

Dagmara Orzel, Marzena Styczyńska, Jadwiga Biernat

OCENA ZANIECZYSZCZENIA METALAMI CIĘŻKIMI PRODUKTÓW ROŚLINNYCH Z TERENÓW UPRZEMYSŁOWIONYCH DOLNEGO ŚLĄSKA

Zakład Żywienia Człowieka Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu
Kierownik: prof. dr hab. *J. Biernat*

Oznaczono zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w sałacie, szczypiorze, natce pietruszki, pochodzących z rejonów wrocławskiego i lubińskiego metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). W ok. ¼ badanych próbek stwierdzono ponadnormatywne zawartości ołowiu i kadmu. W pozostałych próbkach zawartości ołowiu wahały się w zakresie od 8 do 88%, a kadmu od 2 do 44% dopuszczalnych ilości. Stwierdzono statystycznie istotnie wyższą średnią zawartość ołowiu w sałacie z rejonu wrocławskiego (0,184 mg/kg) w porównaniu do rejonu lubińskiego (0,059 mg/kg). Średnie zawartości ołowiu i miedzi w natce pietruszki z rejonu lubińskiego były statystycznie wyższe w porównaniu do średnich zawartości tych pierwiastków w natce z rejonu wrocławskiego.

Hasła kluczowe: produkty roślinne, metale ciężkie, AAS.
Key words: plant produce, heavy metals, AAS.

Dynamiczny rozwój przemysłu i komunikacji, nieracjonalne stosowanie w rolnictwie środków ochrony roślin, odpady ściekowe oraz przemysłowe przyczyniły się do skażenia środowiska naturalnego metalami ciężkimi, m.in.: ołowiem i kadmem (1). Pomimo działań modernizacyjnych w przemyśle, m.in.: instalowania urządzeń ograniczających emisję zanieczyszczeń do powietrza, wdrażania technologii energooszczędnych o mniejszej uciążliwości dla środowiska, nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie metali ciężkich z powietrza, wody i gleby (2).

W związku z dużym rozpowszechnieniem w środowisku naturalnym ołowiu i kadmu, nieuniknione jest ich przenikanie do produktów roślinnych: warzyw, owoców, zbóż. Na zawartość toksycznych pierwiastków w roślinach wpływają czynniki środowiskowe (np. klimat, rodzaj nawożenia, właściwości gleby), interakcje pomiędzy różnymi pierwiastkami, pobieranymi przez rośliny ze środowiska uprawy oraz gatunek rośliny. Spośród warzyw najwięcej tych pierwiastków gromadzą warzywa liściaste, m.in.: sałata, nać pietruszki, szczypior (1).

Te toksyczne metale łatwo przemieszczają się w łańcuchu gleba – roślina – człowiek i mają zdolność do kumulowania się w organizmie. Skutki toksycznego oddziaływania metali ciężkich na organizm, szczególnie w aspekcie zaburzeń w układzie krwionośnym, nerwowym i wydalniczym, mogą ujawniać się po wielu miesiącach, a nawet latach (3).

Celem niniejszej pracy była ocena zanieczyszczenia ołowiem, kadmem, miedzią i cynkiem produktów roślinnych: natki pietruszki, szczypioru i sałaty, pochodzących z terenów uprzemysłowionych Dolnego Śląska – Wrocławia, Lubina i ich okolic.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były produkty roślinne: natka pietruszki, szczypior i sałata, pochodzące z losowo wybranych ogródków działkowych we Wrocławiu i okolicach (Jaroszowie, Kawicach, Lasowicach, Polanowicach, Skalce, Strzeszowie) oraz Lubinie i okolicach (Chróstoniku, Miroszowicach, Oborze). Ogółem przebadano 47 prób warzyw: 29 próbek pochodziło z rejonu wrocławskiego oraz 18 próbek pochodziło z rejonu lubińskiego.

Warzywa myto i rozdrabniano, a następnie naważano do tygli po 25–50 g w zależności od gatunku i mineralizowano „na sucho” w temp. 450°C. Oznaczanie zawartości ołowiu przeprowadzono metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej przy wykorzystaniu aparatu firmy Varian z przystawką AA 240 FS. Pomiar stężenia cynku i miedzi wykonywano bezpośrednio w mineralizatach, ołowiu i kadmu – po uprzednim kompleksowaniu z pirolidynotiokarbaminianem amonu (APDC) i ekstrakcji do ketonu metyloizobutyloвого (MBIK) (4, 5). W celu weryfikacji uzyskanych wyników stosowano, oprócz krzywej kalibracyjnej, technikę dodatku wzorca. Średnie odzyski dla oznaczanych pierwiastków wynosiły 92–96%. Statystyczną analizę wyników przeprowadzono za pomocą programu Statistica 6.0 (6).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tab. I przedstawiono zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w badanych próbkach sałaty z rejonu wrocławskiego i lubińskiego. W sałacie z rejonu wrocławskiego stwierdzono ponad 3-krotnie wyższą zawartość ołowiu niż w sałacie z rejonu lubińskiego. Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pomiędzy zawartościami kadmu, miedzi i cynku w sałatach pochodzących z rejonów wrocławskiego i lubińskiego.

Oznaczone zawartości ołowiu i kadmu w próbkach sałaty porównano z maksymalnymi dopuszczalnymi wartościami (7, 8). Zawartości ołowiu w próbkach, pochodzących z Wrocławia i okolic wahały się w zakresie od 17 do 215%, a kadmu 7–44% dopuszczalnych ilości. W rejonie lubińskim zawartości ołowiu w sałacie kształtowały się na poziomie 8–33%, kadmu 7–19% dopuszczalnych ilości.

W latach 1995–1997 stwierdzono znacznie wyższe (ok. 4–5-krotnie) zawartości ołowiu i miedzi w sałacie pochodzącej z rejonu głogowskiego niż w niniejszej pracy. Średnie zawartości ołowiu wynosiły 0,241 mg/kg (zakres 0,050–0,756 mg/kg), miedzi 2,6 mg/kg (zakres 0,38–7,41 mg/kg). Na podobnym poziomie w obu rejonach kształtowały się zawartości kadmu i cynku (9).

Niższe zawartości metali ciężkich uzyskano w badaniach sałaty w innych krajach. W Chorwacji średnie zawartości ołowiu i kadmu wynosiły odpowiednio 0,060

i 0,023 mg/kg (10). W badaniach belgijskich średnia zawartość ołowiu w sałacie wynosiła 0,005 mg/kg, a kadmu 0,015 mg/kg (11). W Rio de Janeiro zawartości ołowiu wahały się w zakresie 0,017–0,075 mg/kg, kadmu 0,005–0,010 mg/kg, miedzi 0,1–0,3 mg/kg, cynku 1,4–7,4 mg/kg (12). W Arabii Saudyjskiej średnia zawartość ołowiu wynosiła 0,003 mg/kg (13), w Grecji – 0,010 mg/kg (14).

Tab e l a I. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach sałaty z rejonu wrocławskiego i lubińskiego

Tab l e I. Content of heavy metals in lettuce from the region of Wrocław and Lubin

Rejon	Metal	Zawartość (mg/kg produktu)		
		x_{\min}	x_{\max}	$\bar{x} \pm SD$
wrocławski n = 8	Pb	0,051	0,646	0,184 ± 0,027 a
	Cd	0,015	0,087	0,036 ± 0,011 a
	Cu	0,105	2,172	0,622 ± 0,15 a
	Zn	0,868	5,165	2,907 ± 0,035 a
lubiński n = 4	Pb	0,024	0,098	0,059 ± 0,013 b
	Cd	0,015	0,038	0,025 ± 0,008 a
	Cu	0,384	0,681	0,480 ± 0,10 a
	Zn	2,816	5,281	3,981 ± 0,68 a

1-czynnikowa ANOVA, różnice statystycznie istotne $p < 0,05$; tą samą literą oznaczono grupy jednorodnie statystycznie.

W tab. II przedstawiono zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w badanych próbkach szczypioru z rejonu wrocławskiego i lubińskiego. Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pomiędzy zawartościami metali ciężkich w szczypiorze pochodzącym z rejonów wrocławskiego i lubińskiego.

Tab e l a II. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach szczypioru z rejonu wrocławskiego i lubińskiego

Tab l e II. Content of heavy metals in chives from the region of Wrocław and Lubin

Rejon	Metal	Zawartość (mg/kg produktu)		
		x_{\min}	x_{\max}	$\bar{x} \pm SD$
wrocławski n = 10	Pb	0,014	1,943	0,247 ± 0,042 a
	Cd	0,002	0,032	0,012 ± 0,007 a
	Cu	0,191	33,327	3,864 ± 0,30 a
	Zn	1,184	9,173	3,176 ± 0,51 a
lubiński n = 4	Pb	0,030	0,436	0,175 ± 0,030 a
	Cd	0,002	0,061	0,020 ± 0,008 a
	Cu	0,005	7,661	3,330 ± 0,42 a
	Zn	1,404	2,812	1,922 ± 0,62 a

1-czynnikowa ANOVA, różnice statystycznie istotne $p < 0,05$; tą samą literą oznaczono grupy jednorodnie statystycznie.

Stężenia ołowiu w szczypiorze z rejonu wrocławskiego wahały się w zakresie od 14 do 149%, kadmu od 2 do 109% dopuszczalnych ilości. Wyjątek stanowiła jedna próba szczypioru z Wrocławia, w której stwierdzono ok. 20-krotne przekroczenie dopuszczalnej ilości ołowiu. Szczypior ten pochodził z działki, w pobliżu, której znajdują się zakłady przemysłowe oraz ulice o dużym natężeniu ruchu. W jednej próbce szczypioru z rejonu lubińskiego została przekroczona dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu (odpowiednio 177 i 122% dopuszczalnej ilości) oraz w jednej próbce dopuszczalna ilość ołowiu (436% dopuszczalnej ilości).

Wyższe zawartości metali ciężkich w porównaniu do wyników niniejszej pracy uzyskano w badaniach szczypioru, pochodzącego z miasta Ozimek. Średnia zawartość ołowiu wynosiła 0,38 mg/kg, kadmu 0,103 mg/kg, cynku 7,61 mg/kg (15).

Badania szczypioru, pochodzącego z ogródków działkowych, supermarketów oraz targowisk Lublina i okolic wykazały, że średnie zawartości metali ciężkich były niższe w porównaniu do ilości oznaczonych w niniejszej pracy. Stężenia ołowiu wahały się w zakresie 0,036–0,098 mg/kg, kadmu 0,002–0,035 mg/kg, miedzi 0,37–1,34 mg/kg (16, 17).

W tab. III przedstawiono zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w badanych próbkach natki pietruszki z rejonu wrocławskiego i lubińskiego. W próbach naci pietruszki, pochodzącej z rejonu lubińskiego średnia zawartość ołowiu była ok. 18-krotnie wyższa (0,233 mg/kg) w porównaniu do zawartości tego metalu w naci z Wrocławia i okolic. Stwierdzono ponad dwukrotnie wyższą średnią zawartość miedzi w próbkach z rejonu lubińskiego (1,964 mg/kg) w porównaniu do zawartości tego metalu w próbkach z Wrocławia i okolic (0,802 mg/kg). Średnie zawartości kadmu i cynku były na zbliżonym poziomie w próbkach naci pietruszki z rejonu wrocławskiego oraz lubińskiego.

W żadnej z próbek, pochodzących z Wrocławia i okolic nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych ilości metali ciężkich. Stężenia ołowiu wahały się w zakresie od 15 do 70%, kadmu od 4 do 18% dopuszczalnych ilości. W rejonie lubińskim

Tab e l a III. Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach natki pietruszki z rejonu wrocławskiego i lubińskiego
Tab l e III. Content of heavy metals in leaves of parsley from the region of Wrocław and Lubin

Rejon	Metal	Zawartość (mg/kg produktu)		
		x_{\min}	x_{\max}	$\bar{x} \pm SD$
wrocławski n = 9	Pb	0,045	0,210	0,113 \pm 0,025 a
	Cd	0,007	0,037	0,017 \pm 0,005 a
	Cu	0,194	1,391	0,802 \pm 0,20 a
	Zn	1,313	12,145	4,664 \pm 0,49 a
lubiński n = 7	Pb	0,078	0,411	0,233 \pm 0,031 b
	Cd	0,004	0,016	0,008 \pm 0,003 a
	Cu	0,646	4,306	1,964 \pm 0,18 b
	Zn	3,118	5,944	4,572 \pm 0,82 a

1-czynnikowa ANOVA, różnice statystycznie istotne $p < 0,05$; tą samą literą oznaczono grupy jednorodnie statystycznie.

zawartości ołowiu wahały się w zakresie 26–137% dopuszczalnej ilości, a 3 z 7 zbadanych próbek zawierały ponadnormatywne stężenia tego metalu. Ilości kadmu we wszystkich próbkach, pochodzących z Lubina i okolic nie przekraczały 8% dopuszczalnego poziomu.

W latach 1995–1997 zbadano zawartości metali ciężkich w naci pietruszki, pochodzącej z pól uprawnych i ogrodów w rejonie Huty Miedzi „Głogów” i stwierdzono znacznie wyższe ilości ołowiu, miedzi i cynku w porównaniu do zawartości tych metali w badanych w niniejszej pracy próbkach naci pietruszki. Stężenia ołowiu wahały się w zakresie 0,081–3,606 mg/kg (średnio 0,805 mg/kg), kadmu 0,004–0,200 mg/kg (średnio 0,014 mg/kg), miedzi 1,11–23,83 mg/kg (średnio 3,94 mg/kg), cynku 4,08–16,07 mg/kg (średnio 8,60 mg/kg). W ponad połowie próbek naci przekroczone były dopuszczalne stężenia ołowiu (zakres 110–720%) (9).

Badania naci pietruszki, pochodzącej z ogrodów działkowych miasta Ozimek wykazały, że średnie zawartości metali ciężkich wynosiły: 0,800 mg Pb/kg, 0,108 mg Cd/kg, 2,650 mg Cu/kg oraz 7,610 mg Zn/kg (15) i były wyższe od zawartości tych metali oznaczonych w niniejszej pracy.

Zawartości ołowiu w naci pietruszki, pochodzącej z Chorwacji kształtowały się na poziomie 0,075 mg/kg, a kadmu 0,019 mg/kg (11). Były to wartości zbliżone do ilości oznaczonych w naci z Wrocławia i okolic.

W latach 2001–2002 przeprowadzono ocenę zanieczyszczenia metalami ciężkimi naci pietruszki zakupionej w marketach w Grecji (14). Średnie zawartości ołowiu kształtowały się na poziomie 0,065 mg/kg i były niższe od stężenia tego metalu w naci pochodzącej z Lubina i okolic. Średnie ilości kadmu wynosiły 0,006 mg/kg i były zbliżone do wyników uzyskanych w niniejszej pracy.

WNIOSKI

1. Badania zawartości ołowiu i kadmu w warzywach: sałacie, szczypiorze i naci pietruszki, pochodzących z rejonu wrocławskiego i lubińskiego wykazały, że 26% próbek nie spełniało wymagań zdrowotnych zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) NR 629/2008 z dnia 2 lipca 2008 r. (Dz. Urz. UE L 173/6). W pozostałych próbkach zawartości ołowiu wahały się w zakresie od 8 do 88%, a kadmu od 2 do 44% dopuszczalnych ilości. W większości badanych próbek zawartości miedzi i cynku zawarte były w stężeniach uznawanych za naturalne.

2. Stwierdzono statystycznie istotnie wyższą średnią zawartość ołowiu w próbkach sałaty z rejonu wrocławskiego (0,184 mg/kg) w porównaniu do sałaty rejonu lubińskiego (0,059 mg/kg).

3. Średnie zawartości ołowiu i miedzi w natce pietruszki z rejonu lubińskiego były statystycznie wyższe w porównaniu do średnich zawartości tych pierwiastków w natce z rejonu wrocławskiego.

4. Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic pomiędzy zawartością metali ciężkich w próbkach szczypioru pochodzących z rejonów wrocławskiego i lubińskiego.

D. Orzeł, M. Styczyńska, J. Biernat

ASSESSMENT OF HEAVY METAL CONTAMINANTS IN VEGETABLE PRODUCTS
FROM THE INDUSTRIAL AREAS OF LOWER SILESIA

Summary

Contents of lead, cadmium, copper and zinc were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) in lettuce, chives and leaves of parsley grown in the region of Wrocław and Lubin. Concentrations of lead and cadmium in ca. 25% samples of the vegetable products exceeded the permissible levels. In the remaining samples of plant products, the contents of lead and cadmium were found not to exceed the admissible values (8% to 88% for lead and 2% to 44% for cadmium). Excessive contents of lead were detected in lettuce from the region of Wrocław (0.184 mg/kg), while the corresponding value for the region of Lubin was 0.059 mg/kg. Mean concentrations of lead and copper in parsley leaves from the region of Lubin were significantly higher than the corresponding values for the region of Wrocław.

PIŚMIENNICTWO

1. *Gruca-Królikowska S., Waclawek W.*: 2006. Metale w środowisku. Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*. 2006; 11(2): 41-56. – 2. *Andruszkiewicz K., Antosz A., Banach E., Barański L., Blachuta M., Chmielowski M., Cichanowicz-Kusztal R.M., Dancewicz A., Danielska I., Dziewanowski M., Gabruś A., Gendolla T., Hanula P., Kaczmarski S., Kluch A., Kocowska B., Kolaczyk B., Kubacka L., Kwasiński D., Kwiatkowska-Szygulska B., Liana E., Matusiak P., Meinhard B., Mikołajczyk A., Mońka B., Niedźwiecka B., Ostrycharz B., Polońska L., Pobudejski M., Sikorski M., Siwiak M., Siwka A., Sośnicka-Adamus T., Tomaszewska K., Twarowski R., Węglarz J., Zarodkiewicz T., Zaverbny T., Żyniewicz Ś.*: Monitoring środowiska. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Wrocław, 2008. – 3. *Seńczuk W.*: Toksykologia współczesna. Wyd. PZWL, Warszawa 2005. – 4. PN-EN 13804 (2003). Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Kryteria sprawności, zasady ogólne i przygotowanie próbek. – 5. EN 14084 (2004). Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi i żelaza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji mikrofalowej. – 6. *Sobczyk M.*: Statystyka. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001. – 7. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 364/18. Rozporządzenie (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. – 8. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 173/6. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 629/2008 z dnia 2 lipca 2008 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. – 9. *Orzeł D., Figurska-Ciura D., Styczyńska M., Bronkowska M., Żechalko-Czajkowska A.*: Ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi produktów żywnościowych z rejonu oddziaływania Huty Miedzi „Głogów”. Cz. II. Ziemiaki, warzywa i owoce. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2004; 37(4): 323-328. – 10. *Blanusa M., Juresa D.*: Lead, cadmium and mercury dietary intake in Croatia. *Arhiv Hig. Rada Toksikol.*, 2001; 52: 229-37.
11. *De Temmerman L., Hoenig M.*: Vegetable Crops for Biomonitoring Lead and Cadmium Deposition. *J. Atmosph. Chem.*, 2004; 49: 121-135. – 12. *Santos E.E., Lauria D.C., Porto da Silveira C.L.*: Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city. *Sci. Total Environ.*, 2004; 327: 69-79. – 13. *Mohamed A.E., Rashed M.N., Mofty A.*: Assessment of essential and toxic elements in some kinds of vegetables. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003; 55: 251-260. – 14. *Karavoltos S., Sakellari A., Dassenakis M., Scoullou M.*: Cadmium and lead in organically produced foodstuffs from the Greek market. *Food Chem.*, 2008; 106: 843-851. – 15. *Moćko A., Waclawek W.*: Ocena zawartości metali ciężkich oraz azotanów(III) i (V) w wybranych gatunkach warzyw ogrodów działkowych miasta Ozimek. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2005; 38(1): 41-46. – 16. *Czech A., Rusinek E.*: Zawartość metali ciężkich oraz azotanów i azotynów w wybranych warzywach z rejonu Lubelszczyzny. *Roczn. PZH*, 2005; 56(3): 229-236. – 17. *Czech A., Rusinek E., Bartoszek D.*: Zawartość pierwiastków śladowych w wybranych warzywach z rejonu Lubelszczyzny. *Roczn. PZH*, 2006; 57(1): 57-64.