

*Dagmara Orzeł, Monika Bronkowska, Danuta Figurska-Ciura,
Marzena Styczyńska, Joanna Wyka, Alicja Żechalko-Czajkowska,
Jadwiga Biernat*

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

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

Oznaczono zawartości ołowiu w produktach roślinnych, pochodzących z rejonu Huty Miedzi „Głogów” i „Legnica” metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Zawartości ołowiu w 102 próbach zbóż, ziemniaków, marchwi, buraków, kapusty, pomidorów, jabłek i gruszek, pochodzących z rejonu Huty Miedzi „Głogów” nie przekraczały dopuszczalnych ilości. We wszystkich próbach naci pietruszki oraz 40% prób korzeni pietruszki wykazano zawartości ołowiu przekraczające dopuszczalne ilości. Ponadnormatywne ilości ołowiu stwierdzono także w 4 próbach zbóż. Badania owoców, pochodzących ze strefy ochronnej Huty Miedzi „Legnica” wykazały przekroczenia dopuszczalnych zawartości ołowiu w 50% badanych prób.

Hasła kluczowe: produkty roślinne, ołów, AAS.

Key words: plant produce, lead, AAS.

Rozwój przemysłu miedziowego na świecie doprowadził do skażenia metalami ciężkimi środowiska naturalnego. Emisje pyłowe, zanieczyszczone ścieki i odpady poflotacyjne z hut spowodowały przenikanie toksycznych pierwiastków do powietrza, gleby i wody. Prowadzone w ostatnich latach na całym świecie działania służące ochronie środowiska pozwoliły na znaczne ograniczenie emisji metali ciężkich do środowiska, ale całkowite wyeliminowanie wpływu przemysłu miedziowego na otoczenie nie jest jeszcze możliwe. Wieloletnia kumulacja metali ciężkich w glebach może powodować ich przenikanie do roślin uprawnych oraz kolejnych ogniw łańcucha pokarmowego, w szczególności przy niewłaściwej agrokulturze, nadmiernym zakwaszeniu gleb i braku nawożenia organicznego (1, 2, 3).

Produkty pochodzenia roślinnego (zboża, ziemniaki, warzywa i owoce) stanowią ok. 50–60% całodziennej racji pokarmowej każdego człowieka. Wysokie spożycie tych produktów spożywczych powoduje, że mają one największy udział w dziennym pobraniu metali ciężkich z racją pokarmową. Ocenia się, że ok. 60% ołowiu, dostającego się do organizmu z żywnością, wprowadzamy z produktami roślinnymi (4, 5).

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

Ołów jest zaliczany do zanieczyszczeń żywności, które stanowią szczególne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Ten toksyczny pierwiastek odznacza się wysokim współczynnikiem kumulacji w organizmie, ulega szybkiej absorpcji z przewodu pokarmowego i łatwo przenika przez bariery biologiczne. Ołów pobierany z żywnością w stosunkowo niewielkich ilościach przez długi czas odkłada się w tkankach organizmu, a dostrzegalne objawy jego szkodliwego działania mogą wystąpić po wielu latach. Skutki toksycznego oddziaływania ołowiu na organizm to przede wszystkim zaburzenia funkcjonowania układu sercowo-naczyniowego, nerek, układu nerwowego (6).

Celem badań była ocena zanieczyszczenia ołowiem roślinnych produktów żywnościowych, pochodzących z rejonu Hut Miedzi „Głogów” i „Legnica” w 2005 r. na tle znacznej poprawy stanu środowiska na tym terenie, wynikającej z ograniczenia w ostatnich latach emisji pyłów do powietrza.

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 137 prób, 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 prób naważano do tygli po 25–50 g 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 tego pierwiastka wykonywano po uprzednim kompleksowaniu z pirolidynotiokarbaminianem amonu (APDC) i ekstrakcji do ketonu metyloizobutyloвого (MBIK) (7, 8). W celu weryfikacji uzyskanych wyników stosowano, oprócz krzywej kalibracyjnej, technikę dodatku wzorca. Średni odzysk dla ołowiu wynosił 96%. Statystyczną analizę wyników przeprowadzono za pomocą programu Statistica 6.0 (9).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tab. I i II przedstawiono uzyskane w niniejszych badaniach wyniki zawartości ołowiu w produktach roślinnych z rejonu Hut Miedzi „Głogów” i „Legnica”, wyrażone w mg/kg oraz w % wartości dopuszczalnych, obowiązujących w okresie badań (10, 11).

Zawartości ołowiu w badanych próbach ziarna pszenicy i pszenżyta wahały się w granicach od 27,5 do 92,0% dopuszczalnej ilości, z wyjątkiem jednej próby pszenicy (127,5% dopuszczalnej ilości). Średnie ilości ołowiu w badanym ziarnie jęczmienia i żyta wynosiły odpowiednio 0,218 mg/kg oraz 0,270 mg/kg i były ponad 2-krotnie wyższe w porównaniu do zawartości ołowiu w ziarnie pszenicy i pszenżyta. W dwóch próbach jęczmienia i jednej próbie żyta zawartości ołowiu prawie trzykrotnie przekraczały dopuszczalną ilość (tab. I).

Tabela I. Zawartości ołowiu w produktach roślinnych z rejonu Huty Miedzi „Głogów” w mg/kg produktu oraz w % wartości dopuszczalnych, obowiązujących w okresie badań (10, 11)

Table I. Pb content of vegetable products collected from the area affected by Copper Foundry „Głogów” in mg/kg and in terms of per cent of maximum admissible value valid at the time of the study (10, 11)

Lp.	Rodzaj produktu	Zawartość Pb (mg/kg produktu)			% wartości dopuszczalnej	
		x_{\min}	x_{\max}	$\bar{X} \pm SD$	\bar{X}	zakres
1	pszenica (n=12)	0,055	0,241	0,109±0,051	54,5	27,5–120,5
2	żyto (n=3)	0,128	0,549	0,270±0,242	135,0	64,5–274,5
3	pszenżyto (n=5)	0,080	0,184	0,115±0,043	57,5	40,0–92,0
4	jęczmień (n=7)	0,086	0,559	0,218±0,180	109,0	43,0–279,5
5	ziemniaki (n=16)	0,004	0,023	0,011±0,007	11,0	4,0–23,0
6	marchew (n=13)	0,004	0,099	0,046±0,027	46,0	4,0–99,0
7	buraki (n=11)	0,014	0,057	0,029±0,013	29,0	14,0–57,0
8	kapusta (n=8)	0,004	0,017	0,009±0,004	3,0	1,3–5,6
9	korzeń pietruszki (n=11)	0,015	0,238	0,097±0,066	97,0	15,0–238,0
10	nać pietruszki (n=12)	0,205	6,341	1,308±1,586	436,0	68,3–2113,7
11	pomidory (n=9)	0,005	0,032	0,016±0,010	16,0	5,0–32,0
12	jabłka (n=12)	0,010	0,078	0,033±0,020	33,0	10,0–78,0
13	gruszki (n=6)	0,015	0,052	0,035±0,012	35,0	15,0–52,0

W latach 1995–1997 przeprowadzono ocenę skażenia metalami ciężkimi produktów roślinnych pochodzących z rejonu Huty Miedzi „Głogów” (12). Uzyskane średnie wyniki zawartości ołowiu w próbach ziarna pszenicy, żyta, jęczmienia były zbliżone do wyników niniejszej pracy. Zawartości ołowiu w ziarnie zbóż wahały się w zakresie 0,024–0,295 mg/kg. W większości prób ilości ołowiu stanowiły 5–75% wartości dopuszczonych wg norm, obowiązujących w latach 1995–1997 (13). W ustawodawstwie obowiązującym w okresie niniejszych badań dopuszczalne ilości ołowiu w ziarnie zbóż obniżono o 40–50% w porównaniu do maksymalnych wartości tego metalu we wcześniej obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Zdrowia.

W badaniach *Szymczak i współpr.* (14) przeprowadzono ocenę stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi zbóż z terenów nienarażonych na emisję pyłów i gazów (za tereny nienarażone uznano ogródki działkowe i plantacje odległe od aglomeracji miejskich, ciągów komunikacyjnych i zakładów przemysłowych). Stwierdzono, że zboża uprawiane na tych terenach kumulowały ołów w ilościach nieprzekraczających 35% wartości dopuszczalnej według obowiązującego w trakcie badań Rozporządzenia (13).

Zawartości ołowiu w życie z terenów Lublina w 2003 r. mieściły się w granicach od 0,009 mg/kg do 0,020 mg/kg. Pszenica zawierała od 0,020 mg Pb/kg do 0,046 mg Pb/kg (15).

Średnia zawartość ołowiu w badanych próbach ziemniaków, pochodzących z rejonu głogowskiego wynosiła 0,011 mg/kg (zakres 0,004–0,023 mg/kg) (tab. I).

Wszystkie próby ziemniaków zawierały ołów w ilościach stanowiących 4–23% wartości dopuszczalnych. W żadnej z badanych prób nie stwierdzono przekroczeń dozwolonych zawartości tego metalu.

W badaniach zawartości metali ciężkich w ziemniakach z rejonu oddziaływania Huty Miedzi „Głogów”, przeprowadzonych w latach 1995–1997 stwierdzono wyższe poziomy ołowiu w porównaniu do wyników uzyskanych w niniejszej pracy. Średnia zawartość ołowiu wynosiła 0,033 mg/kg (zakres 0,008–0,094 mg/kg) (12). Badania *Szymczak i wspólr.* (15) wykazały, że średnie zawartości ołowiu w ziemniakach z rejonu Legnicy wynosiły 0,051 mg/kg.

W porównaniu do wyników niniejszej pracy wyższe zawartości metali ciężkich stwierdzano w ziemniakach pochodzących z innych terenów kraju, zarówno przemysłowych, jak i rolniczych. Zawartości ołowiu w ziemniakach pochodzących z dawnego woj. kieleckiego wahały się w zakresie 0,005–0,144 mg Pb/kg (średnio 0,036) (16). W badaniach *Kocjan i wspólr.* (17) stwierdzono, że średnia zawartość ołowiu w ziemniakach z Tarnobrzeskiego Okręgu Przemysłowego wynosiła 0,088 mg/kg (zakres 0,059–0,133 mg/kg). Zanieczyszczenie ołowiem ziemniaków na terenach kontrolnych wahało się w zakresie 0,033–0,083 mg/kg.

Średnie zawartości ołowiu w badanych warzywach (marchwi, burakach, kapuście, pomidorach) wahały się w zakresie 0,009–0,046 mg/kg (tab. I). W większości prób warzyw ilości ołowiu stanowiły 4–57% dopuszczalnych ilości.

W porównaniu do wyników uzyskanych w niniejszej pracy, w warzywach pochodzących z innych terenów kraju (zarówno przemysłowych, jak i rolniczych) stwierdzano wyższe zawartości metali ciężkich. W warzywach z terenów przemysłowych Tarnobrzeskiego Okręgu Przemysłowego zawartości ołowiu w burakach, pomidorach wahały się w zakresach 0,090–0,238 mg/kg (średnio 0,148 mg/kg), w warzywach z terenów kontrolnych 0,040–0,170 mg/kg (średnio 0,094 mg/kg). Znacznie wyższe zawartości tego pierwiastka stwierdzono w marchwi (zakres 0,098–0,330 mg/kg; średnio 0,222 mg/kg) (17). Wysokie zawartości ołowiu stwierdzone w badaniach marchwi i buraków z upraw ekologicznych i konwencjonalnych w rejonie kieleckim. Wahały się one w zakresach odpowiednio 0,008–0,172 mg/kg oraz 0,012–0,265 mg/kg (16).

Zawartości ołowiu w badanych w niniejszej pracy próbach korzeni pietruszki, pochodzących z rejonu głogowskiego wahały się w zakresie 0,015–0,238 mg/kg (średnio 0,097 mg/kg). W 40% prób stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej ilości tego metalu (tab. I).

Podobne wyniki uzyskano w badaniach z terenów rolniczych w okolicach Stalowej Woli, w których średnie zawartości ołowiu w korzeniach pietruszki wynosiły 0,144 (zakres 0,078–0,210 mg/kg). Zawartości ołowiu w korzeniach pietruszki, pochodzącej z Tarnobrzeskiego Okręgu Przemysłowego wahały się w zakresie 0,093–0,310 mg/kg (średnio 0,190 mg/kg) (17). W badaniach żywności z rynku legnickiego wykazano, że średnia zawartość tego metalu w korzeniach pietruszki wynosiła 0,133 mg/kg, co stanowiło 133% dopuszczalnej ilości (zakres 0,082–0,173 mg/kg) (15).

We wszystkich badanych próbach naci pietruszki z rejonu Huty Miedzi „Głogów” zawartości ołowiu były wysokie (0,402–6,341 mg/kg) i przekraczały wartości dopuszczalne (tab. I).

Wysokie poziomy ołowiu w naci pietruszki stwierdzano w badaniach innych autorów. Zawartości tego pierwiastka w naci pietruszki, pochodzącej z ogródków działkowych miasta Ozimek wahały się w zakresie 0,380–2,380 mg/kg (18). Badania *Leszczyńskiej* (19) również potwierdziły wysoką zdolność do kumulowania ołowiu przez ten produkt. Średnia zawartość tego metalu w próbach pochodzących ze sklepów z żywnością ekologiczną i z placów targowych Krakowa wynosiła 0,460 mg/kg (zakres 0,210–0,600 mg/kg).

Zawartości ołowiu w badanych w niniejszej pracy jabłkach i gruszkach z rejonu głogowskiego wynosiły od 0,010 do 0,078 mg/kg, co stanowiło od 10 do 78% wartości dopuszczalnej. Wyższe zawartości tego metalu stwierdzono w próbach owoców z rejonu legnickiego, pochodzących z wyłączonej z upraw konsumpcyjnych strefy ochronnej Huty Miedzi „Legnica” (zakres 0,034–0,454 mg/kg) (tab. II). W 50% prób badanych owoców rejonu legnickiego stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej zawartości ołowiu.

Tab e l a II. Zawartości ołowiu w produktach roślinnych z rejonu Huty Miedzi „Legnica” w mg/kg produktu oraz w % wartości dopuszczalnych, obowiązujących w okresie badań (10, 11)

Tab l e II. Pb content of vegetable products collected from the area affected by Copper Foundry Legnica in mg/kg and in terms of per cent of maximum admissible value valid at the time of the study (10, 11)

Lp.	Rodzaj produktu	Zawartość Pb [mg/kg produktu]			% wartości dopuszczalnej	
		x_{\min}	x_{\max}	$\bar{X} \pm SD$	\bar{X}	zakres
1	jabłka (n=6)	0,034	0,110	0,058 \pm 0,027	58,0	34,0–110,0
2	gruszki (n=6)	0,057	0,454	0,180 \pm 0,150	180,0	57,0–454,0

W badaniach owoców z Tarnobrzieskiego Okręgu Przemysłowego stwierdzono wyższe zawartości ołowiu. Średnie zawartości tego metalu w jabłkach wynosiły 0,129 mg/kg (16).

WNIOSKI

1. Zawartości ołowiu w 102 próbach produktów roślinnych (ziarno zbóż, ziemniaków, marchwi, buraków, kapusty, pomidorów, jabłek i gruszek) z rejonu Huty Miedzi „Głogów” nie przekraczały dopuszczalnych ilości. W 4 próbach ziarna zbóż stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej ilości ołowiu, co było związane z zastrzeżeniem limitów zawartości tego metalu w obowiązujących Rozporządzeniach (10, 11).

2. We wszystkich próbach naci pietruszki, pochodzących z rejonu Huty Miedzi „Głogów” wykazano zawartości ołowiu znacznie (1,5–20-krotnie) przekraczające dopuszczalne ilości. Ponadnormatywne ilości ołowiu stwierdzono także w ok. 40% prób korzeni pietruszki. Równie wysokie ilości ołowiu w pietruszce obserwowano w badaniach prowadzonych w różnych rejonach Polski, w szczególności na terenach zanieczyszczonych przez przemysł.

3. Badania owoców, pochodzących ze strefy ochronnej Huty Miedzi „Legnica” wykazały przekroczenia dopuszczalnych zawartości ołowiu w 50% badanych prób.

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

ASSESSMENT OF LEAD CONTENT IN VEGETABLES
FROM LEGNICA–GŁOGÓW AREA

Summary

Contents of lead were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) in vegetable products collected from the area affected by pollutant emissions from Copper Foundries Głogów and Legnica. Concentrations of lead in 102 samples of cereals, potato, carrot, beetroot, cabbage, tomato, apple and pear collected in the neighbourhood of Copper Foundry Głogów were found to be within the admissible levels. In all samples of parsley leaves and in 40% of parsley roots, contents of lead exceeded the admissible levels. Excessive contents of lead were also detected in 4 samples of cereals. Analyses of fruits collected from within the zone affected by the Copper Foundry Legnica demonstrated exceeded permissible levels of that element in 50% of the examined samples.

PIŚMIENNICTWO

1. *Fewtrell L., Kaufmann R., & Prüss-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. *Bieniek K., Salacki T.*: Stan środowiska województwa legnickiego. *Pediatrics Polska*, 1996; 4 (Supl.): 61-66. – 3. *Jasiński A.*: Efekty działań KGHM Miedź S.A. na rzecz ochrony powietrza w zagłębiu miedziowym. Materiały Konferencji Naukowej: Środowisko a zdrowie dzieci, Fundacja na Rzecz Dzieci Zagłębia Miedziowego, Legnica, 2003. – 4. GUS. Mały Rocznik Statystyczny Polski 2006. ZWS, Warszawa, 2006. – 5. *Kot A.*: Produkty zbożowe źródłem kadmu i ołowiu. *Żywnie C człowieka i Metabolizm*, 2003; 30 (3/4): 1097-1103. – 6. *Tong S., E. von Schinding Y., Prapamontol T.*: Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions, *Bulletin of the WHO*, 2000; 78(9): 1068-1077. – 7. PN-EN 13804 (2003). Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Kryteria sprawności, zasady ogólne i przygotowanie próbek. – 8. EN 14084 (2004). Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi i żelaza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji mikrofalowej. – 9. *Sobczyk M.*: *Statystyka*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001. – 10. Dz. U. (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.

11. Dz. U. (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. – 12. *Orzeł D., Figurska-Ciura D., Styczyńska M., Bronkowska M., Żechałko-Czajkowska A.*: Ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi produktów żywnościowych z rejonu oddziaływania Huty Miedzi „Głogów”. *Cz. I. Ziarna zbóż*. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2004; 37(4): 317-322. – 13. Dz. U. 2003; nr 37, poz. 326. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 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. – 14. *Szymczak J., Iłow R., Regulska-Iłow B.*: Zawartość kadmu i ołowiu w warzywach, zbożach, owocach i glebie pochodzących z terenów o zróżnicowanym zanieczyszczeniu przemysłowym oraz ze szklami. *Roczn. PZH*, 1993; 44(4): 331-345. – 15. *Szymczak J., Regulska-Iłow B., Iłow R.*: Próba oszacowania pobrania kadmu, ołowiu i rtęci przez ludność Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. *Cz. I. Wyniki oznaczeń analitycznych zawartości kadmu i ołowiu w wybranych rynkowych produktach spożywczych*. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999; 32(3): 239-245. – 16. *Rembalkowska E., Kacprzak H., Sokółowska J.*: Jakość zdrowotna warzyw ekologicznych i konwencjonalnych z dawnego woj. kieleckiego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2001; 34(1): 49-57. – 17. *Kocjan R., Kot A., Ptasiński H.*: Zawartość chromu, cynku, miedzi,

niklu, kadmu i ołowiu w warzywach i owocach z terenów Stalowej Woli. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2002; 35(1): 31-38. – 18. *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. – 19. *Leszczyńska T.*: Porównanie zawartości wybranych metali ciężkich w warzywach pochodzących ze sklepów z żywnością ekologiczną oraz placów targowych Krakowa. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999; 32(2): 191-196.

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