

Maria DŁUGASZEK
Krzysztof KOPCZYŃSKI

ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ W MONITORINGU ŚRODOWISKA NA PRZYKŁADZIE PORÓWNAWCZEJ ANALIZY ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW W TKANKACH LISA RUDEGO

STRESZCZENIE *Podjęte są działania pozwalające w sposób nieinwazyjny monitorować środowisko z wykorzystaniem organizmów żywych. Celem prezentowanej pracy była porównawcza ocena zawartości pierwiastków w tkance mięśniowej i sierści lisa rudego oraz analiza korelacji między nimi. Skład pierwiastkowy tkanek badany był z zastosowaniem spektrometrii absorpcji atomowej AAS. Średnie stężenie pierwiastków w tkance mięsnej/sierści było następujące ($\mu\text{g/g}$): Ca – 81/758, Mg – 225/87, Zn – 23.7/129, Cu – 1.54/6, Fe – 36.6/31, Mn – 0.19/4.4, Pb – 0.12/0.3, Cd – 0.005/0.02, Al – 0.83/1.45, Cr – 0.34/0.42, Ni – 0.14/0.33. Stwierdzono, iż wiek i masa ciała wpływają na poziom Mn, Al i Fe. Statystycznie istotna korelacja między ilością Mn w tkance mięśniowej i w sierści może świadczyć o tym, iż sierść lisa może być dobrym wskaźnikiem zawartości tego pierwiastka w jego organizmie.*

Słowa kluczowe: *spektrometria absorpcji atomowej, pierwiastki, lis rudy, tkanka mięsna, sierść*

dr inż. Maria DŁUGASZEK
e-mail: mdlugaszek@wat.edu.pl

dr inż. Krzysztof KOPCZYŃSKI
e-mail: kkopczyński@wat.edu.pl

Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 255, 2012

1. WSTĘP

Spektrometria absorpcji atomowej AAS należy do grupy optycznych metod spektroskopowych. Promieniowanie elektromagnetyczne o charakterystycznej długości fali z zakresu UV i VIS oddziałuje na będące w stanie podstawowym atomy oznaczanego ilościowo pierwiastka. Dostarczona do atomu energia powoduje przeniesienie elektronu walencyjnego na wyższy poziom energetyczny. Pomiar ilości zaabsorbowanego promieniowania przez wolne atomy leży u podstaw tej metody analitycznej. Absorbancja (A) opisująca ilościowo to zjawisko jest proporcjonalna do stężenia pierwiastka (analitu).

$$A = \log I_0 / I \quad (1)$$

gdzie: I_0 – natężenie promieniowania przed przejściem przez ośrodek absorbujący, I – natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący.

Zależność między absorbancją a stężeniem opisuje wzór Beera:

$$A = a b c \quad (2)$$

gdzie: a – współczynnik absorpcji, b – długość drogi optycznej (grubość warstwy absorbującej), c – stężenie analitu.

Spektrometr absorpcji atomowej składa się z kilku podstawowych elementów: źródła promieniowania optycznego (lamp emitujących wąskie linie charakterystyczne dla analitu z zakresu 190-900 nm), atomizera, monochromatora, detektora, wzmacniacza i rejestratora. Do próbki dostarczana jest energia cieplna, pozwalająca w wyniku dysocjacji termicznej na wytworzenie chmury wolnych atomów, absorbujących energię emitowaną przez lampę. Następnie wiązka promieniowania kierowana jest do monochromatora, skąd po wyodrębnieniu wybranego wąskiego pasma (linii analitycznej) trafia do detektora (fotopowielacza). Sygnał świetlny zostaje przekształcony w sygnał elektryczny, który, odpowiednio wzmacniony, jest mierzony i rejestrowany. Ilość zaabsorbowanego światła określa się przez porównanie natężenia promieniowania przed (I_0) i po opuszczeniu strefy pomiarowej (I), w której znajdują się atomy absorbujące promieniowanie. Obniżenie intensywności promieniowania jest zależne od ilości (stężenia) atomów. Podłączenie komputera z odpowiednim oprogramowaniem zwiększa możliwości analityczne przyrządu, pozwala na archiwizację opracowanych procedur analitycznych, a także wyników wykonanych pomiarów, liczbową, graficzną i statystyczną prezentacją danych.

W zależności od sposobu atomizacji, stężenie pierwiastka oznaczyć można różnymi technikami: płomieniową F-AAS (palniki np. acetylen-powietrze, acetylen-podtlenek azotu, atomizacja w płomieniu), bezpłomieniową GF-AAS (atomizacja w piecu grafitowym), generowania lotnych wodorków (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te) i zimnych par rtęci Hg-AAS i CV-AAS. W spektrometrii AAS występują interferencje o charakterze spektralnym (nakładające się linie analityczne, rozpraszanie światła na małych cząstkach, absorpcja cząsteczkowa), fizyczne (wynikające z właściwości fizycznych próbki – gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe), chemicznych (w fazie gazowej i stałej, wszystkie procesy prowadzące do zmniejszenia ilości wolnych atomów i/lub utrudniające ich powstanie np. jonizacja, powstawanie trudno dysocjujących związków, lotność analitu).

Spektrometria AAA pozwala ilościowo oznaczać metale i niektóre niemetale; granica wykrywalności wynosi od 0.00001-500 µg/L (ślady, mikroślady, ultraślady). Jest to metoda dokładna, precyzyjna i selektywna. Próbkę można dozować do spektrometru w postaci roztworu, ale także ciała stałego i zawiesiny (specjalne rozwiązania konstrukcyjne). Spektrometry AAS mają możliwość pracy w trybie absorpcji i emisji. W porównaniu do metod emisyjnych (ICP, (ICP-MS), spektrometria AAS jest metodą o porównywalnych lub nieco wyższych granicach wykrywalności i czułości, mniej kosztowną, natomiast bardziej czasochłonną, ponieważ jest to metoda jednopierwiastkowa. W celu weryfikacji prawidłowości stosowanych procedur analitycznych dokonuje się ich walidacji, wyznaczając m.in. takie parametry, jak: selektywność metody, czułość, granicę wykrywalności, precyzję pomiaru i metody, zakres roboczy, dokładność metody, niepewność pomiaru, odzysk wzorca.

Spektrometria AAS znalazła zastosowanie w analizie śladowej, m.in. w rolnictwie, medycynie (płyny ustrojowe, tkanki), monitoringu środowiska (gleby, wody, powietrze, tkanki roślin i zwierząt), przemyśle spożywczym, geochemii, metalurgii, petrochemii, farmacji, analityce jako metoda porównawcza, i w kryminalistyce [2, 3].

Lis pospolity (*Vulpes vulpes*) jest ssakiem drapieżnym. Występuje w trzech odmianach barwnych. Najczęściej spotykaną odmianą jest lis rudy. W Polsce populacja lisa w 2008 r. wyniosła 209 000. Występuje na niemal całej półkuli północnej. Jego pokarm składa się z drobnych ssaków, padliny, ptaków, bezkręgowców i częściowo z roślin [14]. Ze względu na znaczny zasięg występowania, dużą liczebność populacji i wrażliwość na zanieczyszczenia, lis może pełnić rolę bioindykatora zanieczyszczenia środowiska. Publikowane nieliczne prace [1, 4, 7, 9, 10, 14, 19] dotyczyły bioindykacyjnej roli lisa w odniesieniu do metali ciężkich (Hg, Cd, Pb) oraz związków organicznych (polichlorowane bifenyle, pestycydy). W badaniach wykorzystywano tkanki wątroby, nerek, mięśni, mózgu, płuc i kości oraz sierść. Na zawartość pierwiastków i metali ciężkich

w tkankach zwierząt dzikożyjących, w tym również lisa, wpływa szereg czynników, przede wszystkim środowisko, w którym zwierzę bytuje, pożywienie, wiek, płeć, stan zdrowia oraz pora roku [8].

Celem niniejszej pracy była porównawcza ocena zawartości pierwiastków i metali ciężkich w tkance mięśniowej i sierści lisa z zastosowaniem spektrometrii absorpcji atomowej oraz ocena korelacji pomiędzy zawartością pierwiastków w obu tych tkankach.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Próbki tkanki mięsnej (z lewej tylnej kończyny) i sierści pobrano od lisa rudego ($n = 14$) zamieszkującego tereny centralnej Polski (województwo łódzkie – okolice Bolimowa i mazowieckie – okolice Siedlec) na przełomie listopada i grudnia 2009 r. Lisy ważyły 3-10 kg i były w wieku 1-5 lat. Do czasu wykonania analizy instrumentalnej, próbki tkanki mięsnej przechowywano w przygotowanych uprzednio plastikowych pojemnikach, w temperaturze -18°C . Zawartość pierwiastków w próbkach tkanki mięsnej i sierści (umytej w roztworze detergentu, acetonie i wodzie dejonizowanej), uprzednio poddanych mineralizacji w mieszaninie $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (3:1, v/v), oznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej AAS, stosując spektrometr AVANTA Σ (GBC Scientific Equipment Pty Ltd) z korekcją deuterową typu Ultra Pulse.

TABELA 1

Warunki analizy instrumentalnej i jej analityczna charakterystyka

| Pierwiastek | Długość fali (nm) | Temperatury pirolizy/atomizacji ($^{\circ}\text{C}$) | Granica wykrywalności ($\mu\text{g/mL}$), (ng/mL) | Czułość metody, Masa charakterystyczna ($\mu\text{g/mL}$), (pg) [*] | Precyzja metody (%) |
|-------------|-------------------|--|--|---|---------------------|
| Ca | 422.7 | | 0.03 | 0.07 | 104.0 |
| Mg | 285.2 | | 0.003 | 0.004 | 109.1 |
| Zn | 213.9 | | 0.010 | 0.015 | 106.7 |
| Cu | 324.7 | | 0.016 | 0.030 | 102.7 |
| Fe | 248.3 | | 0.02 | 0.08 | 99.2 |
| Mn | 279.5 | 700/2400 | 0.17 [*] | 0.32 [*] | 96.6 |
| Cr | 357.9 | 1000/2500 | 0.51 [*] | 1.44 [*] | 101.0 |
| Pb | 283.3 | 900/2000 | 0.81 [*] | 5.8 [*] | 93.4 |
| Cd | 228.8 | 600/1800 | 0.06 [*] | 0.36 [*] | 107.5 |
| Al | 309.3 | 1400/2400 | 0.4 [*] | 8.6 [*] | 103.2 |
| Ni | 232.0 | 900/2400 | 0.60 [*] | 4.82 [*] | 96.7 |

Ilościowe oznaczenia Ca, Mg, Zn, Cu i Fe wykonano techniką płomieniową, natomiast Pb, Cd, Cr i Ni techniką bezpłomieniową z atomizacją w piecu grafitowym GF3000. Zawartość Mn w tkance mięśniowej oznaczono w piecu grafitowym, natomiast w sierści – w płomieniu (tabela 1). Stosowane procedury analityczne weryfikowane były w oparciu o materiały referencyjne (NCS ZC 81002 – włosy ludzkie i SRM 1577b – wątroba wołowa) (tabela 2).

TABELA 2

Wyniki analizy materiałów referencyjnych. Dokładność, (%)

| | Ca | Mg | Zn | Cu | Fe | Mn | Pb | Cd | Al | Cr | Ni |
|--------------|-----|-------------------|-----|-----|----|--------------|----|-----|-----|-----|----|
| SRM 1577b | 103 | 104 (202.6 nm) | 99 | 98 | 96 | 96 (FAAS) | 97 | 96 | 97 | - | - |
| NCS ZC 81002 | 104 | 109 | 107 | 103 | 99 | 97 | 93 | 107 | 103 | 101 | 97 |

Do badań stosowano wodę dejonizowaną (0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oraz odczynniki przeznaczone do analizy śladów. Podczas pobierania próbek, ich mineralizacji i wykonywania analizy instrumentalnej postępowano zgodnie z wymogami spektrometrii absorpcji atomowej. Stężenie Pb i Cd oznaczono stosując modyfikatory: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i NH_4NO_3 . Granicę wykrywalności liczbowo wyraża wartość trzykrotnego odchylenia standardowego z dziesięciu pomiarów ślepej próby. Czułość jest to stężenie lub ilość analitu (masa charakterystyczna) odpowiadająca 0,0044 jednostkom absorbancji.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W tabeli 3 przedstawiono zawartość pierwiastków w tkance mięsnej i sierści lisa w postaci średniej arytmetycznej, mediany, odchylenia standardowego (s) i rozrzutu. Wartości podano w przeliczeniu na 1 g świeżej tkanki. Uzyskane wyniki w trakcie wykonywania badań poddano analizie statystycznej za pomocą oprogramowania STATISTICA (wersja 9.1). Poziom istotności przyjęto dla $p < 0.05$.

W Polsce ze względu na rodzaj występujących gleb i stosowanie nawozów sztucznych istnieje możliwość występowania w nich niedoborów Ca, Mg, Cu, Zn i Mn, a z drugiej strony istnieje niebezpieczeństwo uwalniania się z gleb metali ciężkich do roślin, co w konsekwencji przekłada się na kondycję zdrowotną zwierząt dzikożyjących [5].

TABELA 3Zawartość pierwiastków w tkance mięsnej i sierści lisa, ($\mu\text{g/g}$)

| | Ca | Mg | Zn | Cu | Fe | Mn | Pb | Cd | Al | Cr | Ni |
|---------------|------|-----|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Tkanka mięsna | | | | | | | | | | | |
| Średnia | 81 | 225 | 23.7 | 1.54 | 36.6 | 0.19 | 0.12 | 0.005 | 0.83 | 0.34 | 0.14 |
| Mediana | 73 | 225 | 19.8 | 1.84 | 36.9 | 0.19 | 0.12 | 0.005 | 0.82 | 0.38 | 0.16 |
| s | 23 | 25 | 11.0 | 0.72 | 6.6 | 0.07 | 0.04 | 0.002 | 0.46 | 0.23 | 0.09 |
| Rozrzut | 53 | 195 | 16.3 | 0.45 | 27.9 | 0.10 | 0.08 | 0.002 | 0.14 | 0.07 | 0.02 |
| | 123 | 261 | 49.5 | 2.30 | 44.8 | 0.31 | 0.19 | 0.007 | 1.72 | 0.65 | 0.28 |
| Sierść | | | | | | | | | | | |
| Średnia | 758 | 87 | 129 | 6 | 31 | 4.2 | 0.3 | 0.02 | 1.45 | 0.42 | 0.33 |
| Mediana | 748 | 90 | 128 | 5 | 20 | 3.6 | 0.2 | 0.02 | 1.30 | 0.26 | 0.29 |
| s | 220 | 21 | 7 | 2 | 50 | 3.0 | 0.2 | 0.01 | 0.90 | 0.37 | 0.21 |
| Rozrzut | 446 | 47 | 120 | 3 | 3 | 1.0 | 0.1 | 0.01 | 0.53 | 0.13 | 0.13 |
| | 1170 | 121 | 141 | 9 | 199 | 9.0 | 0.8 | 0.04 | 3.10 | 1.40 | 0.98 |

W badanych próbkach tkanki mięsnej zawartość Ca, Mg, Zn, Fe i Mn jest na porównywalnym poziomie z publikowanym w polskich tabelach składu i wartości odżywczej żywności [13] oraz oznaczonym przez innych autorów [16]. Nieznacznie wyższy jest poziom Pb w tkance mięśniowej w porównaniu do przyjętych norm dla mięsa, tj. 0.1 mg/kg [17]. Dopuszczalnych limitów nie przekracza natomiast Cd, tj. 0.05 mg/kg [17]. Zwraca uwagę podwyższona zawartość Cr, Ni i Al oraz znaczny rozrzut wyników dla tych pierwiastków w tkance mięśniowej, co prawdopodobnie wynika z ekspozycji środowiskowej zwierząt. W sierści lisa podobna jest zawartość Zn, Pb, Cd, Al, Cr i Ni w porównaniu do włosów ludzkich, natomiast większa jest ilość Ca, Mg, Fe i Mn, a niższa Cu. Podobną zawartość Pb, Cr, Ni i Cu oraz nieco mniejszą ilość Zn w sierści lisa oznaczyli inni autorzy [8].

Dotychczas opublikowano niewiele prac dotyczących składu pierwiastkowego tkanek zwierząt dziko żyjących, w tym także i lisa, stąd wynikają ograniczone możliwości porównania własnych wyników z pracami innych autorów. Tematyka publikowanych prac była związana z analizą ilościową pierwiastków w tkankach lisa w zależności od terenu żerowania, wieku, płci i stanu zdrowia. Większe ilości Pb i Cd zostały oznaczone w mięśniach lisa rudego bytującego na terenach podmiejskich, niż lisa zamieszkującego tereny wiejskie [1]. W wątrobie natomiast i nerkach lisów z obszarów podmiejskich i wiejskich stwierdzono większą ilość Cd w porównaniu do zwierząt zamieszkujących rejon miejski, w przeciwieństwie do Pb, którego więcej zmagazynowały wątroby lisów z terenu miasta [7]. Niewielkie ilości metali ciężkich, bliskie granicy wykrywalności, oznaczono w wątrobie lisa arktycznego (Kanada) [11]. Wiek i płeć zwierząt także decydują o obciążeniu tkanek metalami ciężkimi. Większą ilość Pb i Cd oznaczono w wątrobie młodych samców lisa w porównaniu do samic,

natomiast dorosłe samice gromadziły więcej tych pierwiastków [4]. Obserwano też różnice w zawartości Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni i Zn w wątrobach lisa zdrowego oraz zarażonego pasożytami [12]. Środowisko wpływa na stężenie pierwiastków także w sierści zwierząt, choć na ten temat niewiele jeszcze wiadomo. Określono np. inny skład pierwiastkowy sierści lisów hodowlanych (srebrnego) i rudego, głównie w odniesieniu do Zn i Ni [10]. Stwierdzono również, iż stężenie Hg w sierści (oraz mózgu) lisa zależne jest od wieku zwierzęcia [10]. Według [6] rasa psa i kolor sierści wpływają na zawartość w niej takich pierwiastków, jak: Al, Ca, Cu, Fe, Mg i Ni.

W badaniach własnych stwierdzono istotne dodatnie korelacje między wiekiem i masą ciała a zawartością Al w tkance mięsnej, wysoką korelację dla Mg i przeciętną dla Ca (tabela 4, wartości istotne statystycznie podane są pogrubioną czcionką). Natomiast w sierści lisa wyznaczona została istotna statystycznie korelacja dla Mn, Al i Fe. Inni autorzy [7] obserwowali wzrost stężenia Cd w nerkach i wątrobie u lisów powyżej 24. miesiąca życia, w przeciwieństwie do Pb, którego większe ilości oznaczono w wątrobie lisów młodych (poniżej 13. miesięcy).

TABELA 4

Współczynnik korelacji rang Spearmana pomiędzy zawartością pierwiastków a wiekiem i masą ciała zwierząt

| | Ca | Mg | Zn | Cu | Fe | Mn | Pb | Cd | Al | Cr | Ni |
|---------------|------|------|-------|-------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| Tkanka mięsna | | | | | | | | | | | |
| Wiek | 0.37 | 0.60 | -0.17 | -0.20 | 0.27 | 0.05 | 0.07 | -0.12 | 0.82 | -0.39 | 0.09 |
| Waga | 0.49 | 0.24 | 0.17 | -0.43 | -0.10 | 0.12 | 0.11 | 0.12 | 0.78 | 0.18 | 0.37 |
| Sierść | | | | | | | | | | | |
| Wiek | 0.26 | 0.04 | -0.21 | -0.35 | 0.61 | 0.54 | -0.31 | 0.16 | 0.62 | 0.21 | -0.18 |
| Waga | 0.30 | 0.47 | -0.11 | 0.01 | 0.34 | 0.57 | -0.38 | 0.03 | 0.49 | 0.19 | -0.08 |

W tkance mięsnej i w sierści obok korelacji statystycznie istotnych pomiędzy zawartością pierwiastków występują także korelacje przeciętne ($0.3 \leq r < 0.5$), wysokie ($0.5 \leq r < 0.7$) i bardzo wysokie ($0.7 \leq r < 0.9$), choć niebędące statystycznie istotne (tabela 5). Pary korelujących ze sobą pierwiastków są inne w tkance mięsnej i w sierści. W tkance mięśniowej lisów bardziej są widoczne synergistyczne oddziaływania między metalami ciężkimi, niż w sierści. Zarówno w mięśniach, jak i w sierści, Mn koreluje z większością badanych pierwiastków. Medvedev [15] wyznaczył w tkance mięśniowej łosia i niedźwiedzia brunatnego następujące pary korelujących ze sobą pierwiastków: Cd-Pb, Cd-Cu, Pb-Cu, Fe-Zn, Fe-Cu i Pb-Ni. W sierści renifera istotne korelacje stwierdził dla: Cd-Pb, Cd-Cu, Cd-Ni, Pb-Cu oraz Ni-Zn. Inni autorzy [8] wyznaczyli istotne korelacje pomiędzy zawartością Cr i Ni oraz Cu i Zn w skórze lisów. Natomiast żadnych zależności nie obserwowali w sierści tych zwierząt.

TABELA 5

Współczynnik korelacji rang Spearmana pomiędzy zawartością pierwiastków w tkance mięsnej (powyżej przekątnej) i sierści (poniżej przekątnej)

| | Ca | Mg | Zn | Cu | Fe | Mn | Pb | Cd | Al | Cr | Ni |
|----|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------------|-------------|
| Ca | | -0.02 | -0.23 | -0.17 | -0.19 | 0.12 | 0.39 | 0.36 | 0.48 | 0.07 | 0.14 |
| Mg | 0.35 | | -0.54 | 0.50 | 0.76 | 0.55 | 0.69 | 0.36 | 0.11 | -0.04 | 0.50 |
| Zn | -0.39 | -0.43 | | -0.57 | -0.55 | -0.24 | -0.53 | -0.45 | 0.10 | 0.18 | -0.07 |
| Cu | -0.42 | 0.37 | 0.05 | | 0.74 | 0.57 | 0.50 | 0.62 | -0.69 | 0.14 | 0.35 |
| Fe | -0.02 | -0.05 | -0.36 | -0.14 | | 0.69 | 0.21 | 0.36 | -0.26 | -0.25 | 0.11 |
| Mn | 0.42 | 0.39 | -0.48 | 0.06 | 0.59 | | 0.46 | 0.74 | -0.33 | 0.50 | 0.71 |
| Pb | -0.28 | -0.18 | 0.18 | -0.15 | -0.18 | -0.51 | | 0.86 | -0.11 | 0.82 | 0.89 |
| Cd | 0.39 | 0.01 | -0.26 | -0.42 | 0.28 | 0.50 | 0.13 | | -0.38 | 0.71 | 0.75 |
| Al | 0.19 | 0.51 | -0.38 | -0.10 | 0.62 | 0.64 | -0.06 | 0.41 | | -0.35 | -0.14 |
| Cr | -0.04 | 0.35 | 0.02 | -0.05 | 0.32 | -0.05 | 0.21 | -0.09 | -0.14 | | 0.82 |
| Ni | 0.64 | -0.16 | 0.26 | -0.36 | -0.34 | -0.10 | -0.08 | 0.10 | 0.26 | -0.11 | |

TABELA 6

Współczynnik korelacji rang Spearmana pomiędzy zawartością pierwiastków w tkance mięsnej i sierści

| Ca | Mg | Zn | Cu | Fe | Mn | Pb | Cd | Al | Cr | Ni |
|------|------|------|------|------|-------------|-------|-------|------|-------|-------|
| 0.33 | 0.19 | 0.19 | 0.68 | 0.35 | 0.74 | -0.67 | -0.18 | 0.62 | -0.32 | -0.50 |

W badaniach własnych w sposób statystycznie istotny koreluje zawartość Mn w tkance mięsnej i sierści lisa. Wysokie korelacje zostały wyznaczone dla Cu, Al i ujemne dla Pb i Ni. Inni autorzy [1, 18], uwzględniając korelacje pomiędzy stężeniem Hg w nerkach i wątrobie, nerkach i sierści, w wątrobie i sierści, a także mózgu i sierści, pozytywnie ocenili sierść lisa rudego jako miernik ilości tego pierwiastka w jego tkankach. Sierść może również odzwierciedlać wewnętrzne zasoby Zn oraz prawdopodobnie Cr i Ni [8].

W prezentowanej pracy sierść lisa pozyskana w sposób nieinwazyjny wydaje się być dobrym wskaźnikiem ilości Mn w organizmie lisa rudego. Świadczy o takiej możliwości nie tylko korelacja między zawartością Mn w tkance mięsnej i sierści, ale również znamienne korelacje pomiędzy ilością Mn a wiekiem i masą ciała lisa. Zastosowana do badań metoda, tj. spektrometria AAS, pozwala z zadawalającą czułością, precyzją i granicą wykrywalności oznaczyć ilościowo pierwiastki i metale ciężkie w tkankach lisa.

LITERATURA

1. Bilandžić N., Deždek D., Dedak M., Dokić M., Solomun B., Varenina I., Knežević Z., Slavica A.: Concentrations of trace elements in tissues of red fox (*Vulpes vulpes*) and stone marten (*Martes foina*) from suburban and rural areas in Croatia, Bulletin of Environmental Contaminations and Toxicology, vol. 85, pp. 486-491, 2010.

2. Bulska E., Pyrżyńska K. (praca zbiorowa): Zastosowanie metod spektrometrii absorpcji atomowej w przemyśle i ochronie środowiska, IChF PAN, Warszawa, 1999.
3. McCrum M.: Podstawy spektrometrii absorpcyjnej (AAS), GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Dandenong, 2002.
4. Corsolini S., Focardi S., Leonzio C., Lovari S., Monaci F., Romeo G.: Heavy metals and chlorinated hydrocarbon concentrations in the red fox in relation to some biological parameters, *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 54, pp. 87-100, 1999.
5. Chudzicka-Popek M., Majdecka T.: Metabolizm składników mineralnych u saren (*Capreolus capreolus* L.) – badania wstępne, *Proceeding of ECOpole*, vol. 4, nr 2, str. 325-328, 2010.
6. Chyla M., Żyrnecki W.: Determination of metal concentrations in animal hair by the ICP method, *Biological Trace Element Research*, vol. 75, pp. 187-193, 2000.
7. Dip R., Stieger C., Deplazes P., Heggin D., Müller U., Dafflon O., Koch H., Naegeli H.: Comparison of heavy metal concentrations in tissues red fox from adjacent urban, suburban, and rural areas, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 40, pp. 551-556, 2001.
8. Filistowicz A., Dobrzański Z., Przysiecki P., Nowicki S., Filistowicz A.: Concentration of heavy metals in hair and skin of silver and red foxes (*Vulpes vulpes*), *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 182, pp. 477-484, 2011.
9. Fuglei E., Bustnes J.O., Hop H., Mørk T., Bjørnfoth H., van Bavel B.: Environmental contaminants in arctic foxes (*Alopex lagopus*) in Svalbard: Relationships with feeding ecology and body condition, *Environmental Pollution*, vol. 146, pp. 128-138, 2007.
10. Gunstheimer U., Gunstheimer G., Anke M.: Lis rudy jako bioindykator dawki rtęci. Materiały konferencyjne I Międzynarodowej Konferencji nt. "Obieg pierwiastków w przyrodzie, bioakumulacja, toksyczność, przeciwdziałanie, integracja europejska", Warszawa, 1995.
11. Hoekstra P.F., Braune B.M., Elkin B., Armstrong F.A.J., Muir D.C.G.: Concentrations of selected essential and non-essential elements in arctic fox (*Alopex lagopus*) and wolverines (*Gulo gulo*) from the Canadian Arctic, *The Science of the Total Environment*, vol. 309, pp. 81-92, 2003.
12. Jankowska I., Miholová D., Bejček V., Vadlejch J., Šulc M., Szákowa J., Langrová I.: Influence of parasitism on trace element contents in tissues of red fox (*Vulpes vulpes*) and its parasites *Mesocestoides* spp. (Cestoda) and *Toxascaris leonina* (Nematoda), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 58, pp. 469-477, 2010.
13. Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K.: Tabele składu i wartości odżywczej żywności, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2005.
14. Lisowski P.: Rtęć w tkankach i narządach krzyżówki (*Anas platyrhynchos* L.) oraz lisa (*Vulpes vulpes* L.) pochodzących z okolic Szczecina, Rozprawa doktorska, Akademia Podlaska, Wydział Przyrodniczy, Siedlece, 2009.
15. Medvedev N.: Levels of heavy metals in Karelian wildlife, 1989-91, *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 56, pp. 177-193, 1999.
16. Nardi E.P., Evangelista F.S., Tormen L., Saint-Pierre T.D., Curtius A.J., de Souza S.S., Barbosa F.: The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples, *Food Chemistry*, vol. 112, pp. 727-732, 2009.
17. Rozporządzenie Komisji (WE) 1881/2006.
18. Sobańska M.A.: Wild boar hair (*Sus scrofa*) as non-invasive indicator of mercury pollution, *Science of the Total Environment*, vol. 339, pp. 81-88, 2005.
19. Wren Ch.D.: Mammals as biological monitors of environmental metal levels. *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 6, pp. 127-144, 1986.

Rękopis dostarczono dnia 19.03.2012 r.

APPLICATION OF ATOMIC ABSORPTION
SPECTROMETRY IN ENVIRONMENTAL MONITORING
BASED ON THE COMPARATIVE ANALYSIS
OF ELEMENT CONTENTS IN RED FOX TISSUES

Maria DŁUGASZEK, Krzysztof KOPCZYŃSKI

ABSTRACT *Works are being undertaken to monitor the environment with the use of living organisms in non-invasively way. The aim of this study was a comparative evaluation of elements content in muscle tissue and hair of red fox and the analysis of correlation between them. Elemental composition of tissues has been tested using atomic absorption spectrometry (AAS) method. The average concentrations of elements in the meat tissue/hair were as follows: Ca – 81/758, Mg – 225/87, Zn – 23.7/129, Cu – 1.54/6, Fe – 36.6/31, Mn – 0.19/4.4, Pb – 0.12/0.3, Cd – 0.005/0.02, Al – 0.83/1.45, Cr – 0.34/0.42 and Ni – 0.14/0.33 ($\mu\text{g/g}$). It was found that age and body weight influence on the level of Mn, Al, and Fe. A statistically significant correlation between the Mn amount in the muscle and hair may indicate that red fox hair can be a good indicator of the content of this element in his body.*

Keywords: *atomic absorption spectrometry, elements, red fox, muscle tissue, hair*

Dr inż. Maria DŁUGASZEK – Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Technologia Żywności (specjalizacja – żywienie człowieka). Doktor nauk chemicznych (specjalizacja – chemia bioanalityczna). Zatrudniona w Wojskowej Akademii Technicznej w Instytucie Optoelektroniki na stanowisku adiunkta. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z analizą instrumentalną ze szczególnym uwzględnieniem spektrometrii absorpcji atomowej, analizą śladów w próbkach środowiskowych, biologicznych, klinicznych, żywności oraz procesami biochemicznymi z udziałem pierwiastków.

Dr inż. Krzysztof KOPCZYŃSKI – Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Elektroniki, specjalizacja – fizyka ciała stałego. Doktorat – Wojskowa Akademia Techniczna w dziedzinie fizyki laserów. Specjalista w zakresie fizyki i technologii laserów. Należy do SPIE.