

Joanna Wyka, Dagmara Orzeł, Danuta Figurska-Ciuara, Monika Bronkowska,
Marzena Styczyńska, Alicja Żechałko-Czajkowska, Jadwiga Biernat

OCENA ZANIECZYSZCZENIA RTĘCIĄ PRODUKTÓW ROŚLINNYCH Z REJONU LEGNICKO-GŁOGOWSKIEGO*)

Zakład Żywienia Człowieka Katedry Technologii Rolnej
i Przechowywania Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu
Kierownik: prof. dr hab. J. Biernat

Oznaczono zawartość rtęci całkowitej w produktach roślinnych pochodzących z rejonu Hut Miedzi „Głogów” (n = 127) i „Legnica” (n = 12) techniką zimnych par, metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA po mineralizacji ciśnieniowej próbek.

Zawartość rtęci w żadnej z badanych próbek zbóż, ziemniaków, marchwi, buraków, kapusty, pomidorów, jabłek i gruszek, pochodzących z badanych rejonów nie przekraczała dopuszczalnych ilości.

Hasła kluczowe: produkty roślinne – rtęć – AAS.

Key words: plant products – mercury – AAS.

Obecność toksycznych metali ciężkich w środowisku człowieka związana jest z rozwojem wielu gałęzi przemysłu oraz zanieczyszczeniem zbiorników wodnych, gleby, atmosfery i żywności, a także stosowaniem preparatów zawierających te pierwiastki w rolnictwie.

Metale ciężkie zaliczane są do zanieczyszczeń żywności i stanowią szczególne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Toksyczne pierwiastki odznaczają się wysokim współczynnikiem kumulacji w organizmie, ulegają szybkiej absorpcji z przewodu pokarmowego i łatwo przenikają przez bariery biologiczne. W miarę postępu badań naukowych stwierdza się, że już bardzo niewielkie ilości metali ciężkich takich, jak: ołów, kadm, arsen, rtęć, mogą powodować zaburzenia w procesach metabolicznych (1, 2).

W ekspozycji pozazawodowej na rtęć szczególną rolę odgrywa skażona żywność, powietrze, woda. Źródłem rtęci zanieczyszczającej środowisko jest spalanie produktów ropy naftowej i węgla, a także pozostałości w glebie związków rtęci wykorzystywanych dawniej do uprawy roślin. Rtęć jest stałym składnikiem ścieków komunalnych zanieczyszczających środowisko wodne oraz bytujące w nim organizmy. Epidemie zatruc rybnymi w Japonii (Minamata Bay i Niigata, 1960) oraz pieczywem wypiekanym z ziarna zaprawianego fungicydem metylortęciowym (Irak, 1970) przyczyniły się do zintensyfikowania badań nad skutkami zdrowotnymi wysokich dawek tego pierwiastka (3, 4).

*) Badania zostały wykonane z inicjatywy i na zlecenie KGHM POLSKA MIEDŹ S.A.

Obecność toksycznej rtęci w środowisku związana jest głównie z działalnością człowieka, a przede wszystkim z rozwojem wielu gałęzi przemysłu. Polska zajmuje drugie miejsce (po Rosji) w emisji rtęci do środowiska – ok. 25,6 ton/rok, co stanowi 10% emisji europejskiej (5). Ciągły monitoring zanieczyszczenia tym pierwiastkiem produktów rolno-spożywczych, szczególnie na terenie oddziaływania przemysłu miedziowego, ma kluczowe znaczenie w redukcji emisji tego pierwiastka oraz ochronie zdrowia ludzi i polityce proekologicznej. Śledzenie zmian poziomu zanieczyszczeń związanych z inwestycjami na rzecz ochrony środowiska jest również konieczne dla właściwej oceny i ewentualnej weryfikacji tych działań.

Celem badań była ocena zanieczyszczenia rtęcią produktów roślinnych, pochodzących z rejonu oddziaływania Hut Miedzi „Głogów” i „Legnica”.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło ziarno zbóż (pszenicy, jęczmienia, pszenżyta, żyta), ziemniaki, warzywa (marchew, buraki, kapusta, pietruszka korzeń i nać, pomidory) oraz owoce (jabłka, gruszki). Łącznie przebadano 139 próbek, pobieranych od września do października 2005 r. z gospodarstw rolnych, spoza i ze stref ochronnych Hut Miedzi „Głogów” i „Legnica”.

Ziarno zbóż mielono, natomiast ziemniaki, warzywa i owoce myto, obierano i rozdrabniano. Z tak przygotowanych próbek naważano do tygli po 25–50 g i mineralizowano „na sucho” w temp. 450°C. Do opracowania metodyki oznaczania zawartości rtęci techniką zimnych par, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS) po mineralizacji ciśnieniowej, wykorzystano normę europejską (6, 7). Granica oznaczalności dla rtęci wynosiła odpowiednio 0,001 µg/cm³.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tab. I–II przedstawiono wyniki zawartości rtęci w produktach roślinnych z rejonu Hut Miedzi „Głogów” i „Legnica”, wyrażone w mg/kg. Obliczono także % wartości dopuszczalnych zawartych w ostatnim, wydanym przed integracją Polski z Unią Europejską, Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 13 stycznia 2003 r. (8) w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń w produktach spożywczych. Zawartości rtęci we wszystkich badanych produktach z rejonu Hut Miedzi „Głogów” i „Legnica” były niskie i mieściły się w granicach kilku procent wartości dopuszczalnych (0,02 mg/kg) obowiązujących przed rokiem 2004. Wartości te przyjęto w opracowaniu jako poziom odniesienia, ponieważ obecnie zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 30 kwietnia 2004 r. (9, 10) odwołującym się do dyrektyw i rozporządzeń Unii Europejskiej limituje się jedynie zawartość rtęci w rybach i owocach morza (11).

Najwyższy poziom zanieczyszczeń rtęcią stwierdzono w naci pietruszki (0,0073 mg/kg) i w korzeniu (0,0043 mg/kg). Stanowiły one odpowiednio 36,5% oraz 21,8% wartości przyjętych jako dopuszczalne (tab. I).

Table I. Zawartości rtęci w produktach roślinnych z rejonu Huty Miedzi „Głogów” w mg/kg produktu oraz w % wartości dopuszczalnych, obowiązujących w okresie badań (Dz. U. 2004; Dz. U. 2005)

Table I. Contents of mercury (mg/kg product and % of permissible value valid in the experimental period (Official Gazette 2004; Official Gazette 2005) in vegetable products from the areas adjacent to the Głogów copper mine

Lp.	Rodzaj produktu	Zawartość Hg (mg/kg produktu)			% wartości dopuszczalnej	
		x_{\min}	x_{\max}	$\bar{x} \pm SD$	\bar{x}	zakres
1	pszenica (n = 13)	0,0001	0,0005	0,0004 ± 0,0001	1,7	0,7–2,4
2	żyto (n = 3)	0,0003	0,0006	0,0004 ± 0,0001	2,1	1,5–3,0
3	pszenżyto (n = 5)	0,0001	0,0005	0,0003 ± 0,0001	1,7	0,5–2,5
4	jęczmień (n = 7)	0,0002	0,0008	0,0005 ± 0,0002	2,5	1,1–4,1
5	ziemniaki (n = 16)	0,00003	0,0007	0,00009 ± 0,0002	0,4	0,1–3,5
6	marchew (n = 13)	0,00007	0,0005	0,0002 ± 0,0001	1,2	0,3–2,6
7	buraki (n = 11)	0,00004	0,0001	0,0004 ± 0,0003	1,8	0,2–5,8
8	kapusta (n = 8)	0,00003	0,0003	0,00008 ± 0,0001	0,4	0,1–1,6
9	korzeń pietruszki (n = 11)	0,0002	0,0043	0,0015 ± 0,0012	7,9	1,0–21,8
10	nać pietruszki (n = 12)	0,0004	0,0073	0,0021 ± 0,0020	11,1	2,1–36,5
11	pomidory (n = 10)	0,00004	0,0001	0,00006 ± 0,00003	0,3	0,2–0,5
12	jabłka (n = 12)	0,0004	0,0003	0,00013 ± 0,00009	1,3	0,4–3,4
13	gruszki (n = 6)	0,00004	0,0004	0,0001 ± 0,0001	0,2	0,1–0,4

Table II. Zawartości rtęci w produktach roślinnych z rejonu Huty Miedzi „Legnica” w mg/kg produktu oraz w % wartości dopuszczalnych, obowiązujących w okresie badań (Dz. U. 2004; Dz. U. 2005)

Table II. Contents of mercury (mg/kg product and % of permissible value valid in the experimental period (Official Gazette 2004; Official Gazette 2005) in vegetable products from the areas adjacent to the Legnica copper mine

Lp.	Rodzaj produktu	Zawartość Hg (mg/kg produktu)			% wartości dopuszczalnej	
		x_{\min}	x_{\max}	$\bar{x} \pm SD$	\bar{x}	zakres
1	jabłka (n = 6)	0,00005	0,0001	0,00007 ± ,00002	0,7	0,5–1,0
2	gruszki (n = 6)	0,0006	0,0006	0,00020 ± ,00021	2,1	0,6–6,2

W badanych próbkach zboża (pszenica, żyto, pszenżyto, jęczmień) wykazano stosunkowo niskie zawartości rtęci, w zakresie 0,5–4,1% wartości przyjętych za dopuszczalne.

W badaniach *Nabrzyskiego* i *Gajewskiej* (12) oznaczono rtęć w produktach zbożowych zakupionych na terenie Gdańska w latach 1979–80. Przeciętna zawartość rtęci w mąkach białych (0,051 mg/kg) była o połowę mniejsza od zawartości w mąkach razowych (0,101 mg/kg). Maksymalną zawartość zanieczyszczeń wykazano w mące wrocławskiej (0,157 mg/kg). Zdaniem autorów zboże, z którego wyprodu-

kowano mąkę mogło zawierać domieszkę ziarna zanieczyszczonego związkami rtęci lub zanieczyszczenie nastąpiło w czasie wadliwego procesu technologicznego.

Nabrzyski i Gajewska (13) oznaczali zawartość rtęci w świeżych warzywach i owocach kupionych na rynku i w sklepach warzywno-owocowych z terenu Gdańska w latach 1978–80. Najwyższą zawartość tego pierwiastka wykazano w szczy-piorze (0,06 mg/kg) i jabłkach (0,066 mg/kg). W ziemniakach stwierdzono od 0,008 do 0,011 mg/kg – średnio 0,009 mg/kg. W pozostałych warzywach (sałata, rzodkiewka, brukselka, kalafior, kapusta, cebula, selery, pomidory, ogórki, marchew, koper, pietruszka) wykazano zawartości rtęci w granicach od 0,0 do 0,026 mg/kg. Średni poziom zawartości rtęci obliczony na podstawie wszystkich oznaczeń wynosił 0,006 mg/kg.

Niski poziom zanieczyszczeń rtęcią wykazano także w truskawkach z terenu Lublina, średnio 0,00011 mg/kg (14).

W roku 1991 oznaczono rtęć w importowanych do Kuwejtu warzywach i owocach (15). Maksymalne poziomy zanieczyszczeń tym pierwiastkiem wykazano w jabłkach (0,0717 mg/kg) i pietruszce (0,0834 mg/kg). W cytowanej pracy, średnio w badanych warzywach i owocach (jabłka, pomidory, ogórki, pietruszka, biała rzodkiewka) nie stwierdzono przekroczeń wartości dopuszczalnych dla rtęci.

Muñoz i współpr. (16) dokonali próby oceny pobrania rtęci z racją pokarmową uwzględniającą 17 grup produktów spożywanym przez przeciętnego mieszkańca Chile. Autorzy stwierdzili, że przekroczenie PTWI dla rtęci (0,005 mg/kg m.c.) nie jest możliwe, gdyż wykazane poziomy zanieczyszczeń w poszczególnych produktach są bardzo niskie. Konieczny jest jednak monitoring spożycia ryb i owoców morza, w których zawartość rtęci może przekraczać przyjęte limity.

WNIOSKI

Średnie zawartości rtęci w produktach roślinnych z rejonu Hut Miedzi „Głogów” i „Legnica” były niskie i mieściły się w granicach kilku procent wartości dopuszczalnych przed rokiem 2004. Wyjątek stanowiły próby naci i korzenia pietruszki, w których oznaczono najwyższe zawartości rtęci w zakresie 21 – 36% wartości dopuszczalnych.

J. Wyka, D. Orzeł, D. Figurska-Ciura, M. Rronkowska, M. Styczyńska,
A. Żechałko-Czajkowska, J. Biernat

EVALUATION OF VEGETABLE PRODUCTS FROM THE LEGNICKO-GŁOGOWSKI REGION FOR CONTAMINATION WITH MERCURY

Summary

Total mercury content was determined in vegetable products grown in the area adjacent to Copper Mines Głogów (n=127) and Legnica (n=12) by cold vapour atomic absorption spectrometry (CV-AAS) after pressure mineralisation of samples. In none of the examined samples of cereals, potatoes, carrot, beetroots, cabbage, tomatoes, apples and pears grown in the areas under scrutiny did the content of mercury exceed the permissible values. Mean contents of mercury in the vegetable products from the area adjacent

to Copper Mines Głogów and Legnica were low and ranged within few percent of the admissible values valid before 2004. The exception were samples of parsley leaves and root characterised by the highest concentration of mercury, 21-36% of the admissible values.

PIŚMIENNICTWO

1. *Fewtrell L., Kaufmann R., Prüs-Üstün A.*: Lead. Assessing the environmental burden of disease at national and local levels. Environmental Burden of Disease Series. No 2, WHO, Protection of the Human Environment, Geneva, 2003. – 2. *Zair F., Rizwi S.J., Haq S.K., Khan R.H.*: Low dose mercury toxicity and human health. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2005; 20: 351-360. – 3. *Gochfeld M.*: Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotox. Environ. Saf.* 2003; 56: 174-179. – 4. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 2004; 34: 1-14. – 5. *Pacyna E.G., Pacyna J.M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hawliczka S., Panasiuk D.*: Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Sci. Tot. Environ.* 2006; 370: 147-156. – 6. Norma europejska – EN 13804:2002 Artykuły żywnościowe – Oznaczanie pierwiastków śladowych. Kryteria sprawności, zasady ogólne i przygotowanie próbek. – 7. Norma europejska – EN 13806:2003 Artykuły żywnościowe – Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości rtęci techniką zimnych par, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS) po mineralizacji ciśnieniowej. – 8. Dziennik Ustaw (2003) nr 59 poz. 530. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie specyfikacji, kryteriów czystości, wymagań dotyczących pobierania próbek i metod analitycznych stosowanych w trakcie urzędowej kontroli żywności do oznaczania parametrów właściwych dla poszczególnych dozwolonych substancji dodatkowych, poszczególnych substancji pomagających w przetwarzaniu oraz zawartości zanieczyszczeń. – 9. Dziennik Ustaw (2004) nr 120, poz. 1257. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 30 kwietnia 2004 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. – 10. Dziennik Ustaw (2005) nr 2, poz. 9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22.12.2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. – 11. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, p. 42-43. Dziennik Urzędowy L 364, 20/12/2006 P. 0005-0024. – 12. *Nabrzycki M., Gajewska R.*: Determinations of mercury, cadmium and lead in food. *Roczn., PZH*, 1984; 35: 1-11. – 13. *Nabrzycki M., Gajewska R.*: Mercury, cadmium and lead levels in fruit, vegetables and soil. *Roczn., PZH*. 1982; 33: 121-130. – 14. *Bednarek W., Tkaczyk P., Dresler S.*: Content of heavy metals as a criterium of quality of strawberry fruit and soil properties. *Pol. J. Soil Sci.*, 2006; 39: 165-174. – 15. *Husain A., Baroon Z., Al-khalafawi M., Al-Ati T., Sawaya W.*: Toxic metals in imported fruits and vegetables marketed in Kuwait. *Environ. Intern.*, 1995; 21: 803-805. – 16. *Muñoz O., Bastias J.M., Araya M., Morales A., Orellana C., Rebolledo R., Velez D.*: Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a Total Diet Study. *Food Chem. Toxic.*, 2005; 43: 1647-1655.

Adres: 50-375 Wrocław, ul. Norwida 25.