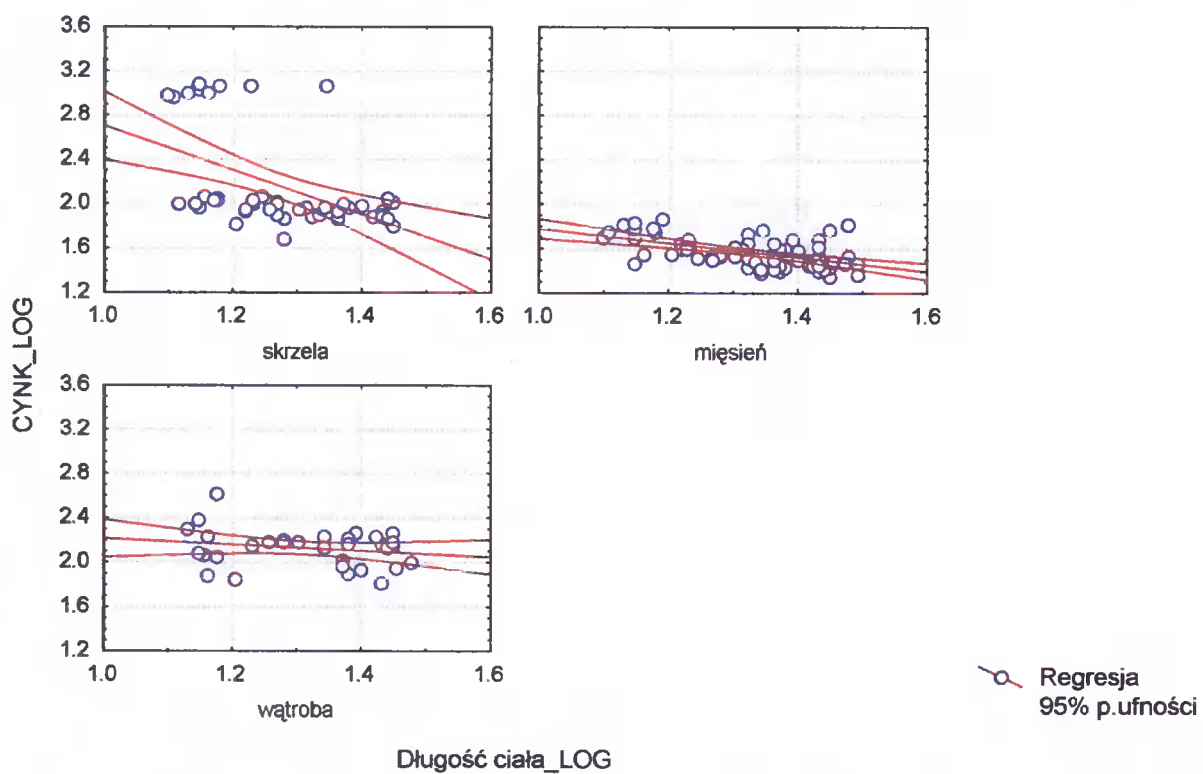
Rys. 9.27. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości **magnezu** (g/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



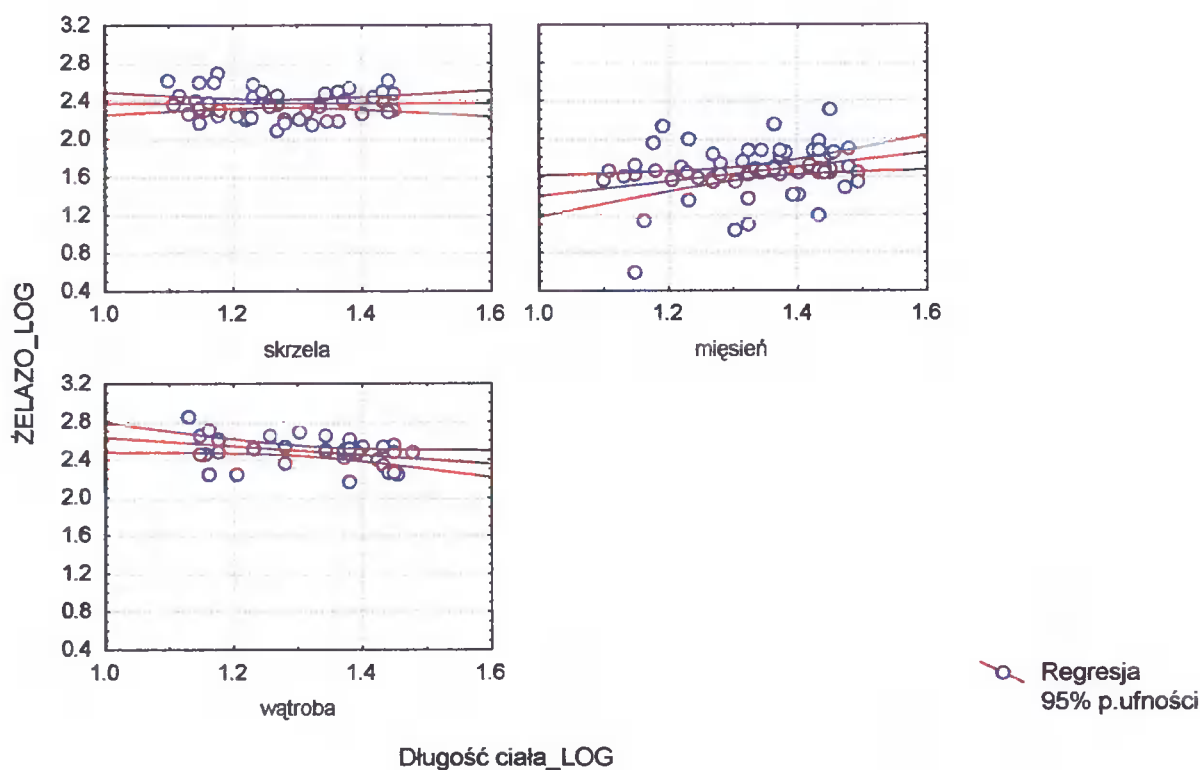
Rys. 9.28. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości **wapnia** (g/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



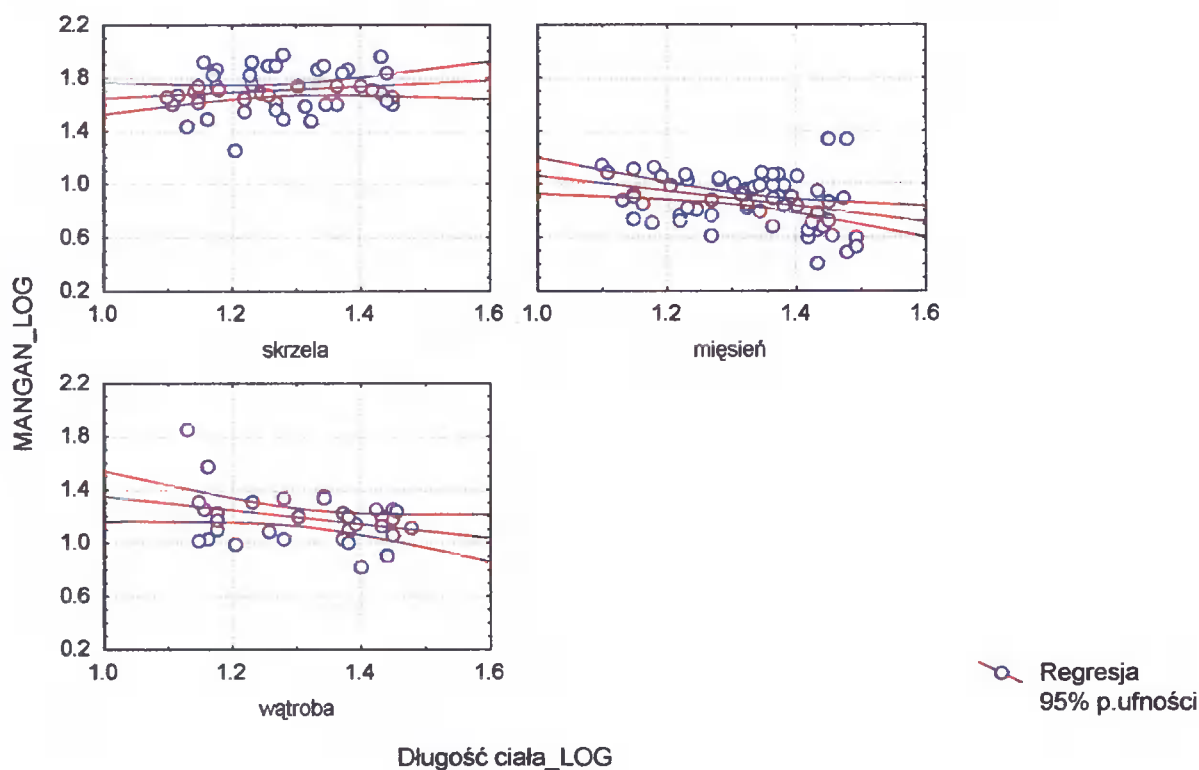
Rys. 9.29. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości **miedzi** (mg/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



Rys. 9.30. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości **cynku** (mg/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)

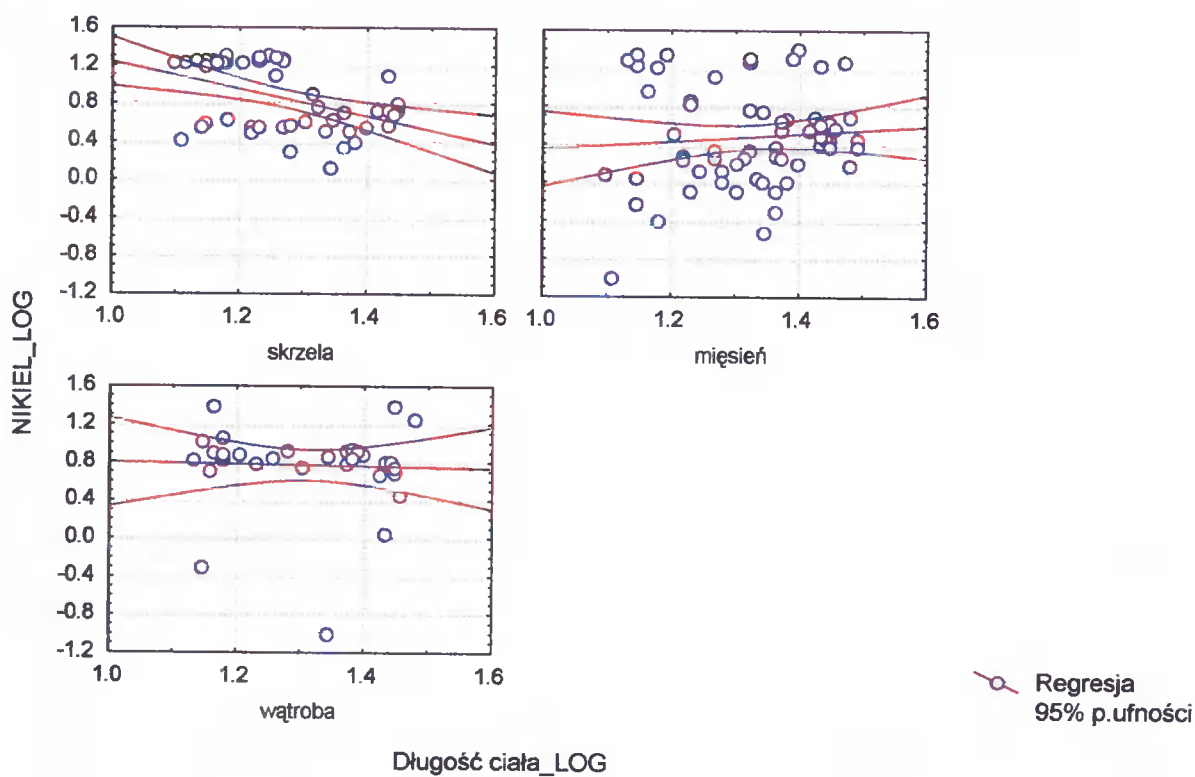


Rys. 9.31. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości **żelaza** (mg/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



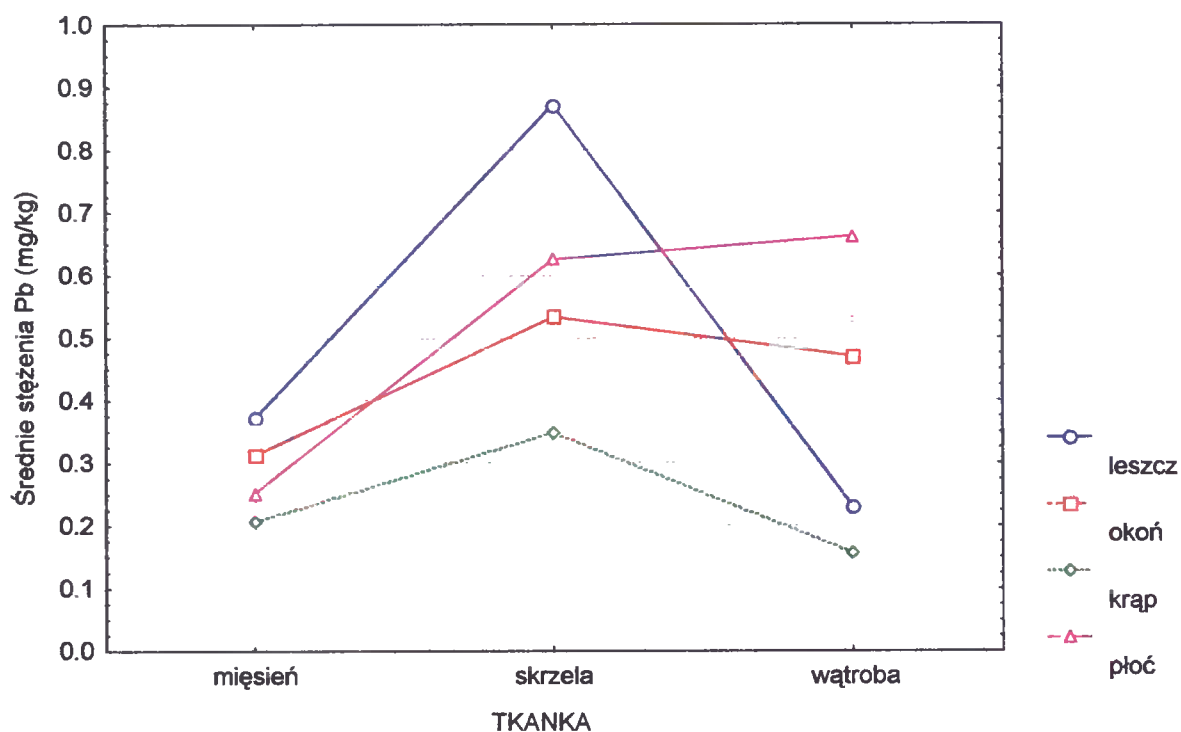
Rys. 9.32. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości **manganu** (mg/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)



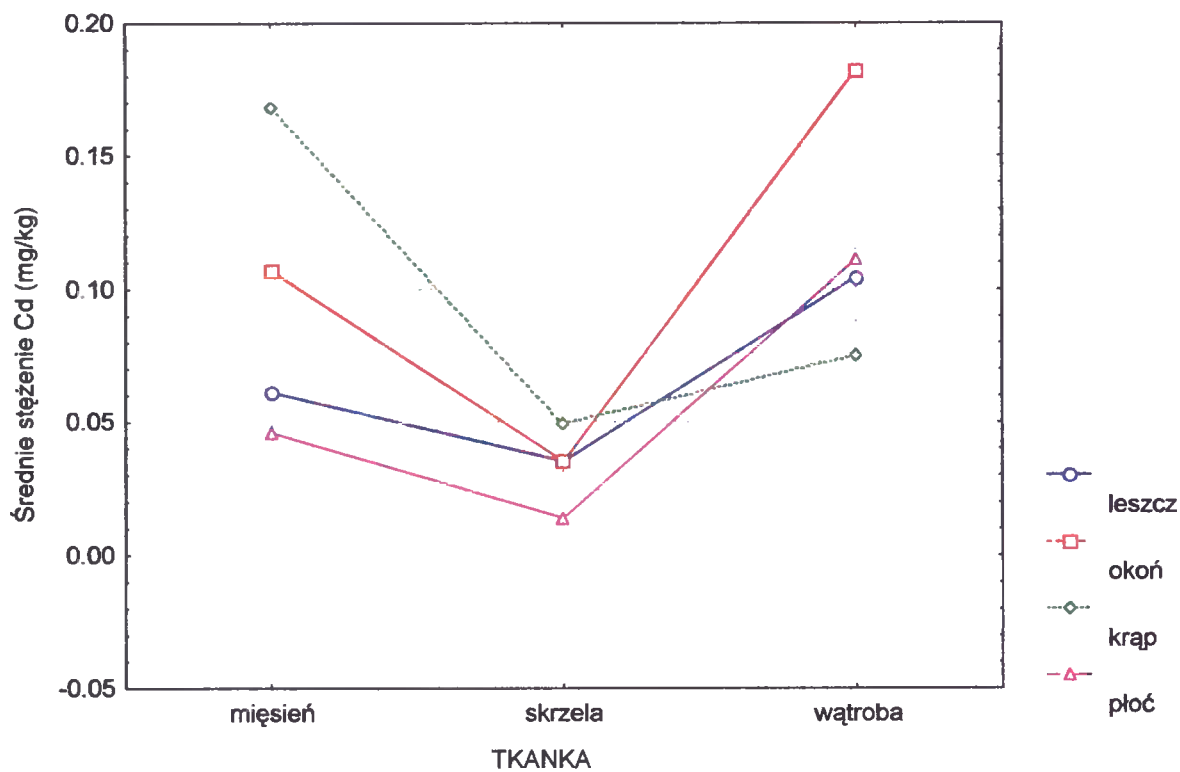


Rys. 9.33. Skategoryzowany wykres (log-log) zależności zawartości **niklu** (mg/kg s.m.) w poszczególnych narządach ryb od długości ciała ryb (cm)

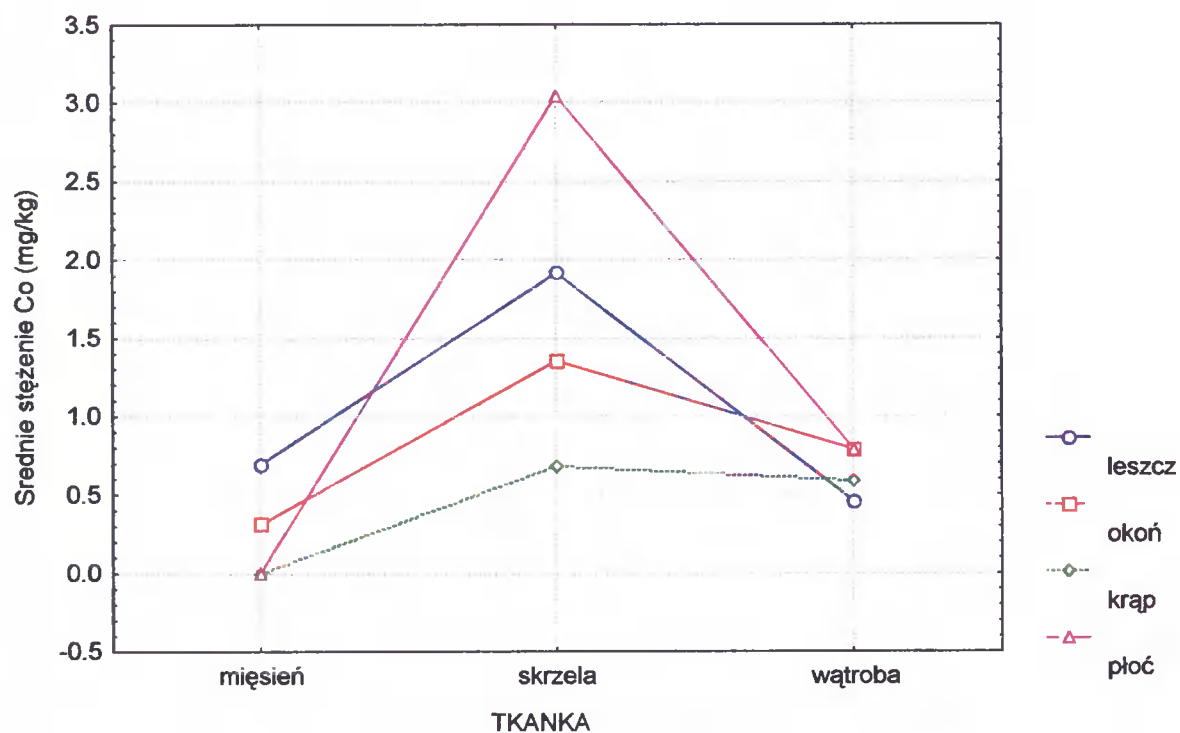
## Średnie stężenia **metali ciężkich** (mg/kg s.m.) w narządach ryb



Rys. 9.34. Średnie stężenia **ołowiu** (mg/kg s.m.) w narządach ryb

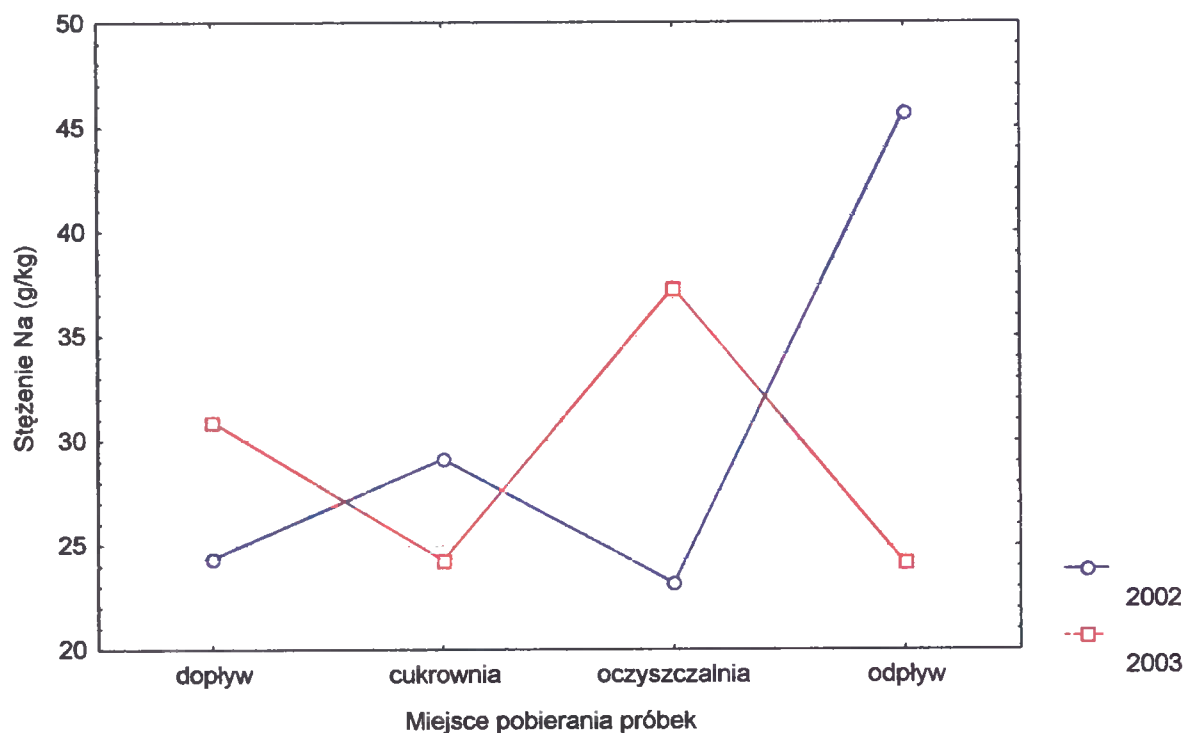


Rys. 9.35. Średnie stężenia **kadm** (mg/kg s.m.) w narządach ryb

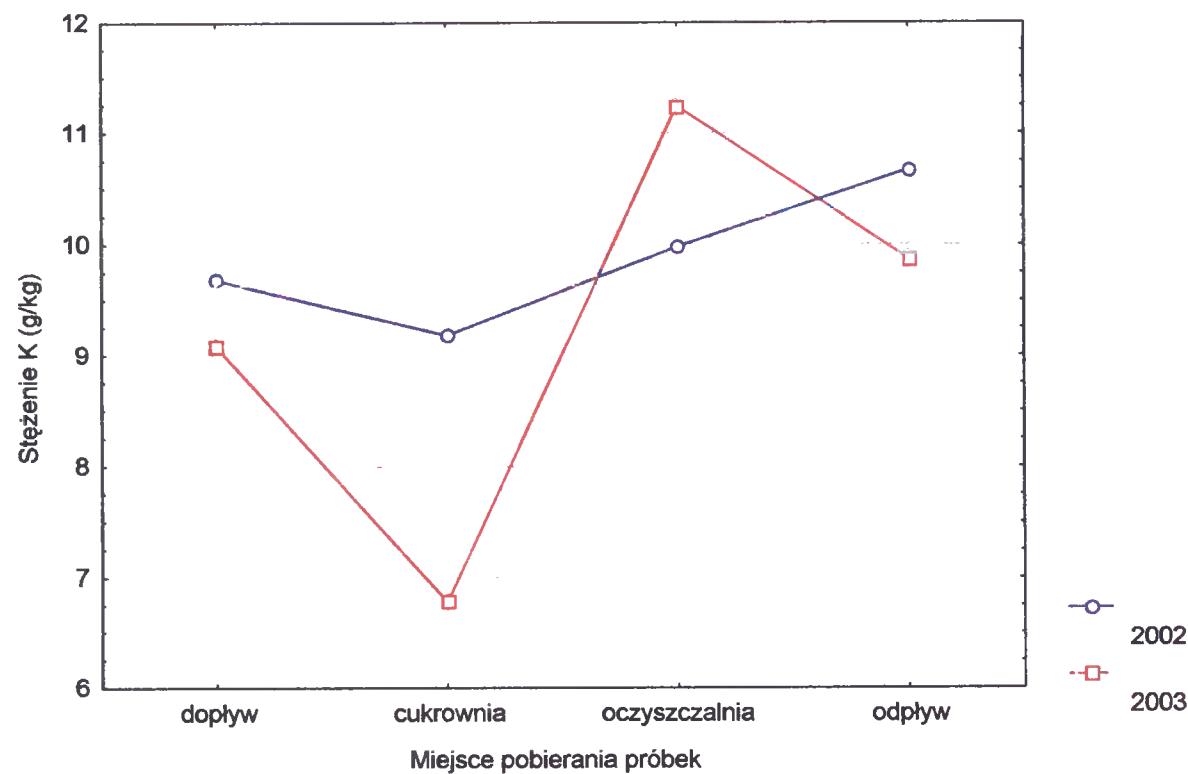


Rys. 9.36. Średnie stężenia kobaltu (mg/kg s.m.) w narządach ryb (brak danych zawartości pierwiastka w mięśniu dla płoci i karpia)

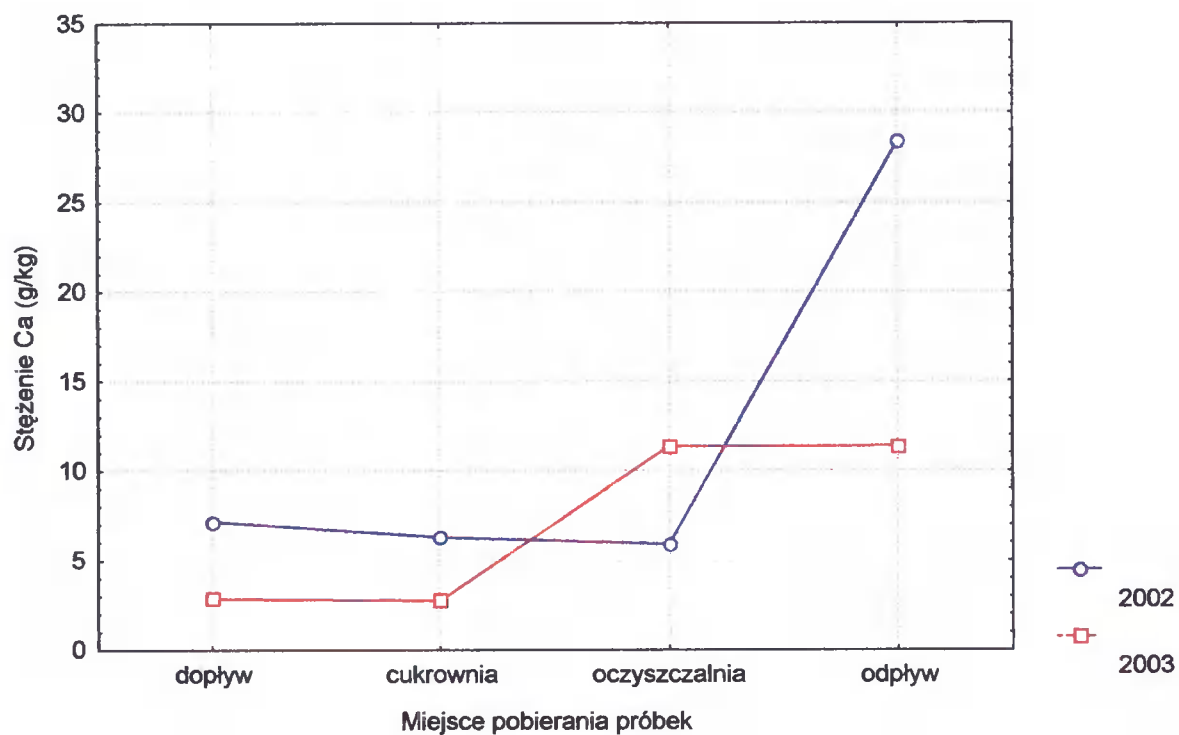
**Zawartość składników mineralnych w osadach dennych**



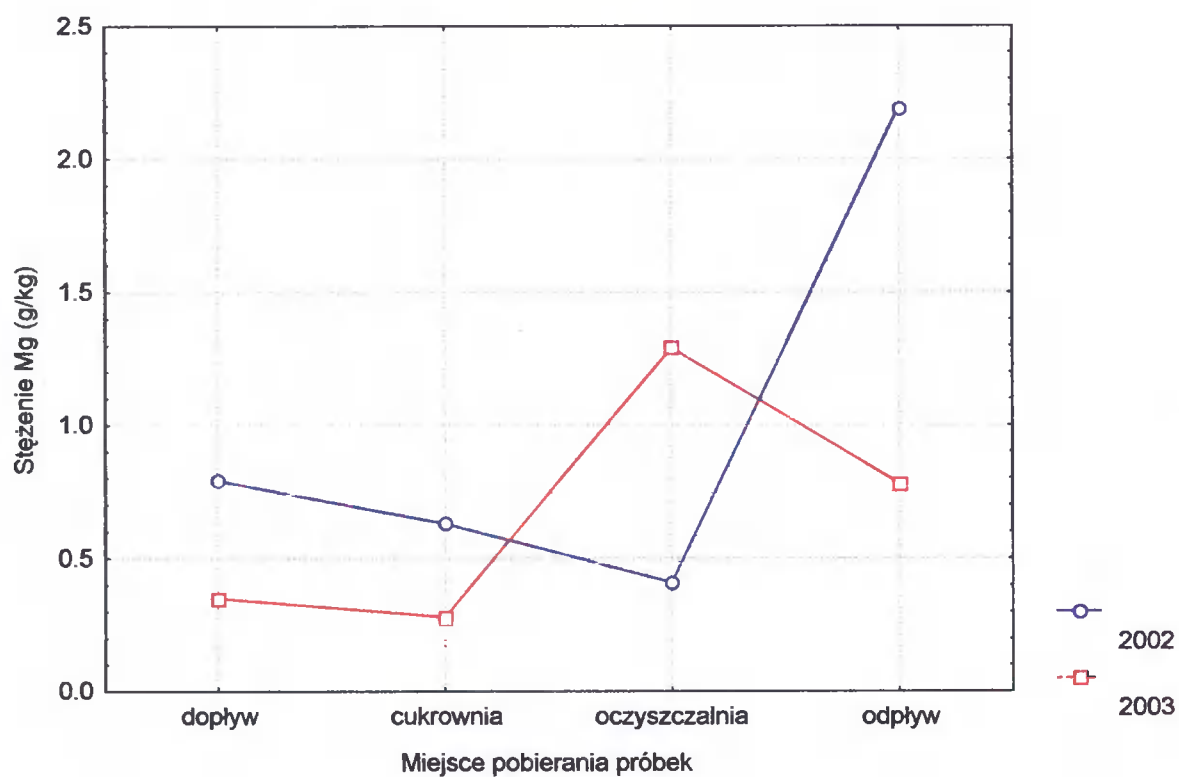
Rys. 9.37. Zmiany stężenia Na (g/kg) w próbkach osadu dennego



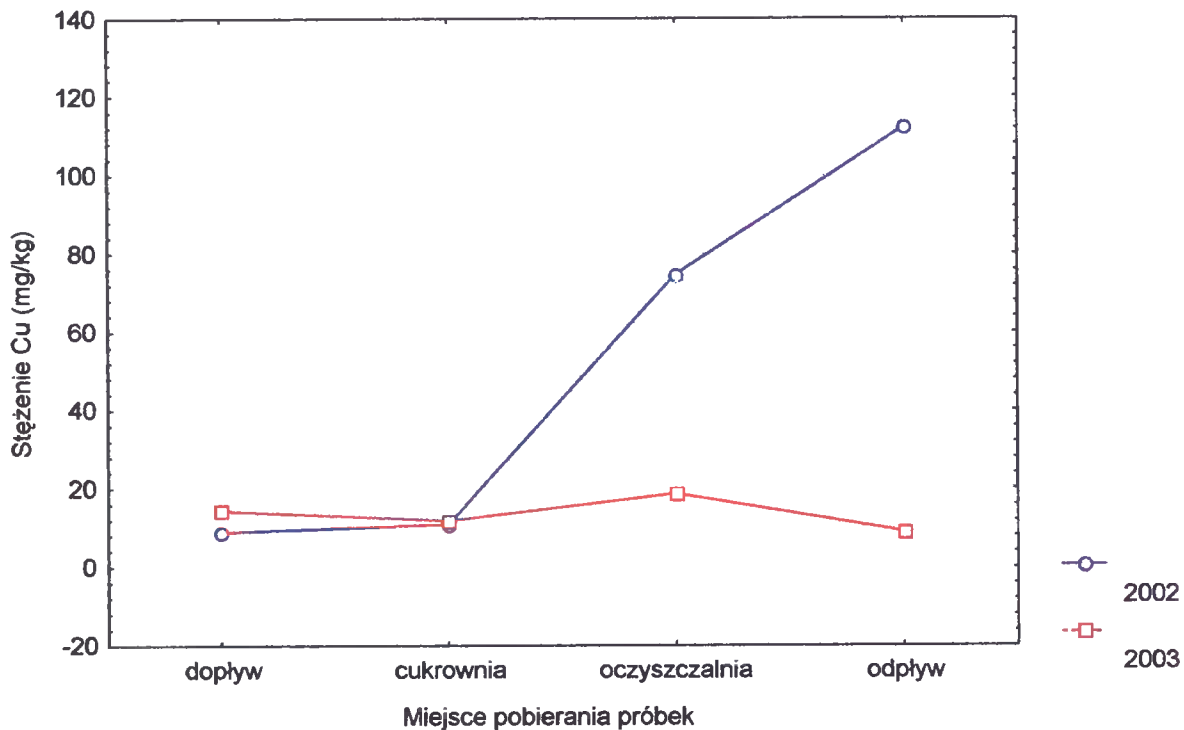
Rys. 9.38. Zmiany stężenia K (g/kg) w próbkach osadu dennego



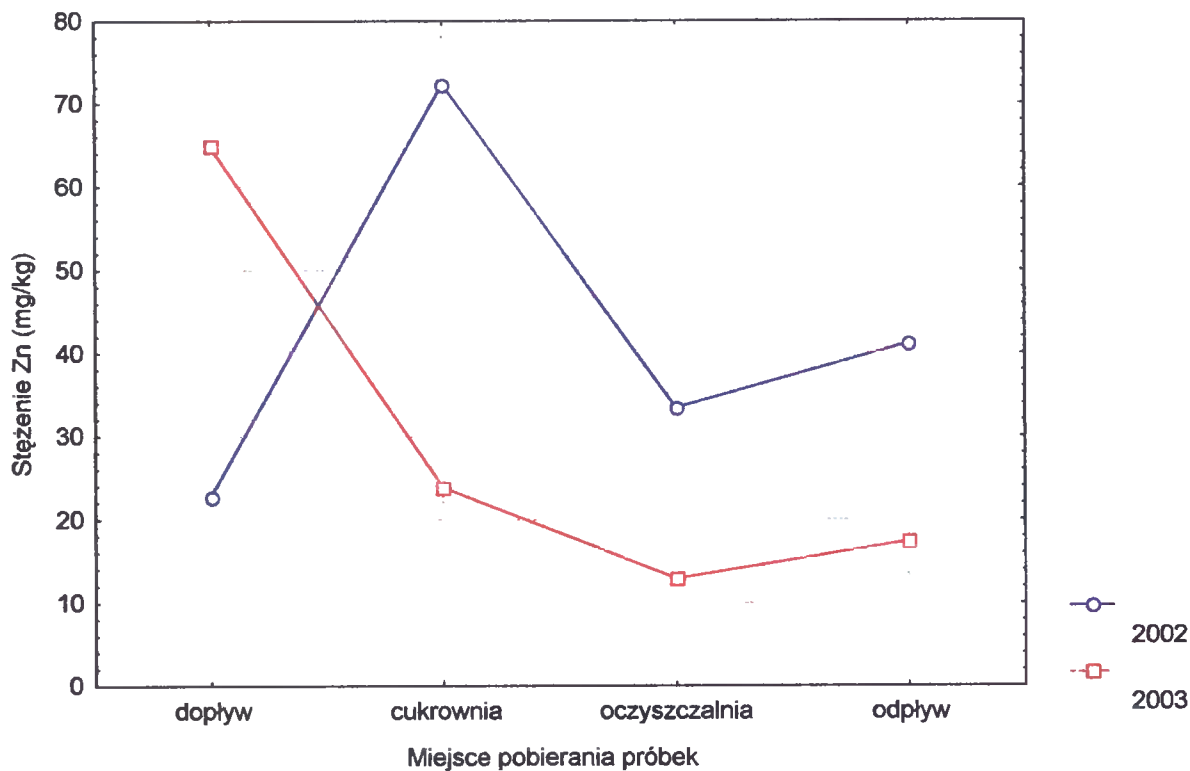
Rys. 9.39. Zmiany stężenia Ca (g/kg) w próbkach osadu dennego



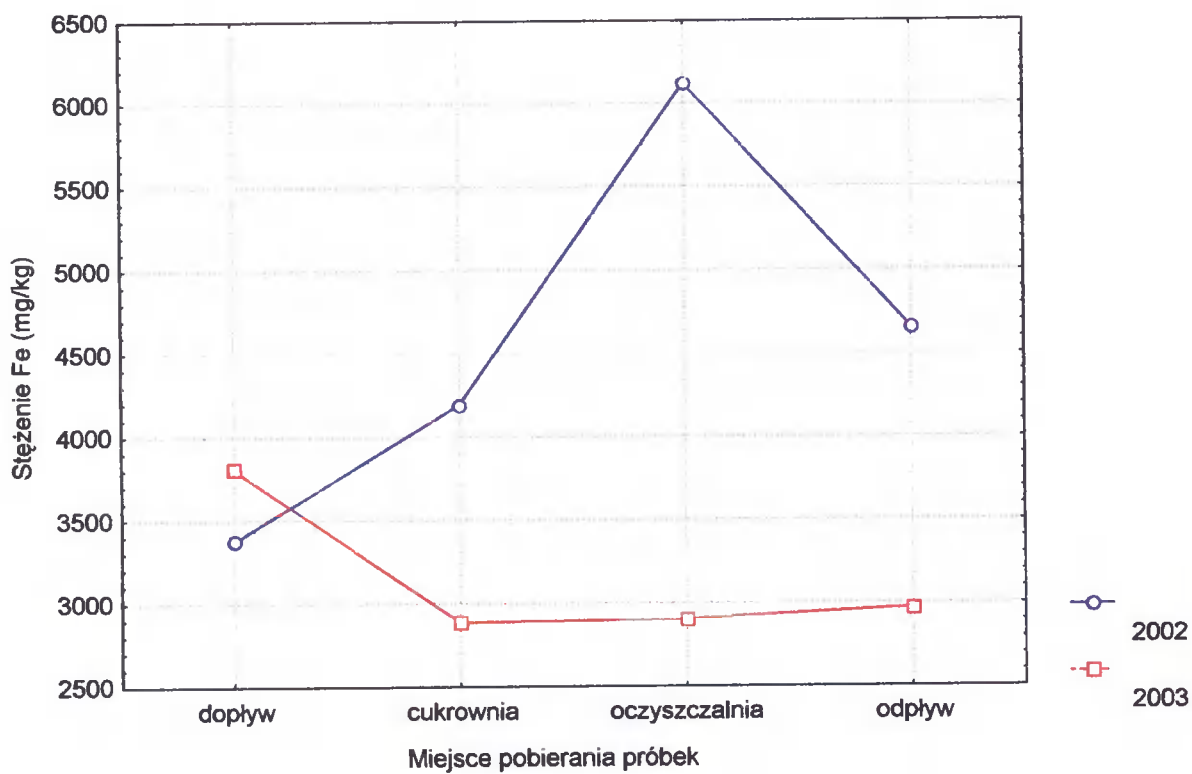
Rys. 9.40. Zmiany stężenia Mg (g/kg) w próbkach osadu dennego



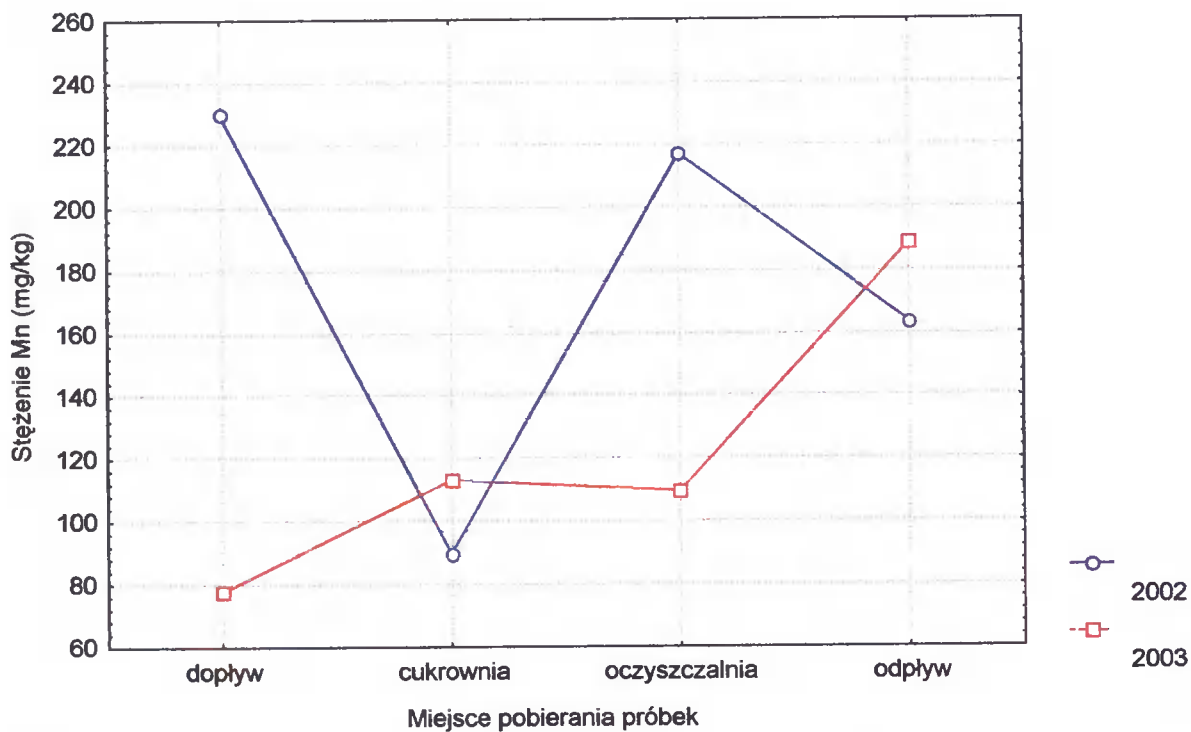
Rys. 9.41. Zmiany stężenia Cu (mg/kg) w próbkach osadu dennego



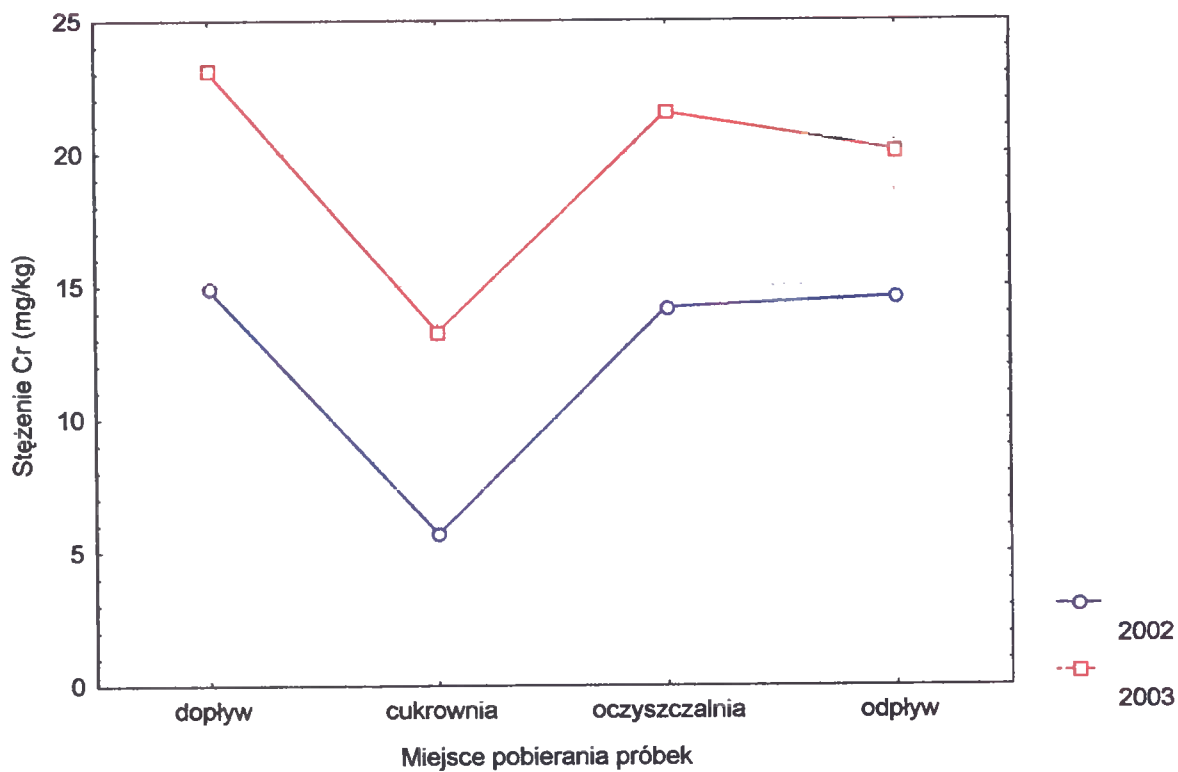
Rys. 9.42. Zmiany stężenia Zn (mg/kg) w próbkach osadu dennego



Rys. 9.43. Zmiany stężenia Fe (mg/kg) w próbkach osadu dennego

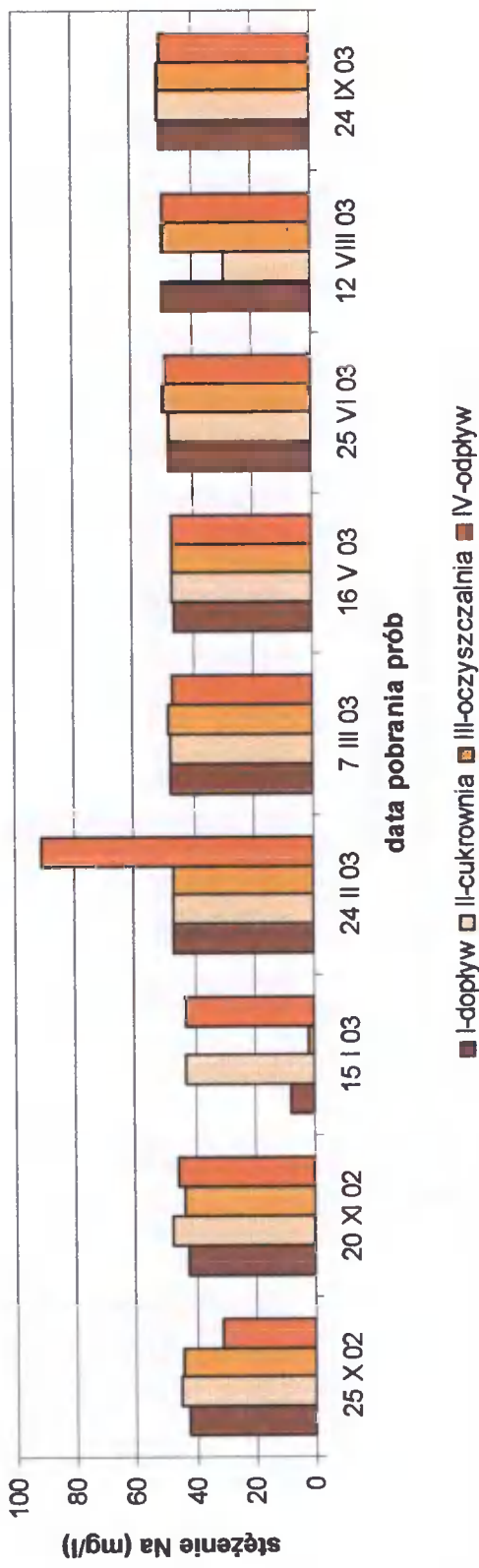


Rys. 9.44. Zmiany stężenia Mn (mg/kg) w próbkach osadu dennego

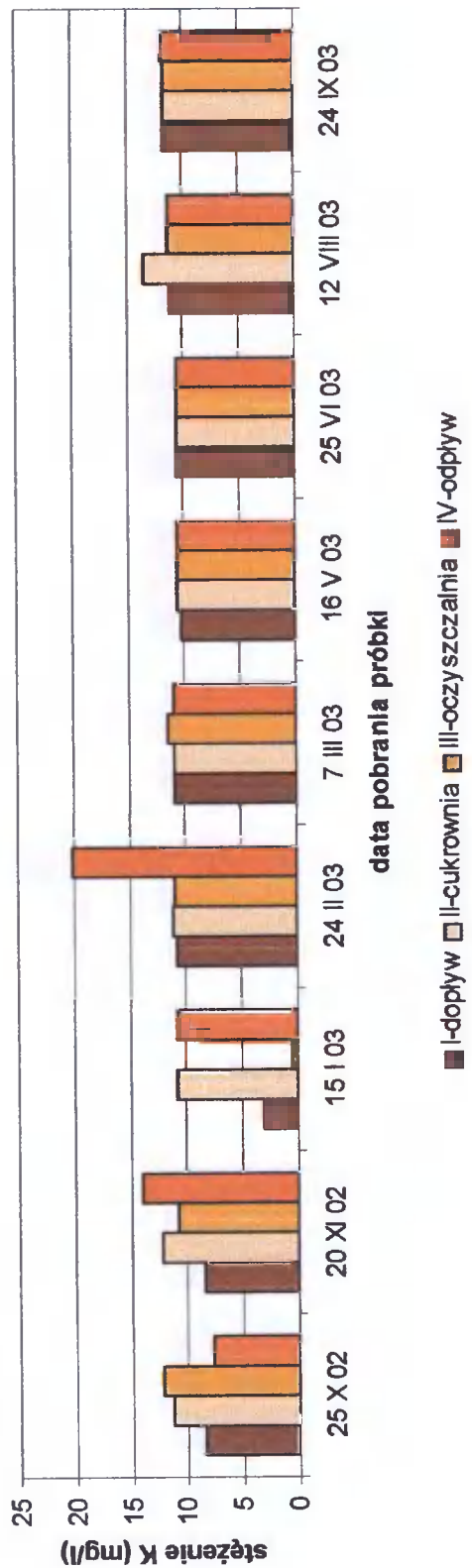


Rys. 9.45. Zmiany stężenia Cr (mg/kg) w próbkach osadu dennego

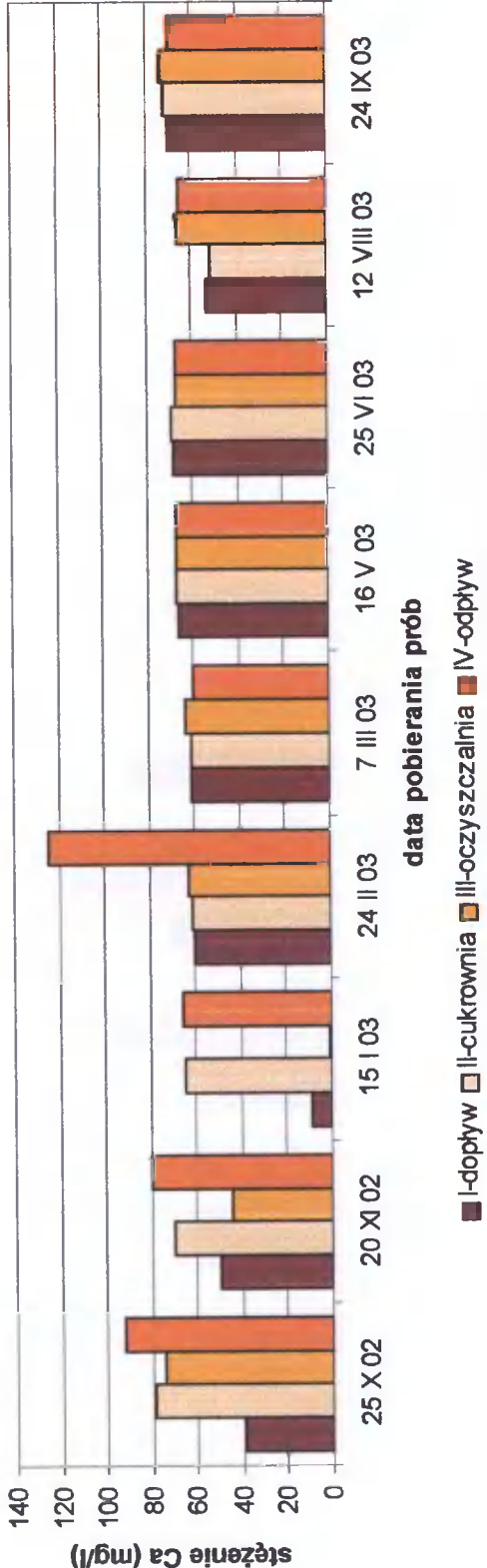




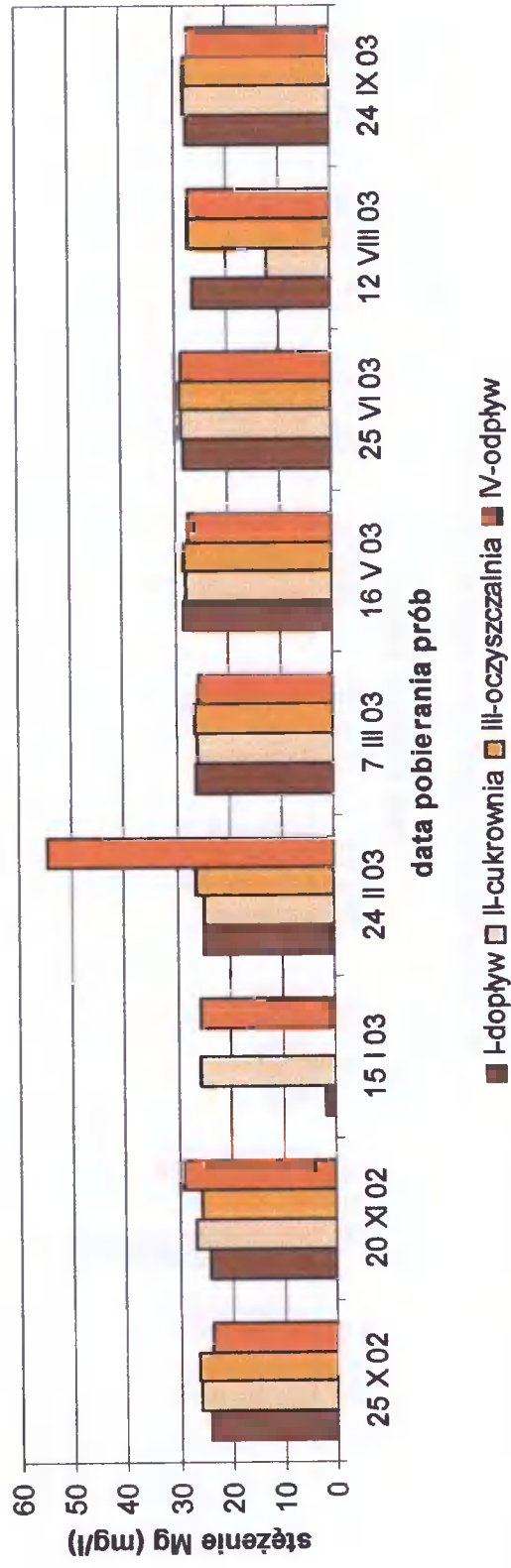
Wykres 9.1. Zmiany stężenia Na (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody



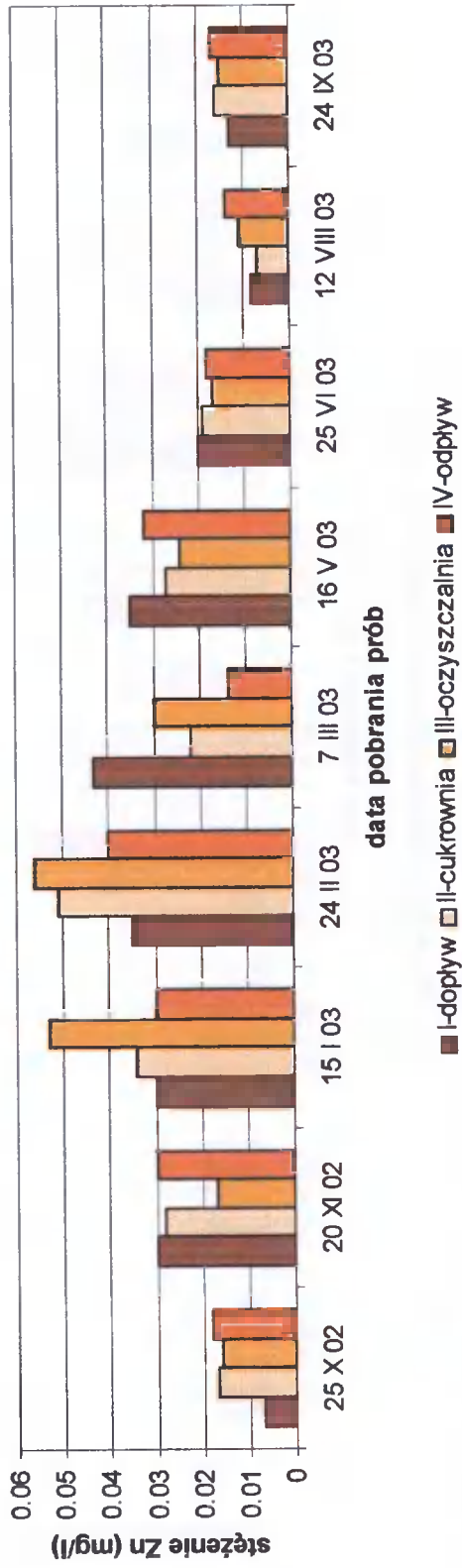
Wykres 9.2. Zmiany stężenia K (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody



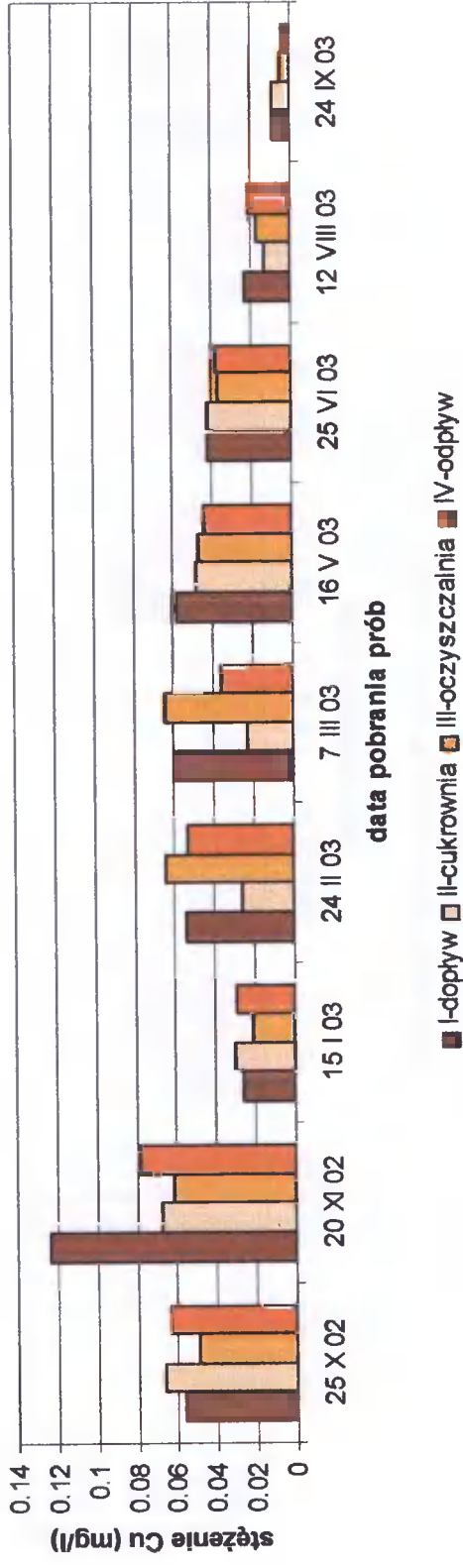
Wykres 9.3. Zmiany stężenia Ca (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody



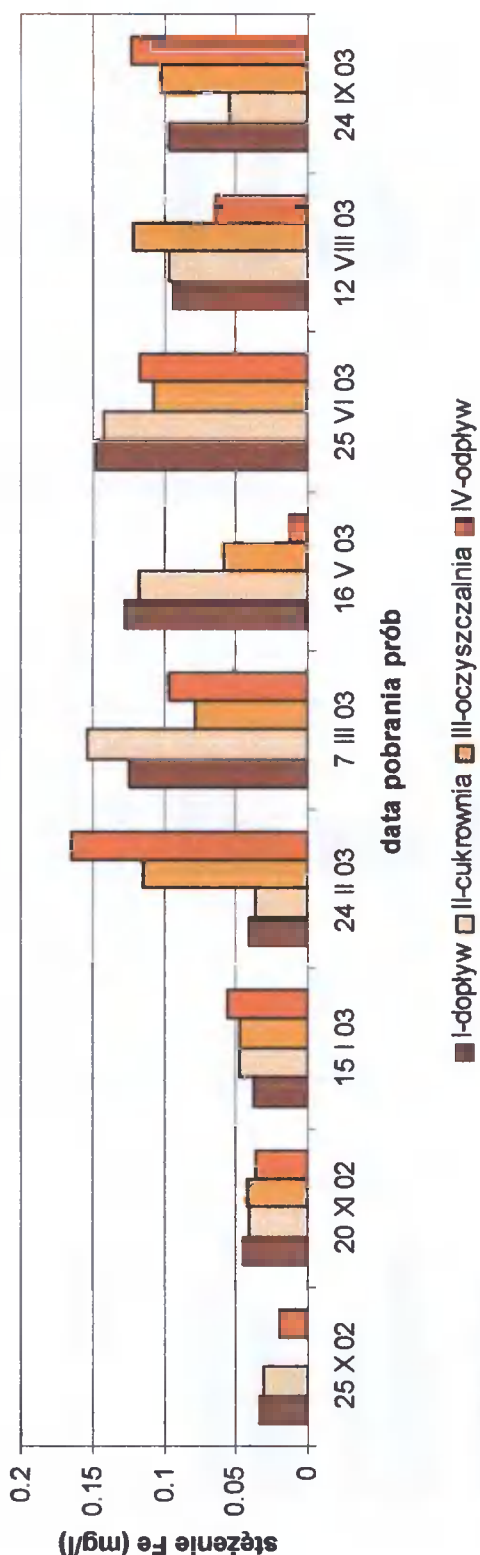
Wykres 9.4. Zmiany stężenia Mg (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody



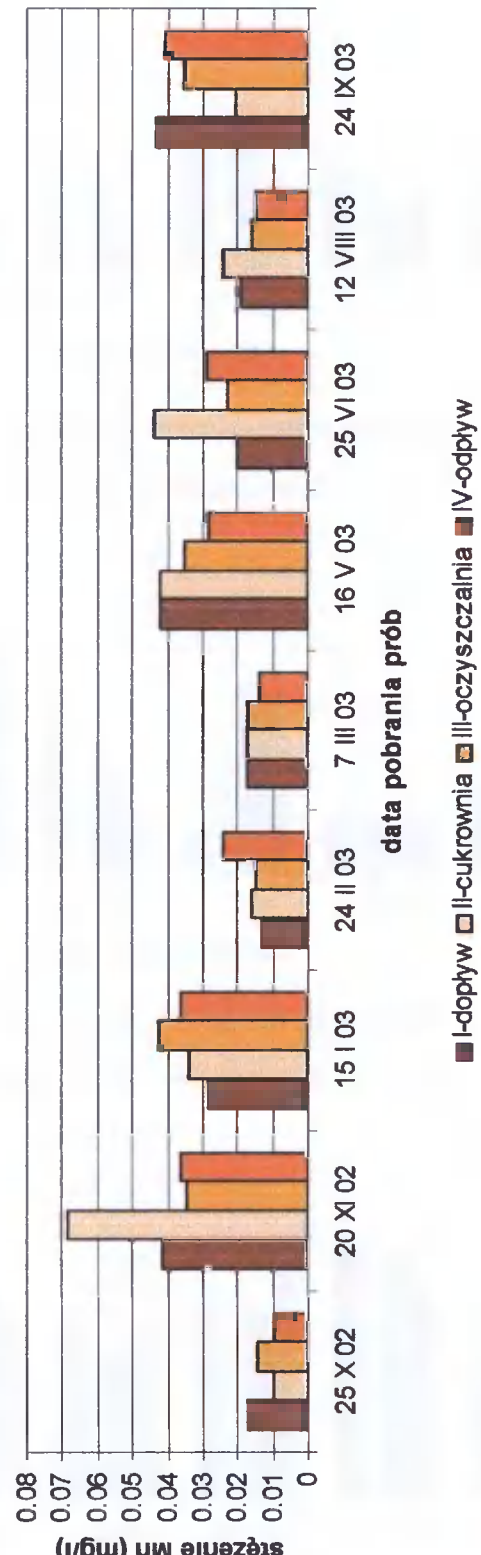
Wykres 9.5. Zmiany stężenia Zn (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody



Wykres 9.6. Zmiany stężenia Cu (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody

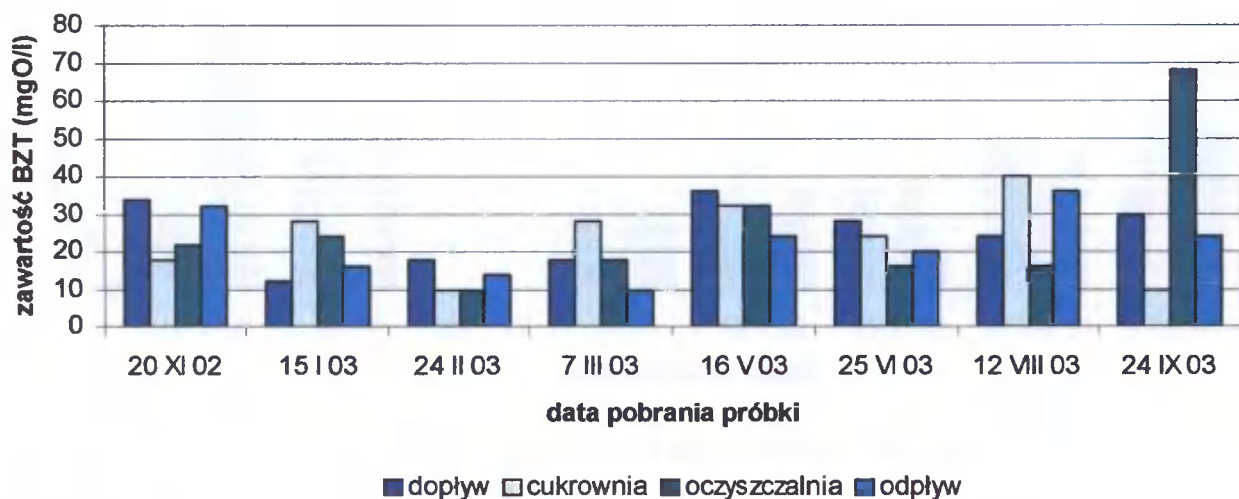


Wykres 9.7. Zmiany stężenia Fe (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody

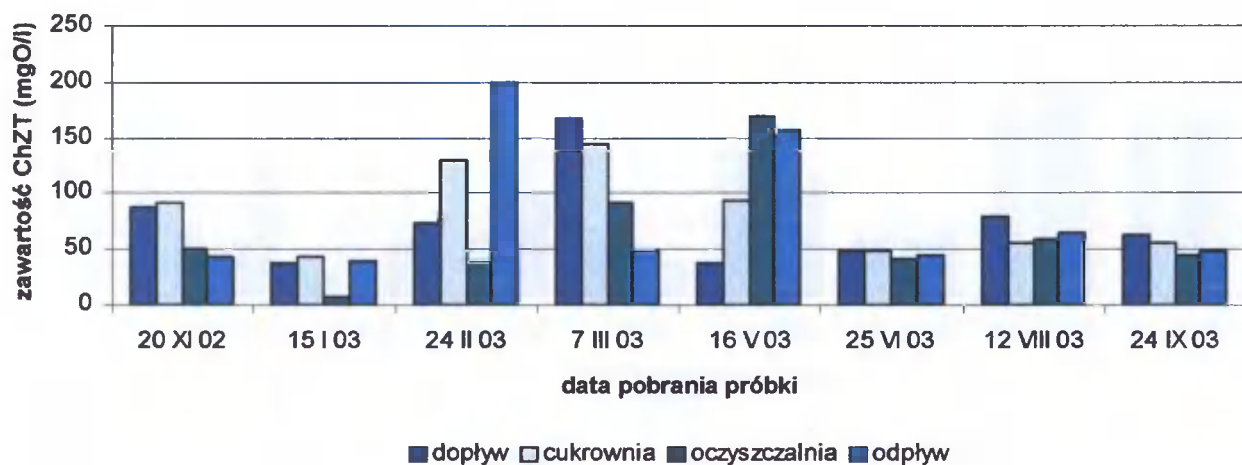


Wykres 9.8. Zmiany stężenia Mn (mg/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody

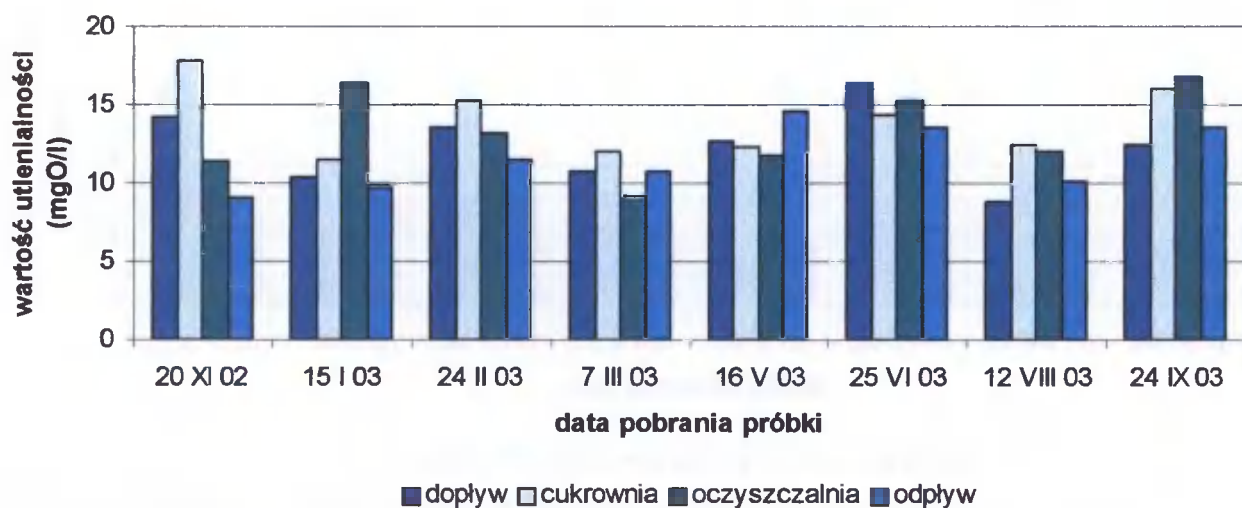
## Zmiany wartości wskaźników tlenowych i biogenych w próbkach wody



Wykres 9.9. Zmiany wartości BZT<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody

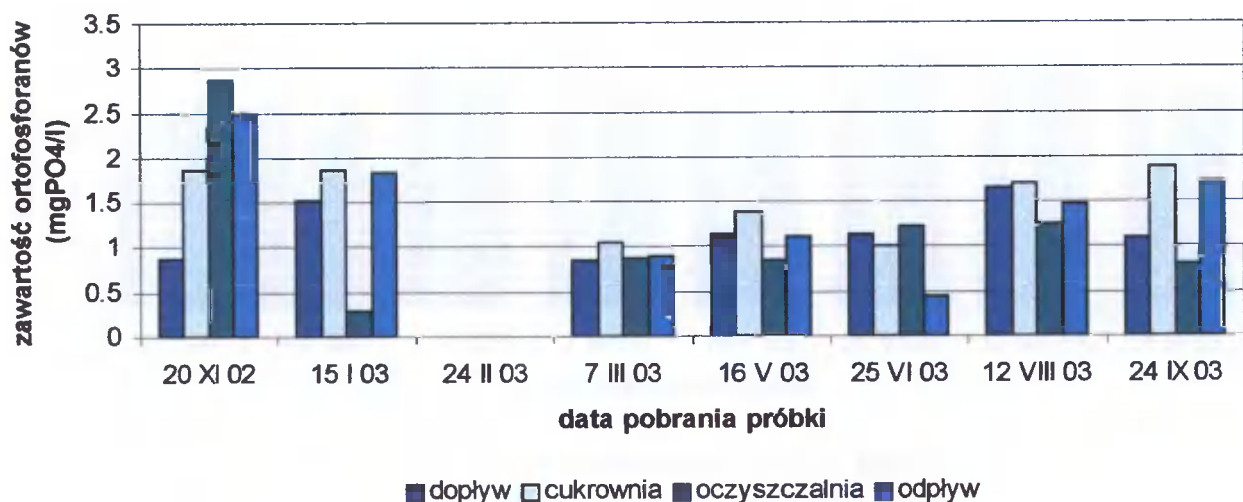


Wykres 9.10. Zmiany wartości ChZT-Cr (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody

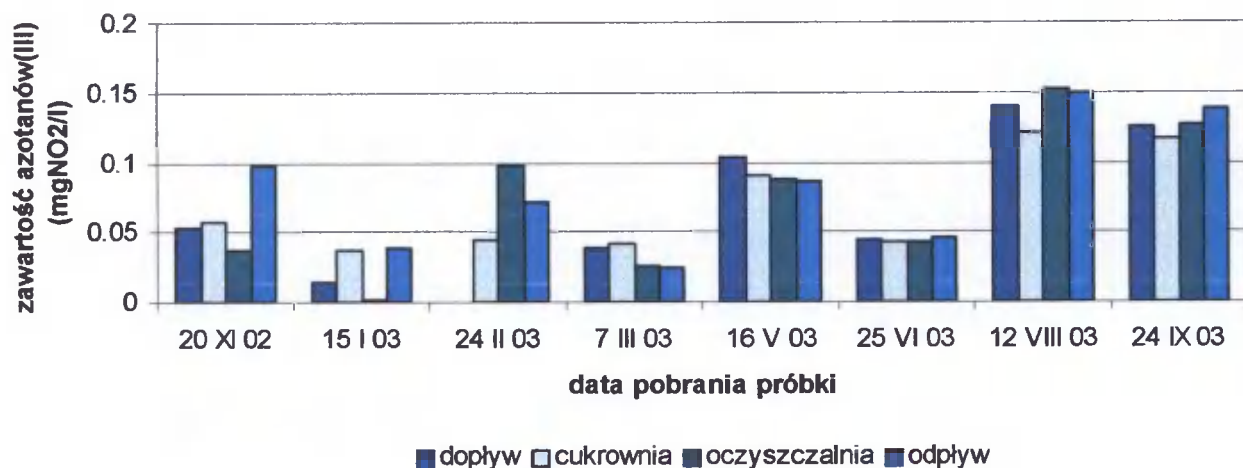


Wykres 9.11. Zmiany wartości ChZT-Mn (utlenialność) (mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody

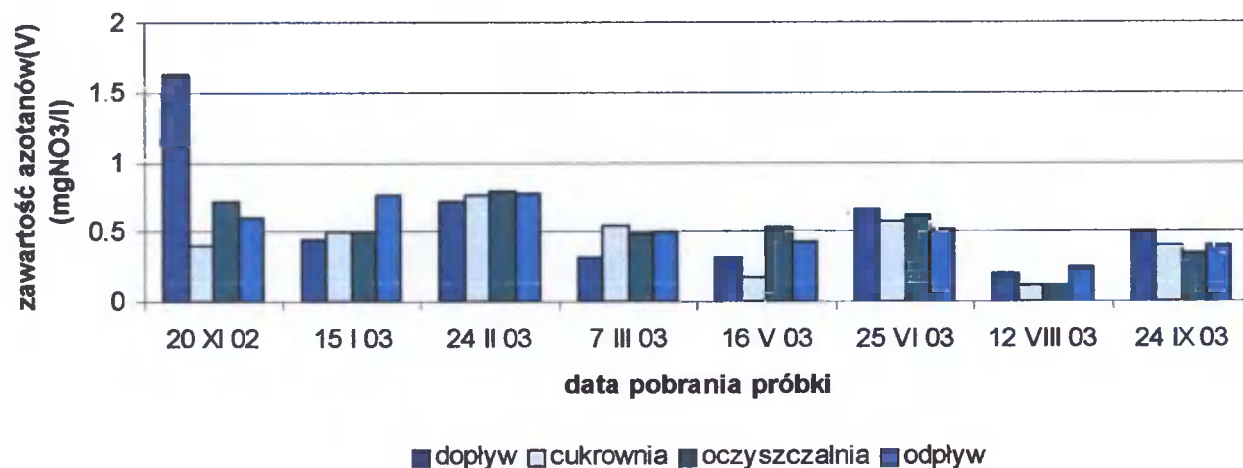




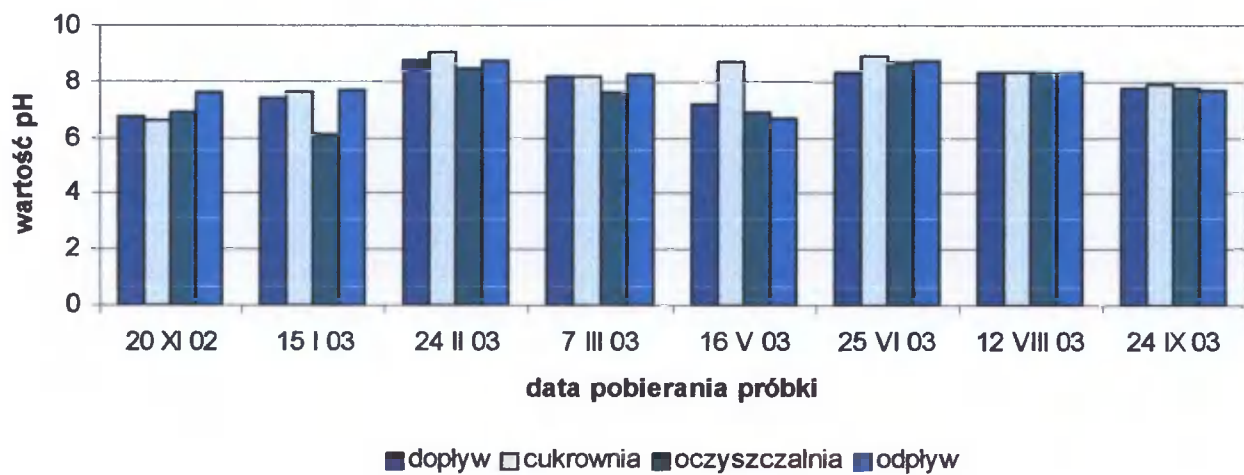
Wykres 9.12. Zmiany stężenia ortofosforanów (mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody (brak wyników dla lutego)



Wykres 9.13. Zmiany stężenia azotanów(III) (mg NO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody



Wykres 9.14. Zmiany stężenia azotanów(V) (mg NO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>) w próbkach wody



Wykres 9.15. Zmiany wartości pH w próbkach wody







Biblioteka Główna UTP w Bydgoszczy

**D 347**

