

**Andrea Kałuża*, Elżbieta Musztyfaga*, Marta Kozak*,
Agnieszka Gałka**, Maciej Kabała*****

**METALE CIĘŻKIE W CZĘŚCIACH NADZIEMNYCH I POD-
ZIEMNYCH BURAKÓW ĆWIKŁOWYCH (*BETA VULGARIS*)
W OTOCZENIU ZBIORNIKA UNIESZKODLIWIANIA ODPA-
DÓW POFLOTACYJNYCH „ ŻELAZNY MOST”**

Streszczenie

W pracy zawarto zagadnienia związane z analizą obecnego wpływu składowiska odpadów Żelazny Most na zawartość metali ciężkich w burakach ćwikłowych uprawianych w ogródkach przydomowych położonych we wsiach Tarnówek i Komorniki. Z przeprowadzanych analiz zawartości Cu, Zn, Pb, Cd wynika, że spożywanie części nadziemnych i podziemnych buraków ćwikłowych może negatywnie wpływać na stan zdrowia mieszkających tam ludzi

Słowa kluczowe: Żelazny Most, buraki ćwikłowe (*Beta vulgaris*), metale ciężkie, odpady poflotacyjne

WSTĘP

Składowisko odpadów poflotacji rud miedzi Żelazny Most koło Rudnej (województwo dolnośląskie), działa od 1977 roku zajmuje powierzchnię 1394 ha i pojemność około 340 mln m³, wysokości zapór wynosi 20-45 m. W najbliższej przyszłości ma być powiększone o 600 ha i w wyniku tego jego pojemność wzrośnie o 300 mln m³. Zagrożeniem dla jakości powietrza, gleb, roślin są drobnoziarniste osady zawierające do 0,2% Cu, do 0,03% Pb i do 100 ppm As, które po przeschnięciu na „plażach” w zewnętrznej części składowiska stają się bardzo podatne na rozwiewanie. Obecnie plaże zajmują powierzchnię 770 ha. W celu

* Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Przyrodniczo-Technologiczny

** Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, Wydział Lekarski

*** Politechnika Wroclawska Wydział Podstaw Problematyki Techniki

skutecznego ograniczenia pylenia, podejmowane są działania, m.in. pokrywanie suchych osadów emulsją asfaltową oraz wytwarzanie sztucznej mgły („kurtyny wodnej”) zwilżającej zapyłone powietrze na koronie składowiska

Buraki ćwikłowe w Polsce uprawia się przede wszystkim w celu uzyskania korzeni, które przetworzone spożywa się w formie sałatek, bądź jako składnik zup oraz w postaci świeżego soku. Liście natomiast wykorzystywane są w okresie wiosennym do sporządzania zup. Społeczeństwo chce spożywać produkty zdrowe i nie drogie. Burak ćwikłowy spełnia te wymagania jest stosunkowo tanim warzywem o bardzo dobrych właściwościach prozdrowotnych. W Polsce uprawia się buraka ćwikłowego w celu pozyskania korzenia. W krajach Europy południowej i zachodniej większą rolę odgrywają odmiany z których pozyskuje się liście. W buraku ćwikłowym znajduje się wiele wartościowych mikro i makro składników mających istotny wpływ na zdrowie człowieka. W jego skład wchodzi witaminy z grupy B (B1, B2, B3 i B6) oraz kwas foliowy, zawiera cukry o umiarkowanej kaloryczności oraz znaczną ilość substancji włóknistych (Latorre i in. 2010). W burakach ćwikłowych występują związki pochodne z grupy fenoli. Niektóre z nich wykazują silne działanie przeciwutleniające, co zmniejsza ryzyko wystąpienia chorób układu krwionośnego i raka (Vali i in. 2007). Barwniki betalainowe mają wysokie antyoksydacyjne działanie, które neutralizują wolne rodniki (Schwartz in.1980). Czerwony barwnik występujący w buraku ćwikłowym ma zdolności przeciwutleniające; jego zawartość osiąga 4 mg/g suchej masy (Kidoń i Czapski 2007). Występująca betaina obniża wysoki poziom homocysteiny – aminokwasu będącego czynnikiem ryzyka rozwoju zmian miażdżycowych, chorób serca, udarów mózgu i zmian zakrzepowych. Betaniny glicynowej znajduje się około 750 µg/świeżego materiału (de Zwart i in. 2003). Foliary wpływają dodatkowo na system nerwowy i mózg, przeciwdziałają chorobom niedokrwinnym serca oraz pomagają w zwalczaniu niektórych nowotworów (Jastrebowa i in. 2003). Saponiny przyspieszają trawienie tłuszczów, działają moczopędnie oraz przeciwzapalnie (Atamonova i in. 2005).

OBIEKT I METODY BADAŃ

Korzenie i liście buraków ćwikłowych do analiz laboratoryjnych na zawartość metali ciężkich pobrane zostały w fazie dojrzałości konsumpcyjnej, w pierwszym tygodniu października 2014 we wsi Tarnówek i Komorniki w powiecie polkowickim w ilości po 12 prób z każdej wsi. Wieś Tarnówek położona jest tuż przy koronie zbiornika Żelazny Most, natomiast wieś Komorniki położona jest w odległości około 2 km w lini prostej od korony zbiornika. Próbkę roślin przygotowano do analiz oraz analizowane zgodnie z normami właściwymi dla analizy żywności. Próbkę zostały umyte z osadów mineralnych w wodzie destylowanej

i osuszone, następnie były mineralizowane metodą na mokro w kwasie nadchlorowym. Mineralizację przeprowadzono w systemie otwartym. W uzyskanych wyciągach oznaczono całkowitą zawartość metali ciężkich (Cu, Zn, Pb, Cd) oznaczono metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej (AAS). Równocześnie oznaczono zawartość suchej masy w celu przeliczenia uzyskanych wyników na wartości normatywne (metodą suszarkowo-wagową).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Ocena jakości warzyw i owoców jest utrudniona, gdyż tylko dla dwóch metali ciężkich – ołowiu i kadmu – istnieje oficjalna norma określająca ich dopuszczalną zawartość w poszczególnych grupach produktów. Norma ta, nazywana Najwyższym Dopuszczalnym Stężeniem (NDS) podana jest w Rozporządzeniu Komisji Wspólnoty Europejskiej nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L364/5 20.12.2006, z późniejszymi zmianami), które w całości obowiązuje również w Polsce.

Tab. 1. Najwyższe dopuszczalne zawartości ołowiu i kadmu w warzywach i owocach według Rozporządzenia KWWE 1881/2006

Tab. 1. The maximum content of lead and cadmium in vegetables and fruit according to Regulation 1881/2006 KWWE

| Warzywa świeże i mrożone: | Najwyższe dopuszczalne stężenie - NDS (mg/kg świeżej masy produktu) | |
|---|---|-------------|
| | Ołów - Pb | Kadm - Cd |
| a) Wszystkie z wyjątkiem wymienionych w punktach b,c,de | 0,10 | 0,05 |
| b) Liściaste i kapustne | 0,30 | 0,20 |
| c) Korzeniowe i łodygowe | 0,10 | 0,10 |
| d) Seler korzeniowy | 0,10 | 0,20 |
| e) Ziemniaki (obrane) | 0,10 | 0,10 |
| Ziarno zbóż z wyjątkiem pszenicy | 0,20 | 0,10 |
| - pszenica | 0,20 | 0,20 |

W obowiązującym rozporządzeniu nie zostały określone normy zawartości (NDS) dla miedzi, cynku. Dla celów porównawczych, ich zawartość jest orientacyjnie oceniana na podstawie Wytycznych Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach z 1993 roku. Wytyczne te nie mają mocy prawnej, ale wobec braku innych norm są powszechnie wykorzystywane w Polsce do wstępnej oceny ryzyka zdrowotnego.

Tab. 2. Orientacyjne dopuszczalne zawartości cynku i miedzi według wytycznych IUNG
 Tab. 2. Approximate permissible content of zinc and copper, according to the guidelines IUNG

| Metal | Grupa roślin | Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) |
|-------|---------------------|---------------------------------------|
| Zn | Liściaste i owocowe | 10 |
| | Okopowe | 20 |
| | ziarno | 50 |
| Cu | Liściaste i owocowe | 4 |
| | Okopowe | 10 |
| | ziarno | 20 |

Ołów

W liściach buraków ćwikłowych ołów występuje w ilości od 0,07 do 0,13 mg/kg świeżej masy. Średnia zawartość ołowiu w Komornikach – 0,08 mg/kg – jest niższa od obowiązującego NDS w warzywach konsumpcyjnych (0,1 mg/kg św. m.), natomiast w Tarnówku średnia zawartość ołowiu 0,11 mg/kg – jest wyższa od obowiązującego NDS o 10%. W 8 próbkach liści stwierdzono przekroczenie NDS, w 4 próbkach wartość NDS nie została przekroczona. Podobnie jak w liściach i w korzeniach we wsi Komorniki nie stwierdzono przekroczenia NDS, natomiast we wsi Tarnówek przekroczenie dotyczyło 6 próbek korzeni. Przekroczenia NDS ołowiu dotyczyło w próbek pobranych we wsi Tarnówek. Można jednak wnioskować, że średnie stężenie ołowiu jest niższe w Komornikach niż Tarnówku.

Kadm

W badanych liściach i korzeniach kadm występuje w ilości od <0,003 (poniżej progu oznaczalności) do 0,009 mg/kg świeżej masy. Średnia zawartość kadmu w badanych próbkach wypada poniżej progu oznaczalności (<0,01 mg/kg), co oznacza, że jest zdecydowanie niższa od obowiązującego NDS dla kadmu w warzywach korzeniowych (0,1 mg/kg św. m.). W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono przekroczenia oficjalnego NDS. Najwyższa zawartość kadmu (0,009 mg/kg św. m.) została stwierdzona w korzeniu i liściach na terenie wsi Tarnówek, do której odnosi się NDS na poziomie 0,1 mg/kg, zatem przekroczenie nie ma miejsca.

Miedź

Dla miedzi nie ustalono oficjalnych dopuszczalnych stężeń w świeżych owocach i warzywach, dlatego w niniejszej analizie wykorzystano orientacyjne wytyczne opracowane przez IUNG, ustalające dopuszczalną zawartość miedzi

w warzywach korzeniowych (roślinach okopowych) na poziomie 10 mg/kg i liściastych – na poziomie 4 mg/kg świeżej masy produktu.

W dwóch próbkach liści pobranych we wsi Tarnówek stwierdzono przekroczenia wymienionych orientacyjnych wartości NDS.

Wyższe średnie zawartości miedzi występowały w liściach niż w korzeniach.

Cynk

Spośród analizowanych metali, cynk występował w badanych próbkach w największych ilościach, a jego zawartość mieściła się w granicach od 3,17 do 25,42 mg/kg świeżej masy. Dla cynku, podobnie jak dla miedzi nie ustalono oficjalnych dopuszczalnych stężeń w świeżych warzywach, dlatego w niniejszej analizie wykorzystano orientacyjne wytyczne opracowane przez IUNG, ustalające dopuszczalną zawartość cynku w warzywach korzeniowych (roślinach okopowych) na poziomie 20 mg/kg i w liściach – na poziomie 10 mg/kg świeżej masy produktu. W odróżnieniu od miedzi, w przypadku cynku przekroczenie NDS stwierdzono w liściach buraków ćwikłowych we wsi Komorniki i Tarnówek, natomiast nie stwierdzono przekroczenia w korzeniach.

WNIOSKI

Wyniki uzyskane w efekcie badań zawartości 4 metali ciężkich w liściach i korzeniach buraków ćwikłowych we wsi Tarnówek i Komorniki w 2014 roku upoważniają do następujących stwierdzeń:

1. Stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych stężeń ołowiu w liściach i korzeniach buraków ćwikłowych we wsi Tarnówek.
2. Nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych stężeń kadm w liściach i korzeniach buraków ćwikłowych w obu wsiach.
3. Większe średnie zawartości analizowanych metali ciężkich występują w liściach niż korzeniach buraków ćwikłowych.
4. W obrębie każdej analizowanej wsi występuje bardzo duża zmienność zawartości poszczególnych metali ciężkich w tych samych produktach roślinnych, od ilości śladowych do ilości przekraczających normę. Tak duży rozrzut zawartości metali w burakach ćwikłowych wskazuje, że o zawartości metali nie decyduje odległość od zbiornika Żelazny Most, lecz czynniki lokalne, takie jak nawożenie i wapnowanie gleby, domieszki odpadów w glebie lub inne miejscowe źródła zanieczyszczenia gleby.

Tab. 3. Zawartość metali ciężkich w liściach i korzeniach buraków ćwikłowych w mg/kg świeżej masy

Tab. 3. The heavy metal content in leaves and roots of beetroot in mg/kg wet weight

| Wieś | Komorniki | | | | Tarnówek | | | |
|------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|
| | Liście | Norma | Korzeń | Norma | Liście | Norma | Korzeń | Norma |
| Metal | | | | | | | | |
| Cu | 2,23 ± 0,51* 1,67 - 2,83** | 4 | 1,33 ± 0,29* 1,00 - 1,50** | 10 | 3,52 ± 1,47* 1,67 - 5,83** | 4 | 2,65 ± 1,39* 0,83 - 5,00** | 10 |
| Zn | 14,70 ± 6,83* 4,33 - 21,33** | 10 | 10,56 ± 1,19* 9,50 - 11,83** | 20 | 8,21 ± 5,80* 4,08 - 25,42** | 10 | 8,67 ± 5,05* 3,17 - 18,42** | 20 |
| Pb | 0,08 ± 0,01* 0,07 - 0,10** | 0,10 | 0,08 ± 0,01* 0,07 - 0,09** | 0,10 | 0,11 ± 0,01* 0,08 - 0,13** | 0,10 | 0,10 ± 0,02* 0,08 - 0,12** | 0,10 |
| Cd | 0,005 ± 0,001* 0,004 - 0,006** | 0,100 | 0,004 ± 0,001* 0,003 - 0,005** | 0,100 | 0,007 ± 0,002* 0,004 - 0,009** | 0,100 | 0,006 ± 0,002* 0,004 - 0,009** | 0,100 |
| Sucha masa | 13,54 ± 0,24* 13,2 - 13,8** | | 16,57 ± 1,51* 15,5 - 18,3** | | 13,61 ± 0,57* 12,8 - 14,7** | | 16,25 ± 0,99* 14,8 - 18,2** | |

Objaśnienia: * - średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe, ** minimum - maksimum, G-Tukey - grupy jednorodnie (przy p<0,05)
 Explanation: * - mean ± standard deviation, ** range: min - max, G-Tukey - homogenous groups (at p<0,05)

LITERATURA

1. KABAŁA C., MEDYŃSKA A., CHODAK T., JEZIEŃSKI P., GAŁKA.; 2008. Zmiany zawartości miedzi i arsenu w glebach wokół składowiska odpadów po flotacji rud miedzi w 12 letnim cyklu badań monitoringowych. *Roczniki Gleboznawcze* 59 3-4 Warszawa ; ss. 81-88.
2. KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H.; 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa
3. KOŁOTA E., ADAMCZEWSKA-SOWIŃSKA K.; 2004. Burak ćwikłowy i liściowy. Hortpress sp. z.o.o ss.1-80
4. MEDYŃSKA A., KABAŁA C., CHODAK T., JEZIEŃSKI P.; 2009. Concentration of copper zinc, lead and cadimium In plants cultivated In the surroundings of Zelazny Most copper ore tailings impoundment. *Journal of Elementology* 14, 4; ss. 729-736.
5. MUSZTYFAGA E., KABAŁA C., BIELIŃSKA A. U., CUSKE M., GAŁKA B.; 2014. Soil pollution with copper, lead and zinc In the surroundings of large copper ore tailings impoundment. *Environmental Protection and Natural Resources*. Vol 25 No 4(62); ss. 45-49
6. LATORNE M.E., NARVAIZ P., ROJAS A.M., GERSCHENSON L.N.; 2010 Effects of gamma irradiation on bio-chemical and physico-chemical parametres of fresk-cut red beet (*Beta vulgaris* L. var. *conditiva*) root. *Journal of Food Engineering* 98 178-191
7. JASTREBOVA J., WITTHO C., GRAHNB A., SVENSSONE U., JAGERSTADA M.; 2003 HPLC determination of folates In Raw and processed beet-roots. *Food Chemistry* 80 579-588
8. SCHWARTZ S.J., VON ELBE J.H., JACKMAN R. L., SMITH J.L.; 1980 Quantitative detrmination of individual betacyanin pigments by high performance liquid chromatography *J. Agric. Food Chem.* 28 540-543
9. Vali L., STEFANOVITS-BANYAI E., SZENTMIHALYI K., FEBEL H., SARDI E., LUGSI A., KOCSIS I., and BLAZOVICS A.; 2007 Liver-protecting effects of table beet (*Beta vulgaris* var *rubra*) Turing ischemia-reperfusion. *Nutrition* vol 23 172-178
10. KIDOŃ M., CZAPSKI J.; 2007 Wpływ obróbki termicznej na zawartość barwników betalainowych i zdolność przeciwutleniającą buraka ćwikłowego *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość* 1(50) 124-131
11. DE ZWART F.J., SLOW S., PAYNE R. J., LEWER M., GEORGE P.M., GERRARD J.A. and CHABERS S.T.; 2003 Glycine betaine and glycine betaina analogu es In common foods. *Food Chemistry* vol 83 197-204
12. ATAMANOWA A., BREZHNEVA T.A., SLIVKIN A.I., NIKOLAEVSKII V.A., SELEMENEV V.F. and MIRONENKO N.V.; 2005 Isolation of saponins from table beetroot and primary evaluation of their pharmacological activity. *Pharmaceutical Chemistry Journal* vol. 39(12) 650-652

13. Kabata-Pendias A. i in. 1993: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG, Puławy, 1993.
14. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (Tekst mający znaczenie dla EOG). Official Journal L364/5, 20/12/2006).

**HEAVY METALS IN THE UNDERGROUND AND ABOVE-
GROUND PARTS OF THE RED BEET (BETA VULGARIS)
GROWN IN THE DIRECT SURROUNDINGS OF THE TAILINGS
POND „ŻELAZNY MOST**

S u m m a r y

The work included issues related to the analysis of the current impact of the tailings pond Żelazny Most on the content of heavy metals in red beets grown in home gardens located in the villages of Tarnówek and Komorniki. Analyses of the contents of Cu, Zn, Pb, Cd show that consumption of the above- and underground parts of rot beet may adversely affect the health of people living there.

Key words: Żelazny Most, red beet (*Beta vulgaris*), heavy metals, flotation tailings