

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Oddziaływanie zanieczyszczeń przemysłowych w okolicach Olkusza na stężenie metali ciężkich w tkankach roślin

Impact of industrial contamination in the vicinity of Olkusz on the content of heavy metals in plant tissues

Alicja Guła, Michał Kawecki, Aleksandra Lis, Klaudia Misztal, Barbara Niemiec

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Postępująca urbanizacja i rozwój przemysłu niosą za sobą ryzyko skażenia środowiska metalami ciężkimi. Metale te mogą być akumulowane w roślinności i przenikać do łańcucha pokarmowego, co stwarza zagrożenie zarówno dla zwierząt, jak i ludzi. Celem pracy było zbadanie zawartości wybranych metali (Fe, Zn, Pb) w roślinach występujących na terenach poprzemysłowych w okolicach Olkusza. Analizie poddano próbki mchu pochodzącego z czterech lokalizacji, Krwawnika pospolitego z trzech lokalizacji oraz Babki lancetowatej z dwóch lokalizacji. Zawartość cynku i żelaza oznaczono za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej, natomiast zawartość ołowiu oznaczono metodą woltamperometrii strippingowej. Stwierdzono, że największe zawartości żelaza (12760 ppm) oraz ołowiu (422 ppm) występują w miejscu dawnej kopalni żelaza, natomiast znaczne stężenie cynku (881 ppm) odnotowano w Płuczce Józef. W przypadku roślin jadalnych, tak wysokie zawartości metali ciężkich eliminowałyby je ze spożycia przez zwierzęta i ludzi. Tereny te nie powinny być przeznaczane pod uprawę.

ABSTRACT: Progressing urbanization and industrial development carry the risk of contamination of the environment with heavy metals. These metals can be accumulated in the vegetation and penetrate the food chain, which is dangerous for both animals and humans. The aim of the study was to examine the content of selected metals (Fe, Zn, and Pb) in plants occurring in post-industrial areas in the vicinity of Olkusz. Moss samples from 4 locations, Yarrow - 3 locations and Plantain from 2 locations were analysed. The concentrations of zinc and iron were determined by means of atomic absorption spectrometry, while the concentration of lead was determined by stripping voltammetry. It was found that the highest levels of iron (12760 ppm) and lead (422 ppm) were found in the place of the former iron mine, while a significant concentration of zinc (881 ppm) was recorded in Płuczka Józef. In the case of edible plants, such high levels of heavy metals would eliminate them from animals and human consumption. These areas should not be used for cultivation.

Słowa kluczowe: żelazo, ołów, cynk, atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA), woltamperometria strippingowa, mech, Krwawnik pospolity (*Achillea millefolium* L.), Babka lancetowata (*Plantago lanceolata*), Olkusz

1. Wstęp

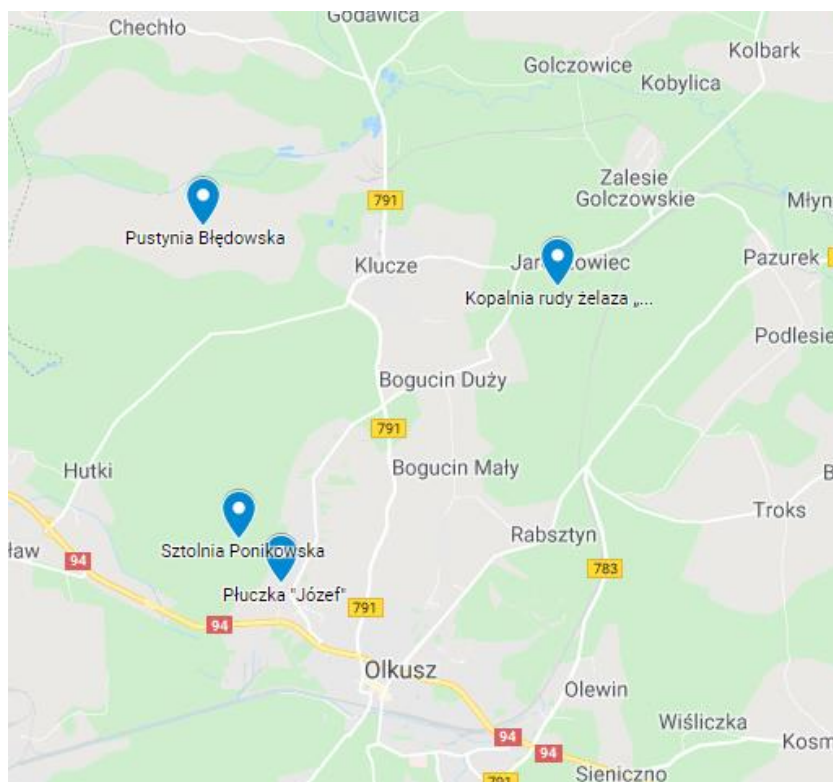
Skażenie środowiska naturalnego metalami ciężkimi stanowi jedno z istotniejszych zagrożeń dla funkcjonowania ludzi, roślin, a także zwierząt [1]. Ciągły rozwój przemysłu w znacznym stopniu zwiększył ryzyko zatrucia środowiska tymi metalami. Obecnie prowadzi się wiele badań, których celem jest określenie wpływu metali ciężkich na roślinność znajdującą się zarówno na terenach typowo przemysłowych, jak i poprzemysłowych.

Wśród metali ciężkich występują takie, których stopień zagrożenia dla środowiska jest niski (np. Sr, Zr), średni (np. Ni, Co), wysoki (np. Fe, Mn) i bardzo wysoki (np. Hg, Pb, Cd, Cu, Zn) [2]. Zagrożenie ze strony metali ciężkich wynika z możliwości ich przemieszczania się w łańcuchu pokarmowym [1]. Jeśli gleba jest nimi skażona, wówczas roślinność tej gleby również. Znając zasadę funkcjonowania

łańcucha troficznego, łatwo można domyślić się, że kumulacja metali ciężkich nastąpi także w organizmie zwierząt i ludzi.

Aby wytłumaczyć zjawisko przenikania metali ciężkich z gleby do roślin, należy poznać podstawy ich żywienia mineralnego. Tkanki roślinne składają się z wody, związków organicznych, a także ze składników mineralnych [3]. Składniki mineralne są niezmiernie ważne, gdyż dzięki nim roślina może wytwarzać materię organiczną. Z uwagi na określoną zawartość poszczególnych pierwiastków w materiale roślinnym, składniki mineralne możemy podzielić na makroelementy (C, H, O, N, P, S, K, Ca, Mg), stanowiące powyżej 0.01% oraz mikroelementy (Fe, Na, Si, Cu, Zn, Mo, Mn, B, Cl), których zawartość wynosi od 0.01% do 0.00001% suchej masy roślinnej. Makroelementy mogą stanowić budulcowy składnik ścian komórkowych, ponadto wchodzi także w skład takich związków organicznych jak np. białka. Mikroelementy natomiast odpowiadają za prawidłowy przebieg reakcji biochemicznych zachodzących w obszarze komórki [2]. Każda roślina na danym etapie swojego rozwoju musi zaopatrywana być w odpowiednią ilość składników mineralnych. Jeśli w glebie wystąpi niedobór danego makroelementu lub mikroelementu, spowoduje to znaczące różnice w wyglądzie czy funkcjonowaniu rośliny. Rośliny pobierają substancje mineralne w postaci jonów z roztworu glebowego bądź z pożywki poprzez tzw. transport bierny lub transport aktywny [3]. Metale ciężkie są pobierane poprzez blaszki liściowe lub systemy korzeniowe [1]. Jeżeli w glebie wystąpi zbyt wysokie stężenie metali ciężkich (np. Pb, Zn, Co, Mn) wtedy rośliny narażone będą m.in. na zahamowanie wzrostu pędów, przebarwienia, nekrozę, chlorozę liści i ich spadek [2].

Badane próbki roślin, a więc mchy, babki lancetowate oraz krwawniki, pobierano z okolic Olkusza z takich miejsc jak: Pustynia Błędowska, Płuczka Józef, miejsce dawnej kopalni żelaza, Sztolnia Ponikowska (**Rysunek 1**). Są to tereny, których gleby zawierają znaczne ilości różnych metali ciężkich, w szczególności cynku, żelaza, ołowiu, miedzi, ponieważ kilka dekad wcześniej funkcjonował tam silnie rozwinięty przemysł wydobywczy. Aktualnie tereny te poddawane są rekultywacji poprzez zalesianie po to, aby przywrócić im wartość użytkową.



Rysunek 1. Lokalizacje pobierania próbek do badań.

Kopalnia rudy żelaza „Klucze” - działalność górnicza w okolicach Jaroszewca sięga lat 80-tych XIX wieku. Powstała wtedy pierwsza kopalnia- „Jaroszewice”, w której metodą odkrywkową wydobywano rudę żelaza oraz kamień wapienny wykorzystywany w Cementowni „Klucze”. Druga kopalnia – „Jaroszewiec” czynna była w latach 1919-1922. Roboty górnicze prowadzone były przez Towarzystwo Górniczo-Przemysłowe Będzin-Olkusz z Sosnowca, wykorzystując metodę odkrywkową. W 1920 r. kopalnia została wydzierżawiona Francusko- Rosyjskiemu Towarzystwu Górniczemu, co zapoczątkowało podziemne roboty eksploatacyjne oraz poszukiwawcze. Wybudowano szyb, budynek pomp, a także nową pochylnię, po której transportowano urobek na powierzchnię. Działalność Cementowni przestała być opłacalna z uwagi na przestarzałą technologię, przez co w 1936 r. rozpoczęto likwidację kopalni, zakończoną w 1941 r. Pozostałościami po dawnych wyrobiskach są porośnięte już roślinnością hałdy poeksploatacyjne oraz niezalesione zagłębienie terenu.

Pustynia Błędowska jest obszarem objętym programem Natura 2000 (PLH 120014), zatwierdzonym przez Komisję Europejską w 2007 r. Powierzchnia obszaru wynosi 1963.9 ha, przy czym 831.8 ha leży na terenach zarządzanych przez Nadleśnictwo Olkusz. Pustynia jest terenem o znacznym nagromadzeniu piasków śródlądowych. Powstała ona w XIII-XIV wieku w wyniku wyrębu lasów dla potrzeb hut ołowiu oraz srebra. Na wylesionym terenie postępowała erozja wietrzna, co uruchomiło piaski na terenach zrębów i doprowadziło do utworzenia obszaru pustynnego. W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat opadające pyły przemysłowe związały lotne piaski oraz użyźniły glebę, dzięki czemu możliwy jest rozrost roślinności. Po II Wojnie Światowej teren pustyni wykorzystywany był jako poligon. Aktualnie trwa wylesianie obszaru na terenach wojskowych oraz należących do gminy Klucze [5].

Sztolnia Ponikowska powstała w latach 1563-1621 w celu odprowadzania wody z kopalń rud ołowiu w okolicach Olkusza. Mierzyła ona ponad 10 kilometrów i składała się z podziemnego korytarza mającego początek pod poziomem złoża oraz roznosu, czyli kanału na powierzchni wykorzystującego naturalny wąwóz. Wąwóz miał nadany odpowiedni spadek, dzięki czemu woda samoczynnie była odprowadzana do rzeki. Sztolnia została wybudowana z drewnianych bali, do których uszczelniania wykorzystano słomę i siano. W XVII i XVIII wieku sztolnie z powodu braku konserwacji oraz wpływu lokalnych cieków ulegały niszczeniu. Sztolnia Ponikowska zapadła się w 1712 roku [6].

Płuczka „Józef” to zabytek, będący pozostałością po płuczce istniejącej na przełomie XIX i XX wieku. Płuczka powstała z inicjatywy Towarzystwa Franko-Rosyjskiego i służyła do płukania iłłów, okruchów skał i szlamu celem wzbogacania galmanu. Do płuczki dobudowane zostały osadniki flotacyjne, wypełniane przez szlamy popłuczkowe. Płuczka wykorzystywana była od uruchomienia w 1896 r. do zatopienia kopalni „Bolesław” i „Ulisses” w 1931 r. Zabudowę rozebrano w latach 50-tych XX w., a hałdy materiału popłuczkowego zostały zalesione w ramach rekultywacji.

1.1 Techniki pomiarowe

Do oznaczania śladowych zawartości metali, wykorzystuje się wiele technik pomiarowych. Należą do nich min: woltamperometria, metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA), wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP – MS). W niniejszej pracy wykorzystano dwie metody oznaczania zawartości metali ciężkich (Fe, Zn, Pb) – woltamperometrię oraz atomową spektrometrię absorpcyjną. Wybór tych metod wynikał z tego, że charakteryzują się one znaczną dokładnością, są to metody szybkie oraz stosunkowo tanie.

Atomowa spektrometria absorpcyjna jest to metoda, w której mierzy się ilość światła zaabsorbowanego przy danej długości fali w czasie przejścia promieniowania przez chmurę atomów. Długość fali absorbowanego promieniowania jest charakterystyczna dla danego pierwiastka, co pozwala na selektywne jego oznaczenie w obecności innych składników próbki. Chmura wolnych atomów otrzymywana jest pod wpływem energii termicznej, pozwalającej na dysocjację związków chemicznych obecnych w próbce [7]. Stężenie oznaczanego pierwiastka wyznacza się zgodnie z

prawem Lamberta-Beera, które mówi że promieniowanie elektromagnetyczne przechodząc przez ośrodek zawierający wolne atomy, zmniejsza swoje natężenie, co jest nazywane absorpcją. Zależy ona od długości drogi optycznej oraz od stężenia absorbującej substancji, co przedstawia równanie (1):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = abc \quad (1)$$

Gdzie:

A – absorpcja [-]

I - natężenie strumienia światła przechodzącego przez roztwór badany [-]

I_0 - natężenie światła pochodzącego z lampy [-]

a - współczynnik proporcjonalności charakterystyczny dla danej substancji [$\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$]

b - grubość warstwy [cm]

c - stężenie roztworu [mol/dm^3]

Układ pomiarowy metody ASA składa się z:

- źródła promieniowania,
- atomizera,
- monochromatora,
- detektora,
- przetwornika sygnału.

Anodowa voltamperometria stripingowa różnicowa (DP ASV) jest najstarszą stosowaną metodą stripingową. Charakteryzuje się wysoką czułością oraz niską granicą oznaczalności, dzięki czemu znalazła zastosowanie w analizie próbek naturalnych oraz przemysłowych [8]. Pomiar tą techniką podzielony jest na dwa etapy. Pierwszy etap to tzw. zateżanie, podczas którego oznaczany składnik jest gromadzony na elektrodzie w wyniku elektrolizy. W drugim nazywanym stripingiem nagromadzony depolaryzator ulega reakcji redoks, w wyniku zmiany potencjału elektrody. Podczas tego etapu rejestrowany jest voltamogram, najczęściej z wykorzystaniem techniki impulsowej różnicowej.

W technice impulsowej różnicowej impulsy o stałej wysokości nałożone są na liniowo (lub schodkowo) zmieniające się napięcie. Prąd próbkowany jest dwukrotnie - przed impulsem i na impulsie a rejestrowana jest ich różnica. Technika impulsowa różnicowa jest najczulszą z technik voltamperometrycznych i pozwala na osiągnięcie najniższej granicy oznaczalności [4,7].

Badania przeprowadzono celem określenia zawartości Fe, Zn, Pb w częściach nadziemnych roślin z okolic Olkusza przy wykorzystaniu voltamperometrii stripingowej oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

2. Część badawcza

2.1 Próbki

Próbki części nadziemnych roślin pobrano na terenach przemysłowych w okolicach Olkusza. Zostały one pobrane przez inż. Barbarę Niemiec, następnie przemyte powierzchniowo wodą redestylowaną i umieszczone w woreczkach strunowych. W **Tabeli 1** przedstawiono opis próbek.

Tabela 1. Opis pobranych próbek.

Oznaczenie	Nazwa próbki	Miejsce pobrania	Data i godzina pobrania
1 (Rysunek 2)	Mech 1	Pustynia Błędowska	15.10.19, godz. 10.20
2 (Rysunek 3)	Mech 2	Płuczka Józef	15.10.19, godz. 11.45
3 (Rysunek 4)	Mech 3	Sztolnia Ponikowska	15.10.19, godz. 12.25
4 (Rysunek 5)	Mech 4	Kopalnia żelaza	15.10.19, godz. 9.22
5 (Rysunek 6)	Babka lanc. 1	Kopalnia żelaza	15.10.19, godz. 9.30
6 (Rysunek 7)	Babka lanc. 2	Płuczka Józef	15.10.19, godz. 11.55
7 (Rysunek 8)	Krwawnik 1	Kopalnia żelaza	15.10.19, godz. 9.35
8 (Rysunek 9)	Krwawnik 2	Sztolnia Ponikowska	15.10.19, godz. 12.30
9 (Rysunek 10)	Krwawnik 3	Płuczka Józef	15.10.19, godz. 11.50

**Rysunek 2.** Próbka 1 – Mech z Pustyni Błędowskiej.**Rysunek 3.** Próbka 2 – Mech z Płuczki Józef.



Rysunek 4. Próbka 3 – Mech ze Sztolni Ponikowskiej.



Rysunek 5. Próbka 4 - Mech z Kopalni żelaza Klucze.



Rysunek 6. Próbka 5 - Babka lancetowata z Kopalni Żelaza Klucze.



Rysunek 7. Próbka 6 - Babka lancetowata z Płuczki Józef.



Rysunek 8. Próbka 7 - Krwawnik z Kopalni żelaza Klucze.



Rysunek 9. Próbka 8 - Krwawnik ze Sztolni Ponikowskiej.



Rysunek 10. Próbka 9 - Krwawnik z Płuczki Józef.

2.2 Przygotowanie próbek

Sprzęt i aparatura:

- Nożyczki,
- Suszarka SML 32/250 ZALMED,
- Mineralizator MULTIWAVE 3000 ANTON PAAR,

- Kolby miarowe 25 ml,
- Podstawowe szkło laboratoryjne.

Odczynniki:

- Kwas azotowy (V) 65% SUPRAPUR Merck,
- Perhydrol 30% SUPRAPUR Merck,
- Woda redestylowana.

Zebrane próbki suszono na szalkach w temperaturze pokojowej przez 4 dni. Wyszuszony materiał roślinny rozdrobnilo za pomocą nożyczek i sporządzono naważki po około 0.4 g każda (**Rysunek 11**). Następnie umieszczono je w fiolkach do mineralizacji, po czym dodano do nich po 2 ml 30% perhydrolu oraz 6 ml kwasu azotowego (V) o stężeniu 65%. Tak przygotowane próbki umieszczono w mineralizatorze mikrofalowym Multiwave 3000, firmy Anton Paar, na około 90 minut. Po mineralizacji próbki przeniesiono ilościowo do kolb miarowych o pojemności 25 ml, dopełniono wodą redestylowaną do kreski i dokładnie wymieszano. W **Tabeli 2** przedstawiono naważki badanych próbek.



Rysunek 11. Próbkki przygotowane do mineralizacji.

Tabela 2. Naważki poszczególnych próbek.

Oznaczenie próbki	Nazwa próbki	Naważka [g]
1	Mech 1	0.473
2	Mech 2	0.393
3	Mech 3	0.263
4	Mech 4	0.311
5	Babka lanc. 1	0.459
6	Babka lanc. 2	0.503
7	Krwawnik 1	0.496
8	Krwawnik 2	0.322
9	Krwawnik 3	0.454

2.3 Wykonanie pomiaru – woltamperometria

Elementy układu pomiarowego:

- statyw elektrodowy typu M164, mtm-anko,
- analizator elektrochemiczny typu M20,
- naczynko ze szkła boro-krzemowego, pojemność 10 ml,
- element mieszający pokryty Teflonem,
- doprowadzenie gazu obojętnego,
- pipety automatyczne.

Układ pomiarowy:

- elektroda pracująca – CGMDE (elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli),
- elektroda odniesienia – chlorosrebrowa z podwójnym płaszczem,
- elektroda pomocnicza – drut platynowy.

Odczynniki:

- woda destylowana,
- argon,
- 2M KNO₃,
- wzorzec ołowiu 1000 mg/l.

Parametry pomiaru:

- próbkowanie podwójne,
- $E_p = -800$ mV,
- $E_k = -200$ mV,
- $E_{step} = 2$ mV,
- $dE = 40$ mV,
- $t_p = 10$ ms,
- $t_w = 10$ ms,
- $t_d = 500$ ms,
- zakres prądowy = 100 nA,
- przerwy:
 - $E = -800$ mV,
 - $t = 15$ s.

Wykonanie pomiaru:

Z wzorca ołowiu o stężeniu 1000 mg/l przygotowano roztwory wzorcowe o stężeniach: 1, 10 oraz 100 mg/l. W celu przygotowania elektrolitu podstawowego przy pomocy pipety automatycznej wprowadzono do naczynka pomiarowego 0.125 ml 2M KNO₃ oraz 4.880 ml wody destylowanej. Roztwór odtleniano przez 3 minuty argonem. Do roztworu dodano próbkę, którą stanowił roztwór powstały w wyniku mineralizacji. Rozpoczęto pomiar i zarejestrowano woltamogram dla próbki. Następnie ponownie wykonano pomiary dla kolejnych 3 dodatków wzorca. W sposób analogiczny postępowano dla pozostałych próbek.

Zmianie ulegały objętość wprowadzonej próbki i wzorców oraz ich stężenie, co zostało przedstawione w **Tabeli 3**.

Tabela 3. Objętość próbek, stężenie i objętość porcji wzorca w pomiarach woltamperometrycznych.

Nr próbki	Objętość próbki wprowadzonej do naczynka pomiarowego [μl]	Stężenie wzorca ołowiu [mg/l]	Objętość kolejnych porcji wzorca ołowiu [μl]
1	10	10	5
2	50	10	5
3	50	10	5
4	500	10	5
5	50	10	5
6	50	10	20
7	100	1	10
8	50	1	10
9	50	10	10

2.4 Wykonanie pomiaru – Atomowa spektrometria absorpcyjna

Sprzęt i aparatura:

- kolby miarowe o pojemności 25 ml,
- tryskawka,
- pipety automatyczne,
- spektrofotometr absorpcji atomowej, firmy Perkin Elmer, model 3110 (produkcji USA), wyposażony w:
 - atomizer płomieniowy acetylen- powietrze,
 - lampy jednopierwiastkowe HCL (cynkowa i żelazowa).

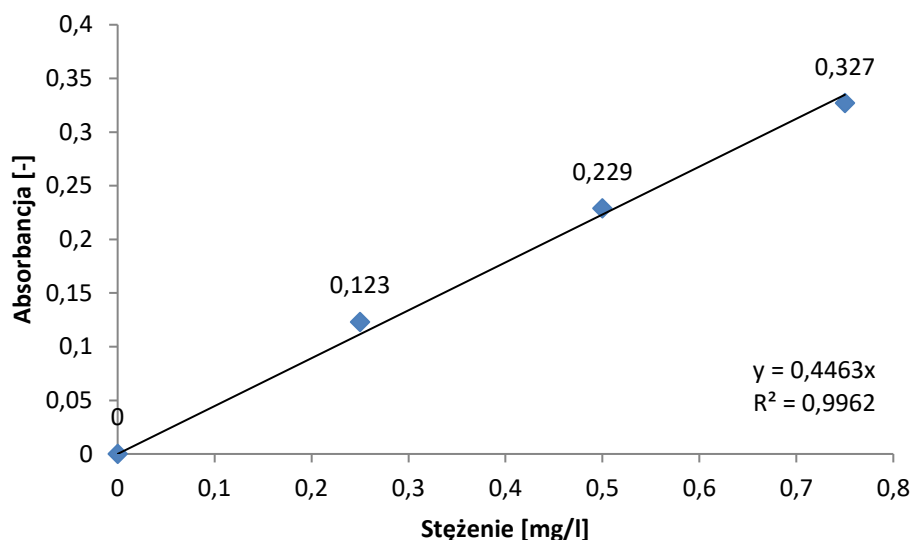
Odczynniki:

- wzorzec żelaza o stężeniu 1, 2, 3, 4 mg/l,
- wzorzec cynku o stężeniu 0.25; 0.5; 0.75 mg/l,
- woda redestylowana.

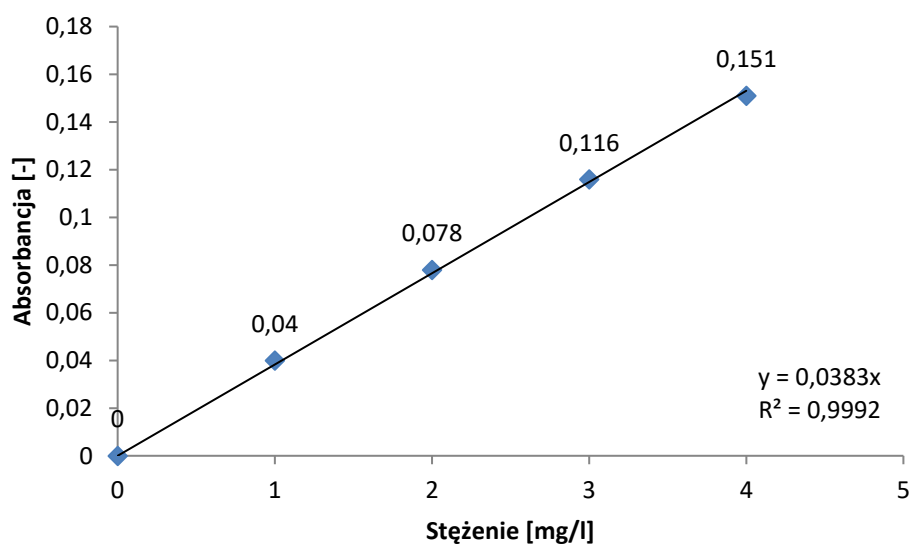
Warunki prowadzenia pomiaru:

- długość fali dla cynku - 213.9 nm,
- szczelina spektralna monochromatora dla cynku – 0.7 nm,
- długość fali dla żelaza - 248.3 nm,
- szczelina spektralna monochromatora dla żelaza – 0.2 nm.

Na podstawie wyników uzyskanych dla roztworów wzorcowych sporządzono krzywe kalibracyjne dla cynku i żelaza, przedstawiono odpowiednio na **Rysunkach 12 i 13**.



Rysunek 12. Wykres krzywej kalibracyjnej dla cynku.

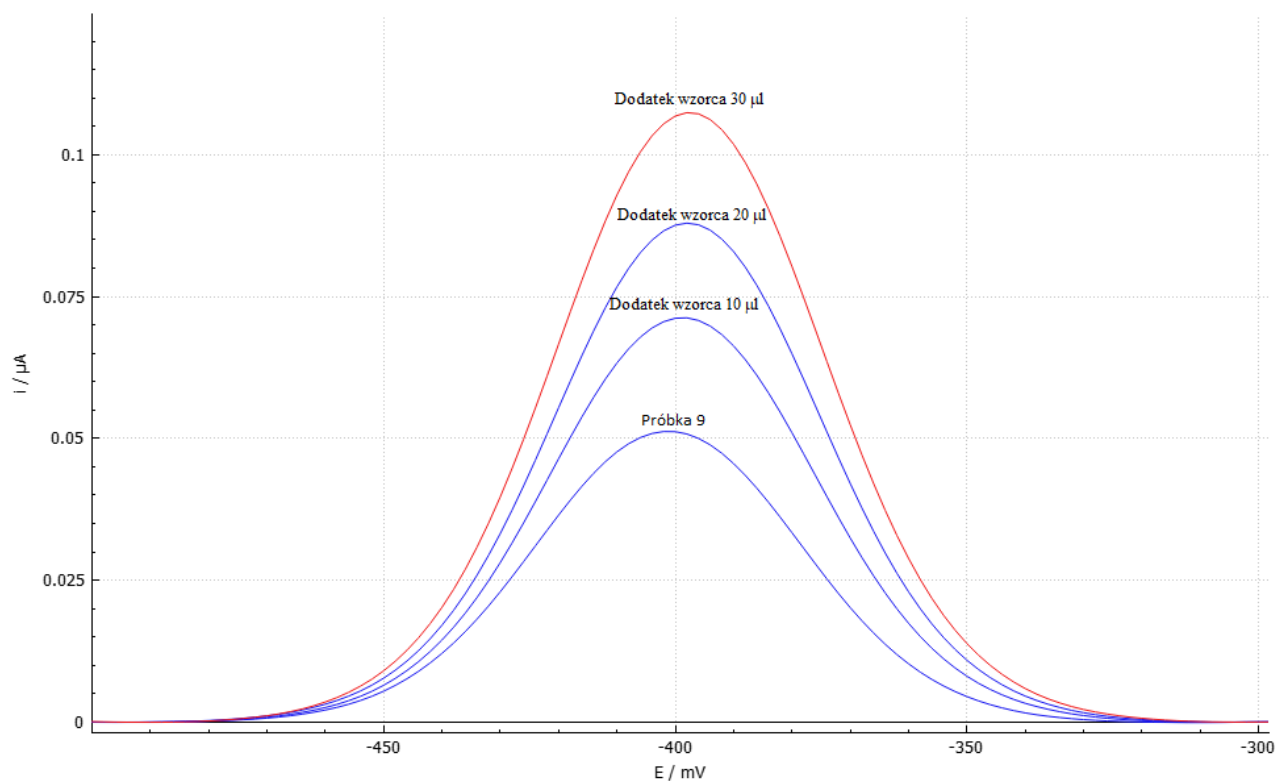


Rysunek 13. Wykres krzywej kalibracyjnej dla żelaza.

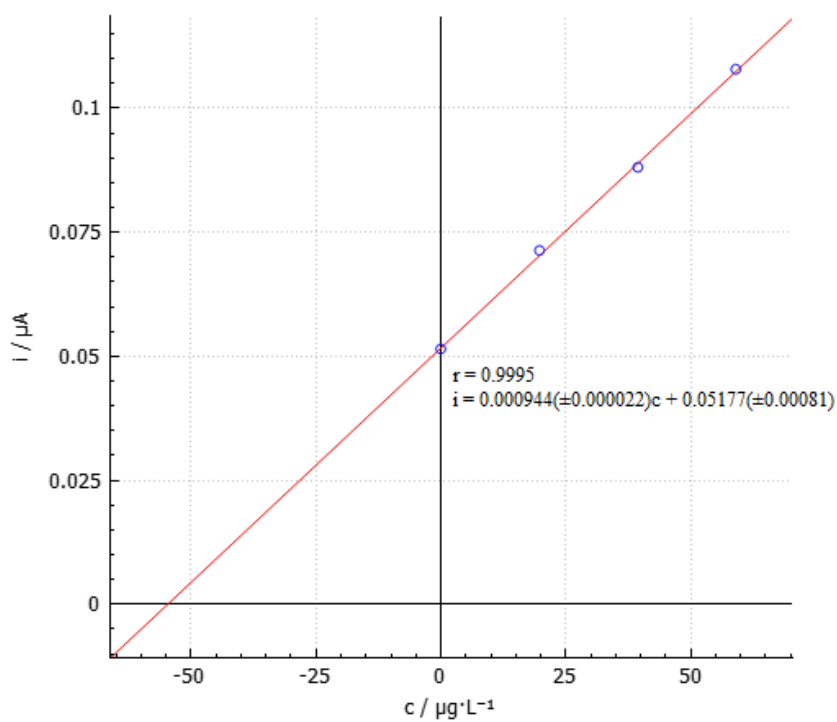
3. Wyniki

3.1 Woltamperometryczne oznaczenie ołowiu w próbkach

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów, stosując metodę dodatku wzorca przeprowadzono kalibrację w programie EAQt oraz wyznaczono zawartość ołowiu w kolejnych próbkach. Na **Rysunkach 14 i 15** przedstawiono woltamogram dla Próbki 9 oraz krzywą dodatku wzorca dla tej próbki. Dla pozostałych próbek obróbkę danych wykonano w sposób analogiczny do przedstawionego.



Rysunek 14. Woltamogram dla Próbki 9.



Rysunek 15. Krzywa dodatku wzorca dla Próbki 9.

Otrzymane w programie wyniki określają stężenie jonów ołowiu w badanym roztworze, nie zaś jego zawartość w roślinie, zatem należało uwzględnić jeszcze masę użytych do przygotowania próbek naważek, wykorzystując następujące zależności:

$$C_{rzeczywiste} = \frac{C_{próbki} \cdot \text{rozcieńczenie} \cdot 0.025}{m} \quad (2)$$

Po przeliczeniu uzyskano wyniki przedstawione w **Tabeli 4**.

Tabela 4. Zawartość ołowiu w badanym roztworze oraz próbce roślinnej.

Oznaczenie próbki	Stężenie w badanym roztworze [$\cdot 10^{-3}$ mg/l]	Wynik [ppm]
1	16.7 \pm 1.4	442 \pm 37
2	17.70 \pm 0.74	112.5 \pm 4.7
3	11.01 \pm 0.26	104.8 \pm 2.5
4	8.28 \pm 0.51	6.65 \pm 0.41
5	1.3 \pm 1.0	6.9 \pm 5.4
6	67.5 \pm 2.3	335 \pm 11
7	94.40 \pm 0.41	237.8 \pm 1.0
8	1.16 \pm 0.53	9.0 \pm 4.0
9	54.8 \pm 1.2	301.9 \pm 6.6

3.2 Oznaczenie zawartości cynku i żelaza w próbkach roślinnych metodą ASA

Dla każdej z próbek dokonano dwóch pomiarów, wyznaczono wartość średnią oraz odchylenie standardowe. Dodatkowo wykonano pomiary dla ślepych prób, czyli roztworów w których nie znajdował się analit, a jedynie odczynniki stosowane w przygotowaniu oznaczanych próbek. Wyniki uzyskane po wprowadzeniu poprawki ze ślepej próby przedstawiono w **Tabeli 5**.

Tabela 5. Wyniki pomiaru stężenia cynku i żelaza w próbkach.

Oznaczenie próbki	Stężenie cynku [ppm]	Stężenie żelaza [ppm]
1	120.47±0.28	1023.93±0.01
2	306.1±1.1	1127±11
3	353.7±5.9	1682±18
4	42.81±0.01	1061.9±1.4
5	134.6±1.2	10469±70
6	881.32±0.49	1576±19
7	189.6±5.9	12760±200
8	176.3±3.1	6.81±0.76
9	788.3±2.5	1142.9±8.5

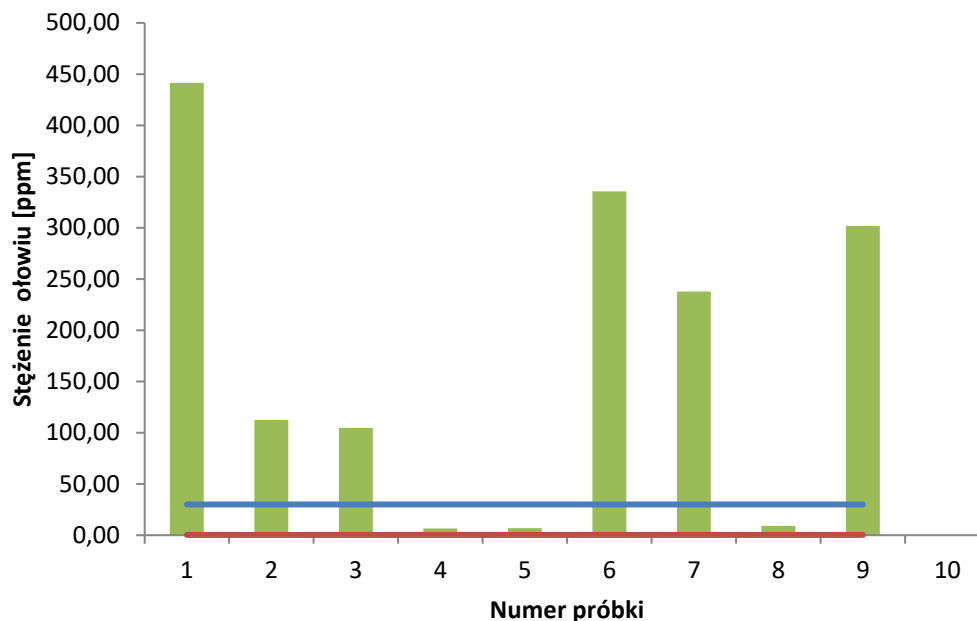
4. Dyskusja wyników

4.1 Ołów

Zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r.* [9] maksymalne dopuszczalne stężenie ołowiu w warzywach świeżych i mrożonych wynosi, dla warzyw liściastych 0.3 ppm.

Innym dokumentem mogącym określać dopuszczalną zawartość ołowiu w roślinach jest *Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1275/2013 z dnia 6 grudnia 2013 r.*[10], które określa dopuszczalne stężenie ołowiu w paszach zwierzęcych na poziomie 30 ppm.

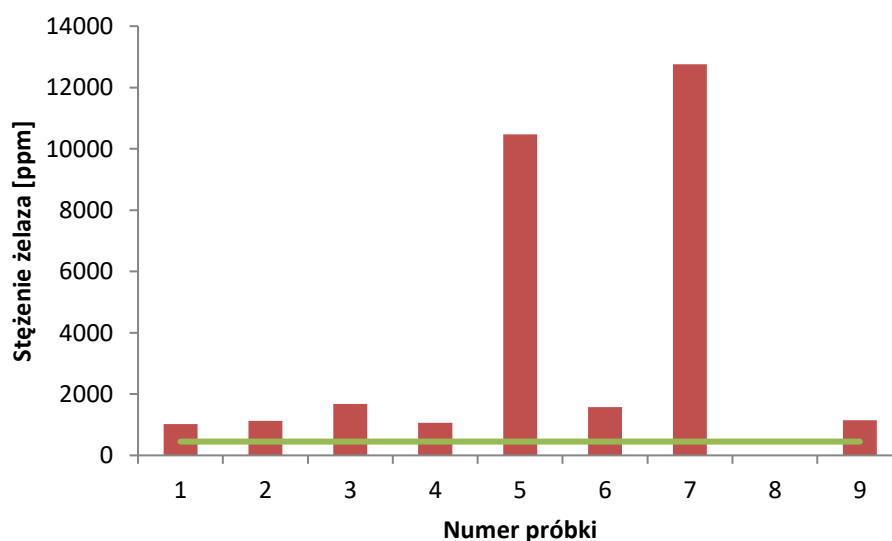
Na **Rysunku 16** przedstawiono uzyskane dla próbek stężenia ołowiu (kolor zielony) w odniesieniu do maksymalnych stężeń ołowiu w warzywach przeznaczonych do spożycia przez ludzi (linia czerwona) oraz zielonki przeznaczonej do spożycia przez zwierzęta (kolor niebieski).



Rysunek 16. Stężenie ołowiu w próbkach roślinnych, a maksymalne stężenia ołowiu określone w rozporządzeniach

4.2 Żelazo

Zgodnie z *Rozporządzeniem wykonawczym Komisji (UE) 2017/2330 z dnia 14 grudnia 2017 r.*[11] maksymalne stężenie żelaza w mieszance paszowej pełnoporcjowej o wilgotności 12% wynosi dla owiec - 500, bydła i drobiu- 450, zwierząt domowych - 600, innych gatunków – 750 ppm. Porównanie wyznaczonych zawartości żelaza w badanych próbkach do maksymalnej zawartości żelaza w paszy przeznaczonej do spożycia przez bydło i drób przedstawiono na **Rysunku 17**.



Rysunek 17. Stężenie żelaza w próbkach, a maksymalne stężenie żelaza w paszy wg rozporządzenia.

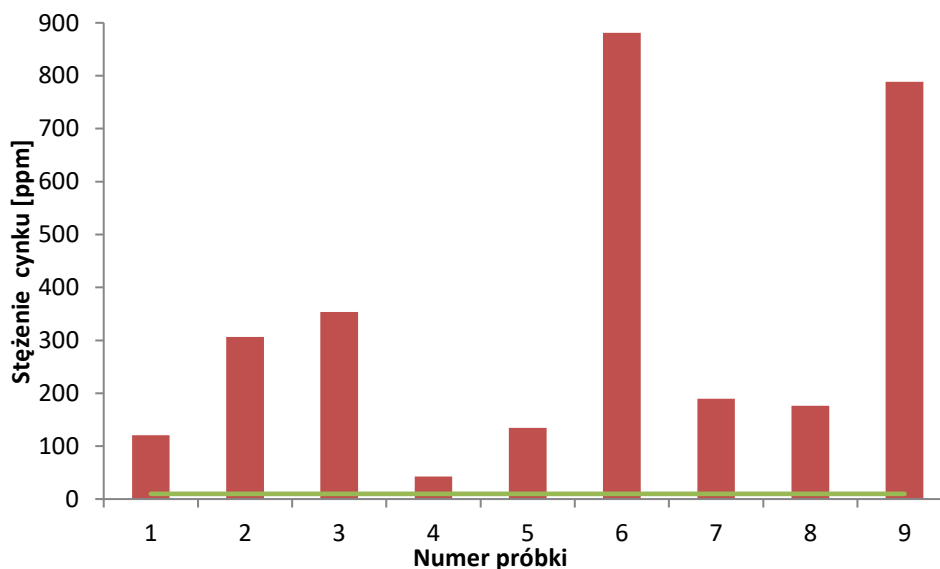
4.3 Cynk

Średnie dobowe zapotrzebowanie (EAR) oraz zalecane spożycie (RDA) cynku dla osoby dorosłej wynosi odpowiednio 9.4 mg (EAR) i 11 mg (RDA) w przypadku mężczyzn oraz 6.8 mg (EAR) i 8 mg (RDA) dla kobiet [12]. W celu porównania stężenia cynku w badanych próbkach odszukano wartości stężeń cynku w wybranych produktach spożywczych, które przedstawia Tabela 6 [11].

Tabela 6. Stężenie cynku w wybranych produktach spożywczych[13].

Produkt	Stężenie cynku [ppm]
Natka pietruszki	9.8
Brokuły	4.0
Kapusta biała	3.2

Na **Rysunku 18** przedstawiono wykres porównujący uzyskane stężenia cynku w badanych roślinach (kolor czerwony) do stężenia cynku w natce pietruszki (linia zielona).



Rysunek 18. Stężenie cynku w próbkach, a stężenie cynku w natce pietruszki.

5. Wnioski

Korzystając z metod woltamperometrii stripingowej oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej, określono stężenia żelaza, ołowiu oraz cynku w próbkach mchu, babki lancetowatej oraz krwawnika, które pobrano z Pustyni Błędowskiej, Sztolni Ponikowskiej, Kopalni Żelaza, Płuczki Józef. Zastosowane metody pozwoliły na szybką, dokładną oraz stosunkowo tanią analizę pobranych próbek

Stężenie poszczególnych pierwiastków w próbkach w dużej mierze uzależnione było od miejsca ich pobierania. Największe stężenie ołowiu (442 ± 37 ppm) odnotowano w przypadku próbki mchu pobranej z Pustyni Błędowskiej. Analizując wyniki uzyskane za pomocą metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej stwierdzono, że największe stężenie żelaza zarejestrowano w przypadku próbki 7 – krwawnik (12760 ± 200 ppm) oraz próbki 5 – babka lancetowata (10469 ± 70 ppm). Obie próbki zostały pobrane z miejsca dawnej kopalni żelaza. Odnotowano również, że próbki babki lancetowatej (próbka 6) oraz krwawnika (próbka 9) z Płuczki Józef zawierają największą ilość cynku wśród wszystkich próbek badanych pod kątem zawartości tego pierwiastka metodą ASA.

Analizując wykres przedstawiony na **Rysunku 16** stwierdzono, że ilość ołowiu została znacznie przekroczona w stosunku do określonej w rozporządzeniach maksymalnej zawartości tego pierwiastka w zielonce oraz w warzywach. Jest to zjawisko niekorzystne, biorąc pod uwagę bardzo szkodliwy wpływ tego pierwiastka na zdrowie ludzi i zwierząt. Ołów może powodować chorobę zwaną ołowicą, jest niezwykle niebezpieczny dla nerek, centralnego systemu nerwowego oraz układu krwionośnego. Niemal analogiczna sytuacja wystąpiła w przypadku próbek badanych pod kątem zawartości żelaza oraz cynku (**Rysunek 17 i 18**), tutaj również widać, że ich ilości znacznie przekraczają normy przedstawione w rozporządzeniach. Wysokie stężenia cynku powodują to, że odkłada się on w nerkach i wątrobie, powoduje niedokrwistość.

Podsumowując, metale ciężkie bardzo często wywołują niepożądane skutki dla organizmów ludzi, zwierząt oraz roślin. W dużej mierze miejsca terenów przemysłowych wykazują znaczne stężenia tych pierwiastków. Aby zatem zahamować przemieszczanie metali ciężkich w łańcuchu troficznym, nie należy wypasać bydła na terenach skażonych metalami ciężkimi, a także spożywać warzyw z tych obszarów.

Literatura:

- [1] Agnieszka Ociepa-Kubicka, Ewa Ociepa, „Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi”, 2012, t. 15, nr 2, s. 169-180
- [2] Monika Siwek, „Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część I. Pobieranie, transport i toksyczność metali ciężkich (śladowych)”, *Wiadomości Botaniczne* 52(1/2): 7–22, 2008
- [3] Zakład Molekularnej Fizjologii Roślin, Uniwersytet Warszawski, Skrypt do ćwiczeń z bioindykacyjnych metod oceny środowiska, Warszawa 2013.
- [4] mgr inż. Iwona Ufnalska, „Woltamperometria”, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa 2015
- [5] <http://www.olkusz.katowice.lasy.gov.pl/obszary-natura-2000> (odwiedzono: 10.11.2019)
- [6] <http://www.olkusz.katowice.lasy.gov.pl/historia> (odwiedzono: 10.11.2019)
- [7] W. Szczepaniak „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [8] W.W. Kubiaka, J. Gołasia, Instrumentalne metody analizy chemicznej, AKAPIT, Kraków 2005
- [9] 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.
- [10] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1275/2013 z dnia 6 grudnia 2013 r. zmieniające załącznik I do dyrektywy 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do maksymalnych zawartości arsenu, kadmu, ołowiu, azotanów (III), lotnego olejku gorczycznego i szkodliwych zanieczyszczeń biologicznych
- [11] Rozporządzenie wykonawcze Komisji (UE) 2017/2330 z dnia 14 grudnia 2017 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie węglanu żelaza(II); chlorku żelaza(III), heksahydratu; siarczanu żelaza(II), monohydratu; siarczanu żelaza(II), heptahydratu; fumaranu żelaza(II); aminokwasowego chelatu żelaza(II), hydratu; chelatu żelaza(II) z hydrolizatami białkowymi; i glicynowego chelatu żelaza(II), hydratu jako dodatków paszowych dla wszystkich gatunków zwierząt oraz dekstranu żelaza jako dodatku paszowego dla prosiąt i zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1334/2003 i (WE) nr 479/2006
- [12] Jarosz M. (red.) Normy żywienia dla populacji polskiej, Wyd. IŻŻ, Warszawa 2017
- [13] Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K., „Tabele składu i wartości odżywczej żywności.” Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2005.