

Agnieszka Petryk, Dawid Bedla

OCENA ZAWARTOŚCI Pb, Zn, Cr, Fe W BULWACH ZIEMNIAKA ORAZ W GLEBIE NA TERENIE GMINY TRZEBINIA

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości ołowiu, cynku, chromu i żelaza w bulwach ziemniaka oraz w glebie na terenie gminy Trzebinia. Dokonano analizy przydatności do spożycia ziemniaków uprawianych na badanym terenie. Analizowano skórkę i miąższ ziemniaka. Próby roślin pobrano w stanie dojrzałym zbiorczej (sierpień 2008 r.). Stwierdzono przekroczenie normy KWE dla ołowiu. Skórka bulw ziemniaków według zaleceń IUNG nie nadaje się do celów konsumpcyjnych ze względu na wysoką zawartość cynku i ołowiu. Zawartość cynku nie pozwalała także na cele przemysłowe i paszowe. Miąższ ziemniaków nadaje się do celów konsumpcyjnych, paszowych i przemysłowych. Nie stwierdzono zależności pomiędzy zawartością metali ciężkich w glebie i w bulwach ziemniaków. Zawartość żelaza w badanym miąższu wskazuje na jej fizjologiczną zawartość.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, gleba, ziemniaki.

WSTĘP

Gleby rolnicze w Polsce zawierają dopuszczalne zawartości metali ciężkich. Oprócz znikomych powierzchni przekroczenie granicznych zawartości stwierdzono w glebach na terenach przemysłowych i miejskich.

Naturalnym źródłem pierwiastków śladowych dla roślin jest gleba. Typ gleby, skład granulometryczny, zawartość substancji organicznej i odczyn mają wpływ na ilość fitodostępnych form metali ciężkich [Gębski 1998, Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Metale ciężkie, zakumulowane w glebie, oddziałują w sposób długotrwały, właściwie nie ulegają wypłukiwaniu [Juda-Zeler 2006]. Zawartość metali ciężkich w glebie jest ściśle związana z występowaniem danego pierwiastka w skałach macierzystych [Ciepał 1999]. Z roślin uprawnych duża grupa warzyw wykazuje zdolności pobierania metali ciężkich z gleby przez organy podziemne oraz bezpośrednio z opadu suchego lub mokrego przez części nadziemne.

Celem pracy jest ocena zawartości (Pb, Zn, Cr, Fe) w bulwach ziemniaków uprawianych na terenie gminy Trzebinia oraz analiza wpływu zanieczyszczonej gleby tymi metalami na ich zawartość w roślinach.

Badania przeprowadzono w gminie Trzebinia, w północno-zachodniej części województwa małopolskiego, (powiat chrzanowski), na styku aglomeracji katowickiej i krakowskiej. Gmina ma charakter przemysłowy. Obszar ten jest jednym z regionów

Agnieszka PETRYK, Dawid BEDLA – Katedra Ekologii, Klimatologii i Ochrony Powietrza, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie.

o najwyższym poziomie zanieczyszczenia metalami ciężkimi w Polsce. Od średniowiecza działa tu górnictwo i hutnictwo ołowiu i cynku, a od końca XVIII w. także górnictwa węgla kamiennego. Są tu również rafineria, zakłady gumowe, cementownię i elektrownie. W wyniku tego nastąpiła wieloraka degradacja środowiska w tym zanieczyszczenie gleb i roślin metami ciężkimi. Na terenie gminy Trzebinia występują różne typy gleb, z przewagą gleb bielcowych wytworzonych z piasków, z reguły kwaśne i mało urodzajne. Wielowiekowa działalność gospodarcza (górnictwo-hutnicza, budowlana, transportowa, leśna, rolna) przyczyniły się do znacznego zdegradowania gleb opisywanego obszaru [Kiryk 1994].

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Bulwy ziemniaka do analiz chemicznych pobierano w sierpniu 2008 roku w stanie dojrzałości konsumpcyjnej. Wyznaczono dwadzieścia dwie powierzchnie próbną reprezentujące wszystkie obszary rolnicze w gminie. Zrealizowano to w oparciu o analizę map struktury użytkowania terenu, glebowych i topograficznych oraz o szczegółowe rozpoznanie terenowe.

Jako powierzchnie próbną przyjmowano wybrany losowo teren o powierzchni 15 m² z którego również w sposób losowy pobierano po pięć prób pierwotnych, które po połączeniu stanowiły jednorodną próbę o średniej świeżej masie około 2 kg. Ziemniaki myto i obierano ze skórki. Analizę skórki i miąższu przeprowadzono oddzielnie. Po wysuszeniu próby mielono w młynku wysokoobrotowym. Przygotowany materiał poddawano suchej mineralizacji z roztwarzaniem. Oznaczono zawartość chromu, cynku, ołowiu i żelaza w laboratorium KEKiOP UR w Krakowie na spektrofotometrze Absorpcji Atomowej (Solar M6) stosując deuterową korekcję tła.

Ocenę zawartości metali ciężkich w bulwach ziemniaków pod względem przydatności do spożycia, przeprowadzono w oparciu o wartości zaproponowane przez Kabatę-Pendias [1993] oraz o normy obowiązujące w Polsce (KWE).

W pracy wykorzystano dane dotyczące odczynu (pH), zawartości części spławialnych oraz Cr, Zn, Pb i Fe (tab. 1) w próbach glebowych pobranych z tych samych powierzchni próbnych [Curzydło i in. 2007].

Tabela 1. Parametry statystyczne zawartości analizowanych metali w próbach glebowych

Parametr	Cr [mg·kg ⁻¹ s.m]	Zn [mg·kg ⁻¹ s.m]	Pb [mg·kg ⁻¹ s.m]	Fe [mg·kg ⁻¹ s.m]
Minimum	1,90	69,00	16,50	0,18
Maksimum	17,44	2515,00	690,60	2,30
Średnia arytmetyczna	7,09	541,15	163,32	1,01
Średnia geometryczna	6,40	387,90	120,53	0,87
Mediana	6,13	439,45	127,37	0,90
Współczynnik zmienności	%			
	0,47	0,97	0,89	0,51

WYNIKI

Zawartość chromu w próbach skórki ziemniaków kształtowała się pomiędzy 0,26–0,78 mg•kg⁻¹ s.m, przy średniej zawartości tego pierwiastka 0,47 mg•kg⁻¹ s.m. (tab. 2). Najmniejszą zmienność zawartości wykazał cynk (V = 19%). Zawartość tego pierwiastka wahała się w zakresie 30,80–68,9 mg•kg⁻¹ s.m. Średnia zawartość ołowiu wynosiła 2,56 mg•kg⁻¹ s.m i wahała się w zakresie 1,4 – 4,28 mg•kg⁻¹ s.m. Największe zróżnicowanie zawartości wykazało żelazo w zakresie 79,8–211,3 mg•kg⁻¹ s.m., średnia 132,65 mg•kg⁻¹ s.m.

Tabela 2. Parametry statystyczne zawartości analizowanych metali w skórce bulw ziemniaka

Parametr	Cr [mg•kg ⁻¹ s.m]	Zn [mg•kg ⁻¹ s.m]	Pb [mg•kg ⁻¹ s.m]	Fe [mg•kg ⁻¹ s.m]
Minimum	0,26	30,8	1,4	79,8
Maksimum	0,78	68,9	4,28	211,3
Średnia arytmetyczna	0,47	50,57	2,56	132,65
Średnia geometryczna	0,46	49,64	2,5	128,97
Mediana	0,46	51,3	1,62	128,85
Współczynnik zmienności	%			
	27	19	22	24

Zawartość ołowiu w próbach miąższu ziemniaków charakteryzowały się największą zmiennością (V = 27%), przy średniej zawartości 0,62 mg•kg⁻¹ s.m (tab. 3). Średnia zawartość cynku wynosiła 31,56 mg•kg⁻¹ s.m i wahała się 18,8–48,3 mg•kg⁻¹ s.m. Żelazo charakteryzowało się najniższym współczynnikiem zmienności (V = 17%) przy średniej wartości 33,46 mg•kg⁻¹. Zawartości chromu wahały się w przedziale 0,15–0,49 mg•kg⁻¹ s.m, a średnia wyniosła 0,28 mg•kg⁻¹ s.m.

Tabela 3. Parametry statystyczne zawartości analizowanych metali w miąższu bulw ziemniaka

Parametr	Cr [mg•kg ⁻¹ s.m]	Zn [mg•kg ⁻¹ s.m]	Pb [mg•kg ⁻¹ s.m]	Fe [mg•kg ⁻¹ s.m]
Minimum	0,15	18,8	0,36	20
Maksimum	0,49	48,3	0,92	44,7
Średnia arytmetyczna	0,28	31,56	0,62	33,46
Średnia geometryczna	0,28	30,88	0,6	32,98
Mediana	0,28	31,95	0,6	33,2
Współczynnik zmienności	%			
	26	21	27	17

We wszystkich badanych próbach stwierdzono znacznie wyższe zawartości badanych pierwiastków w skórce w porównaniu z mięszem (tab. 4). Zawartości cynku i ołowiu w skórce, były nawet czterokrotnie większe niż w mięszu. Nie wykazano istotnych statystycznie korelacji pomiędzy zawartością poszczególnych pierwiastków w skórce i w mięszu (tab. 5).

Tabela 4. Średnia zawartość metali ciężkich w skórce i w mięszu. Wszystkie różnice istotne dla $\alpha = 0,01$

Część bulwy ziemniaka	Pierwiastek [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m]			
	Cr	Zn	Pb	Fe
Mięsz	0,28	33,13	0,61	30,90
Skórka	0,47	128,59	2,50	49,15

Tabela 5. Wartość współczynników korelacji pomiędzy zawartością metali w roślinie i wybranymi parametrami gleby

Zależność	Pierwiastek			
	Cr	Zn	Pb	Fe
Zawartość pierwiastka w glebie – części spławialne	0,81	-0,12	-0,16	0,63
Zawartość pierwiastka w glebie – pH	0,17	0,51	0,40	-0,01
Zawartość pierwiastka w glebie – zawartość pierwiastka w skórce	-0,02	0,33	0,13	0,18
Zawartość pierwiastka w glebie – zawartość pierwiastka w mięszu	-0,21	0,14	0,21	-0,03

* Istotne statystycznie przy $\alpha = 0,05$.

Na podstawie wyników badań gleb [Curzydę i in. 2007] przeprowadzono analizę współzależności zawartości metali w skórce i bulwie oraz w glebie a także zawartości części spławialnych i odczynu gleby. Stwierdzono istotną korelację pomiędzy zawartością części spławialnych w glebie i zawartością chromu i żelaza w glebie (tab. 5). Zawartość części spławialnych nie miała wpływu na zawartość cynku i ołowiu w glebie. Odczyn gleby wpłynął istotnie na zawartość cynku i ołowiu, a nieistotny na zawartość chromu i żelaza. Zawartość żadnego z pierwiastków w glebie nie była istotnie skorelowana z jego zawartością w roślinach.

DYSKUSJA

Zawartość metali ciężkich w roślinach zależy od gatunku, odmiany, fazy rozwojowej, części rośliny i zawartości metali ciężkich w glebie [Fotyma i Mercik 1995]. Analizując otrzymane wyniki zawartości ołowiu w mięszu ($0,36\text{--}1,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) można stwierdzić, że są one zgodne z wynikami uzyskanymi przez Buczka i in. [2007].

Zbliżony zakres stężeń ołowiu w mięszu ziemniaków ($0,30\text{--}1,30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) uzyskał także Curzydło [1988] badając zawartość Pb w ziemniakach w zależności od odległości od drogi.

W świetle nowych przepisów [KWE...2006] dopuszczalne zawartości metali ciężkich w produktach żywnościowych są bardzo niskie. Maksymalne zawartości ołowiu w bulwach ziemniaka to $0,10\text{ mg/kg}$ s.m. Brak natomiast wytycznych dla pozostałych metali tj. chromu, cynku i żelaza. Metodyka zastosowana w najnowszych przepisach dotyczy bulwy obranej ze skórki, co odpowiada warunkom prowadzonego doświadczenia. Porównując otrzymane w badaniach zawartości ołowiu w mięszu można stwierdzić, że zawartość tego pierwiastka przekraczają nawet dziewięciokrotnie normę KWE.

Wyniki badań oceniono również według zaleceń IUNG [Kabata-Pendias i in.1993]. Zaproponowana dopuszczalna zawartość ołowiu w roślinach przeznaczonych do konsumpcji wynosi $1,00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, co pozwala stwierdzić, że wszystkie otrzymane wyniki zawartości tego pierwiastka w mięszu mieściły się w zalecanej normie, a wszystkie próby skórki przekraczały tę normę. Także w przypadku otrzymanych zawartości ołowiu i cynku w mięszu można stwierdzić, że nie przekraczają zaleceń dotyczących przydatności konsumpcyjnej, paszowej i przemysłowej. W przypadku ołowiu skórka ziemniaka nie nadaje się do celów konsumpcyjnych, może być natomiast użyta do celów paszowych i przemysłowych. Z kolei w przypadku cynku skórka nie może być wykorzystana ani do celów konsumpcyjnych, paszowych ani przemysłowych. Zalecenia IUNG nie podają dopuszczalnych zawartości Fe, jednak zawartość żelaza w badanym mięszu ($20,0\text{--}44,7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) wskazuje na jej fizjologiczną zawartość [Piskornik 1994].

Zróznicowany wpływ odczynu i zawartości części spławialnych na zawartość różnych pierwiastków zależy od właściwości tych pierwiastków. Odczyn uważny jest za jeden z głównych czynników wpływających na formę, w jakiej metale ciężkie występują w środowisku glebowym i ich dostępność dla roślin [Chłopecka 1994, Gębski 1998, Kabata-Pendias i Pendias 1999]. Im większa całkowita kationowa pojemność

Tabela 6. Udział próbek skórki i mięszu spełniających wymagania IUNG w Puławach dotyczące przydatności roślin pod względem konsumpcyjnym, paszowym, przemysłowym [Kabata-Pendias i in. 1993]

Wyszczególnienie	Pb	Zn
Mięsz		
• przydatność konsumpcyjna	100%	100%
• przydatność paszowa	100%	100%
• przydatność przemysłowa	100%	100%
Skórka		
• przydatność konsumpcyjna	0%	0%
• przydatność paszowa	100%	0%
• przydatność przemysłowa	100%	15%

glebowa, tym wyższe mogą być w niej zawartości metali ciężkich, przy których można uzyskać plon charakteryzujący się dopuszczalnym poziomem akumulacji tej grupy pierwiastków [Gambuś 1993]. Potwierdzają to wyniki badań marchwi uprawianej na różnych stanowiskach glebowych, w których najmniejszą zawartość kadmu poniżej $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. uzyskano w korzeniach spichrzowych marchwi uprawianej na glebach charakteryzujących się odczynem $\text{pH}_{\text{KCl}} > 7,0$. Najbardziej podatne na zmianę pH jest Zn jego mobilność rośnie przy spadku pH poniżej 6–6,5 w przypadku Pb właściwość tę wykazuje dopiero przy $\text{pH} < 5,0$.

Zawartość minerałów ilastych (frakcji spławilanej) gleby ma wpływ na ogólną ilość metali ciężkich w glebie [Piotrowska i Terlak 1997, Terlak i Pietruch 2000]. Jednakże inne właściwości gleby, jak pH, czy zawartość próchnicy będą modyfikować biodostępność metali ciężkich. Same minerały ilaste poprzez swoje właściwości sorpcyjne będą oddziaływać na obniżenie rozpuszczalności metali ciężkich, a tym samym dostępności dla roślin tych pierwiastków w glebie [Gębski 1998].

WNIOSKI

1. Zawartość ołowiu w miąższu bulw ziemniaków uprawianych w gminie Trzebinia przekraczała nawet dziesięciokrotnie dopuszczalną normę jaką podaje Rozporządzenie Komisji Wspólnot Europejskiej z 2006 roku [KWE].
2. Skórka bulw ziemniaków według zaleceń IUNG nie nadaje się do celów konsumpcyjnych, przemysłowych i paszowych ze względu na nadmierną zawartość cynku. Ze względu na zawartość ołowiu może być wykorzystywana do celów przemysłowych i paszowych.
3. Miąższ ziemniaków według zaleceń IUNG może być wykorzystany do celów konsumpcyjnych, paszowych i przemysłowych ze względu na zawartość ołowiu i cynku.
4. Nie stwierdzono zależności pomiędzy zawartością metali ciężkich w glebie, a ich zawartością w skórce i w miąższu bulw ziemniaka.

PIŚMIENNICTWO

1. Buczek J., Tobiasz-Salach R., Szpunar-Krok E. 2007. Przydatność konsumpcyjna ziemniaków i warzyw uprawianych w pobliżu dróg regionu Rzeszowskiego. *Acta Agrophysica*. 10(2): 293–301.
2. Chłopecka A. 1994. Wpływ różnych związków kadmu, miedzi, ołowiu i cynku na formy tych metali w glebie oraz na ich zawartość w roślinach. IUNG Seria R.
3. Ciepał R. 1999. Kumulacja metali ciężkich i siarki w roślinach wybranych gatunków oraz glebie jako wskaźnik. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego. Katowice.
4. Curzydło J., Mundała P., Szwałec A., Telk M., Guzdek A. 2007. Kompleksowy raport z monitoringu metali ciężkich (Cd, Cr, Pb, Zn) w łańcuchu pokarmowym mieszkańców gminy Trzebinia, Maszynopis KEKiOP UR w Krakowie.

5. Curzydło J. 1988. Ołów i cynk w roślinach i glebach w sąsiedztwie drogowych szlaków komunikacyjnych. Zesz. Nauk. AR Kraków, seria Rozp., 127.
6. Fotyma M., Mercik S. 1995. Chemia rolna. Wyd. PWN Warszawa.
7. Gambuś F. 1993. Metale ciężkie w wierzchniej warstwie gleb i w roślinach regionu krakowskiego. Zesz. Nauk. AR w Krakowie. Rozp. habil: 176.
8. Gębski M. 1998. Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny. Post. Nauk. Roln. 5: 3–16.
9. Juda-Zeler K. 2006. Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko. Warszawa.
10. Kabata-Pendias A., Motowicka-Terlak H., Piotrowska M., Terlak H., Witek T. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami i siarką. IUNG Puławy, R(53): 1–20.
11. Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN. Warszawa.
12. Kiryk F. 1994. Trzebinia – zarys dziejów miasta i regionu. Wydawnictwo Secesja. Kraków.
13. Piotrowska M., Terlak H. 1997. Kadm w glebach Polski. Zesz. Prob. Post. Nauk. Roln. 448b: 251–257.
14. Piskornik Z. 1994. Fizjologia roślin dla wydziałów ogrodniczych. Wydanie drugie poprawione, Kraków.
15. Rozporządzenie Komisji WE nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 ustalające najwyższe poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
16. Terlak H., Pietruch C. 2000. Zawartość kadmu w poziomach powierzchniowych gleb użytków rolnych Polski. Kadm w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz. Nauk. Kom. „Człowiek i Środowisko” PAN. 26: 41–47.

EVALUATION OF HEAVY METALS (Pb, Zn, Cr, Fe) CONTENT IN POTATOE'S TUBER AND IN SOIL IN THE TRZEBINIA MUNICIPALITY

Summary

The paper presents the results of lead, zinc, chromium and iron contents in potato tubers and in soil in the municipality Trzebinia. An analysis of suitability for consumption of potatoes cultivated in the site was done. The analysis included the potato peel and flesh. Sample plants were collected during their consumption maturity in August 2008. The standards of the European Communities Committee for the lead has been exceeded. Peeled potato tubers according to the norms IUNG were not suitable for consumption because of the high content of zinc and lead. The zinc content also did not allow its industrial and feeding use. The flesh of potatoes by the standards IUNG may be, in terms of Pb and Zn content, used for consumption, feeding and for industrial applications. There was no relationship between the content of heavy metals in soil and in potato tuber. The content of iron in the tested flesh reflected the physiological content.

Key words: heavy metals, soil, potatoes.