

ZAWARTOŚĆ ARSENU I SELENU W PRODUKTACH ROŚLINNYCH POCHODZĄCYCH Z WOJEWÓDZTWA LEGNICKIEGO

*Lech Nowak*¹, *Andrzej Kucharzewski*²

¹ Katedra Rolniczych Podstaw Kształtowania Środowiska,
Akademia Rolnicza we Wrocławiu

² Okręgowa Stacja Chemiczno-Rolnicza we Wrocławiu

Wstęp

Arsen i selen zaliczane są do „częściowo niezbędnych pierwiastków śladowych”. W ściśle określonych stężeniach wpływają korzystnie na funkcje życiowe organizmów żywych, jednak ich nadmiar powoduje silne toksyczne działanie. Obydwa pierwiastki tworzą szereg połączeń chemicznych na różnych stopniach utlenienia, przy czym ich biologiczna aktywność zależy od formy związku chemicznego.

Zawartość arsenu w wierzchniej warstwie gleb waha się w szerokich granicach od 0,1 do 500 mg·kg⁻¹ [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999]. Stężenie selenu spotykane w glebach waha się najczęściej w granicach 100,0 do 2000,0 μg·kg⁻¹ gleby, jednak występują na świecie obszary, gdzie gleby zawierają bardzo zróżnicowane zawartości tego pierwiastka. Dużą zawartość selenu zawierają gleby północno-zachodniej części Stanów Zjednoczonych, zachodniej Kanady, Irlandii i Australii. Natomiast do krajów, w których gleba zawiera niedoborowe ilości selenu należą: Finlandia, Nowa Zelandia oraz niektóre regiony w Chinach i Stanach Zjednoczonych [GISSEL-NIELSEN i in. 1984]. Także badania DĘBSKIEGO [1992] wykazały, że 77% obszaru Polski dotknięte jest hiposelenozą.

Zanieczyszczenie gleb arsenem i selenem powodowane jest przez emisję i opady przemysłowe, nawozy organiczne i mineralne (zwłaszcza fosforowe) oraz pestycydy.

Wrażliwość poszczególnych gatunków roślin na nadmiar arsenu w glebie jest bardzo zróżnicowana. Zawartość tego pierwiastka w glebie powyżej 150 mg·kg⁻¹ działa silnie toksycznie na wszystkie rośliny, ale już przy około 25 mg·kg⁻¹ obserwuje się jego ujemne działanie [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999].

Niewielkie dawki arsenu mogą wpływać korzystnie na organizm człowieka i zwierząt, lecz nadmiar tego pierwiastka powoduje ostre lub przewlekłe zatrucia, często śmiertelne. Określona przez MZiOŚ w 1993 roku dopuszczalna zawartość arsenu w produktach żywnościowych, wodzie do picia i paszach wynosi 0,2 mg As·kg⁻¹ świeżej masy produktu. Wg FAO/WHO dopuszczalna dzienna dawka arsenu pobierana wraz z pożywieniem przez dorosłego człowieka nie może przekraczać 0,147 mg.

Rośliny pobierają selen w bardzo różnych ilościach, zależnych od gatunku rośliny oraz zawartości i dostępności tego pierwiastka w glebie. Zawartość arsenu w roślinach uprawnych zazwyczaj nie przekracza $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w suchej masie. Jednakże przy większej zawartości selenu w glebie rośliny mogą pobierać go w dość dużych ilościach. Dotyczy to zbóż, strączkowych, a zwłaszcza roślin z rodziny krzyżowych [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999].

Selen jest niezbędnym mikroelementem dla ludzi i zwierząt. Bierze udział w procesach osłaniających organizm przed destrukcyjnym działaniem wolnych rodników. Podany w nadmiarze wywołuje zatrucia. Stężenia selenu w paszach mniejsze od $100,0$ lub większe niż $5000,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy mogą powodować problemy zdrowotne u zwierząt. Zalecana dawka selenu dla niemowląt wynosi $10000,0\text{--}15000,0 \text{ }\mu\text{g Se}$ dziennie [KUMPULAINEN 1993].

Celem pracy była ocena zawartości arsenu i selenu w produktach żywnościowych i paszach pochodzących z uprzemysłowionego województwa legnickiego.

Metodyka i zakres badań

Badania przeprowadzono w latach 1996–1998 na terenie gmin Żukowice i Kotla, położonych w północnej części województwa legnickiego, w zasięgu oddziaływania Huty Miedzi „Głogów” znajdującej się na liście 80 zakładów szczególnie uciążliwych dla środowiska w skali kraju. Badaniami objęto 20 wsi ww. gmin, w których pobrano z pól lub działek ogółem 125 próbek glebowych oraz 216 próbek roślinnych (zboża, rośliny pastewne, warzywa, owoce). Wszystkie próbki gleby pobierano z wierzchniej warstwy (0–20 cm) w czerwcu 1996 roku. Natomiast próbki roślinne pobierano w okresie dojrzałości konsumpcyjnej w latach 1996–1998, każdego roku z tych samych pól lub działek.

Zawartość arsenu i selenu w glebie i w roślinach oznaczono po mineralizacji mokrej w kwasie nadchlorowym stosując metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) w wersji płomieniowej, z zastosowaniem przystawki do generacji wodorków. Oznaczenia chemiczne wykonano w Stacji Chemiczno-Rolniczej we Wrocławiu [KUCCHARZEWSKI 1999].

Wyniki badań

Całkowitą zawartość arsenu i selenu w próbkach gleby zamieszczono w tabeli 1. Przeciętna zawartość arsenu wynosiła $4,66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a zakres stężeń tego pierwiastka w badanych próbkach glebowych mieścił się w przedziale zawartości

Tabela 1; Table 1

Zawartość arsenu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) i selenu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w glebie
Contents of arsenic ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM) and selenium ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM) in soil

Wyszczególnienie; Specification	Arsen; Arsenic	Selen; Selenium
Ilość próbek; Number of samples	125	125
Zakres stężeń; Range of concentration	1,61–17,20	2,0–78,0
Wartość średnia; Average	4,66	11,0
Zawartość naturalna w wierzchniej warstwie gleb Polski Natural content in top layer of soils in Poland	0,10–15,00	60–640

Tabela 2; Table 2

Zawartość arsenu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) i selenu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w zbożach
Contents of arsenic ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of DM) and selenium ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of DM) in cereals

Roślina Plant	Ilość próbek Number of samples	Arsenic				Selenium		
		zakres stężeń range of concentration	średnio average	przekroczenia zawartości dopuszczalnych w % próbek exceeding the standard allowed values	zakres stężeń range of concentration	średnio average	przekroczenia zawartości dopuszczalnych w % próbek exceeded the standard allowed values	
Pszennica – ziarno Wheat – grain	12	0,047–0,280	0,125	8,3	0,2–1,1	0,7	–	
Pszennica – słoma Wheat – straw	12	0,410–2,390	0,851	100	1,2–9,0	5,2	–	
Żyto – ziarno Rye – grain	3	0,042–0,066	0,052	–	0,2–0,6	0,4	–	
Żyto – słoma Rye – straw	3	0,608–0,683	0,645	100	2,1–5,5	3,4	–	
Jęczmień – ziarno Barley – grain	1	–	0,077	–	–	0,3	–	
Jęczmień – słoma Barley – straw	1	–	0,815	100	–	2,8	–	

Tabela 3; Table 3

Zawartość arsenu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) i selenu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w roślinach pastewnych
 Contents of arsenic ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM) and selenium ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM) in fodder crops

Roślina Plant	Ilość próbek Number of samples	Arsenic			Selen; Selenium		
		zakres stężeń range of con- centration	średnio average	przekroczenia zawartości dopuszczalnych w % próbek exceeded the standard allowed values	zakres stężeń range of con- centration	średnio average	przekroczenia zawartości dopuszczalnych w % próbek exceeded the standard allowed values
Trawy; Grass	34	0,139-4,950	2,108	79,4	1,0-28,0	11,3	-
Lucerna; Lucerne	13	0,963-4,211	2,260	7,7	2,0-11,0	5,1	-
Koniczyna; Clover	2	2,170-3,230	2,700	-	7,1-8,2	7,6	-
Kukurydza; Maize	15	0,660-3,110	1,868	100	7,0-17,0	10,4	-
Buraki cukrowe - liście Sugar beet - leaves	17	1,125-2,290	1,602	100	0,1-9,0	0,3	-
Buraki pastewne - liście ; Fodder beet - leaves	2	1,700-1,780	1,740	100	0,1-3,0	0,2	-

Tabela 4; Table 4

Zawartość arsenu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ świeżej masy) i selenu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ świeżej masy) w warzywach i owocach
 Contents of arsenic ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fresh matter) and selenium ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ fresh matter) in vegetables and fruits

Roślina Plant	Ilość próbek Number of samples	Arsen; Arsenic			Selen; Selenium		
		zakres stężeń range of concen- tration	średnio average	przekroczenia zawartości dopuszczalnych w % próbek percentage of samples exceeded the standard allowed values	zakres stężeń range of concen- tration	średnio average	przekroczenia zawartości dopuszczalnych w % próbek percentage of samples exceeded the standard allowed values
Buraki ćwikłowe – korzenie Red beet – roots	4	0,006–0,314	0,083	25	0,1–0,8	0,3	–
Buraki ćwikłowe – liście Red beet – leaves	2	0,252–0,380	0,316	100	0,8–1,8	13,0	–
Cebula; Onion	6	0,006–0,014	0,011	–	0,1–0,5	0,2	–
Kapusta biała White cabbage	18	0,001–0,327	0,084	11,1	0,1–23,0	3,1	–
Marchew; Carrot	6	0,010–0,019	0,015	–	0,1–0,4	0,3	–
Pietruszka – korzenie Parsley – roots	6	0,026–0,166	0,052	–	0,1–0,3	0,1	–
Pietruszka – nac Parsley – haulm	24	0,029–0,713	0,281	58,3	0,1–4,4	1,0	–
Por; Leek	3	0,041–0,181	0,125	–	1,2–2,6	2,0	–
Salata; Lettuce	9	0,003–0,135	0,075	–	0,1–0,5	0,2	–
Seler – liście Celery – leaves	3	0,192–0,283	0,250	66,7	0,9–2,9	1,3	–
Ziemniaki; Potatoes	11	0,001–0,007	0,003	–	0,1–0,2	0,1	–
Jabłka; Apples	9	0,016–0,196	0,043	–	0,1–6,0	0,2	–

uznawanych za naturalne dla gleb Polski. Tylko w jednej próbkce stwierdzono nieco wyższą ($17,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) zawartość arsenu. Badane gleby zawierały nieznaczne ilości selenu. W zdecydowanej większości próbek zawartość selenu nie przekraczała dolnej granicy przedziału określającego zawartość naturalne tego pierwiastka w glebach Polski.

Porównując dane zawarte w tab. 2 można stwierdzić, że zawartość arsenu i selenu w ziarnie pszenicy była około 2-krotnie większa niż w ziarnie jęczmienia i żyta. Stężenie omawianych pierwiastków w słomie zbóż było blisko 10-krotnie większe niż w ziarnie. We wszystkich badanych próbkach słomy oraz w ponad 8% próbek ziarna pszenicy zawartość arsenu przekraczała dopuszczalne normy, które wynoszą: dla ziarna $0,200$ i dla słomy $0,400 \text{ mg As}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. (MP, Dz. Urz. RP nr 22, zał. nr 4 z 1993 r.) Natomiast zawartość selenu zarówno w ziarnie, jak i słomie była zdecydowanie niższa od wartości progowych, które dla tego pierwiastka wynoszą: $20,0 \text{ }\mu\text{g Se}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. ziarna i $30,0 \text{ }\mu\text{g Se}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. słomy [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999].

W kukurydzy, liściach buraków cukrowych i pastewnych oraz w 80% próbek traw stwierdzona zawartość arsenu przekraczała wartości dopuszczalne (tab. 3). Natomiast w roślinach motylkowych, z wyjątkiem jednej próbki lucerny, zawartość omawianego pierwiastka nie przekraczała dopuszczalnych stężeń.

Rośliny pastewne zawierały bardzo zróżnicowane ilości selenu, od $0,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy w liściach buraków cukrowych i pastewnych do $28,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w trawach (tab. 3). Rośliny motylkowe i kukurydza zawierały podobne ilości selenu co trawy.

Zawartość arsenu w większości badanych warzyw mieściła się w zakresie dopuszczalnych stężeń (tab. 4). Nadmierna zawartość tego pierwiastka występowała zazwyczaj w nadziemnych częściach warzyw i dotyczyła zwłaszcza: liści buraków ćwikłowych (100% próbek), liści selera (67% próbek) i naci pietruszki (58% próbek), a także korzeni buraków ćwikłowych (25% próbek) i kapusty białej (11% próbek).

Zakres stężeń selenu w warzywach i jabłkach wynosił od $0,1$ do $23,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ świeżej masy. Najwięcej selenu zawierały części nadziemne warzyw (liście buraków ćwikłowych, selera i pietruszki oraz kapusta biała i pory). Pozostałe badane warzywa oraz jabłka zawierały około 10-krotnie mniej selenu.

Wnioski

1. W badanych próbkach glebowych pobranych z terenów położonych w zasięgu oddziaływania Huty Miedzi „Głogów” zawartość arsenu mieściła się w przedziale stężeń przyjętych jako zawartość naturalna. Natomiast zawartość selenu, w zdecydowanej większości próbek, była znacznie niższa niż dolna granica przedziału określającego zawartość naturalną tego pierwiastka w glebach Polski.
2. W 50% próbek materiału roślinnego zawartość arsenu przekraczała dopuszczalne normy. Nadmierne stężenie tego pierwiastka stwierdzono przede wszystkim w słomie zbóż, wszystkich badanych roślinach pastewnych za wyjątkiem motylkowych oraz w nadziemnych częściach warzyw (nać pietruszki, liście buraków ćwikłowych i selera).

3. Zawartość selenu w badanych produktach roślinnych była zdecydowanie za mała i nie zabezpieczała właściwego zaopatrzenia organizmów zwierzęcych i człowieka w ten niezbędny mikroelement.

Literatura

- DĘBSKI B. 1992. *Wskaźnikowa rola mleka w ocenie hiposelenozy u bydła*. Praca hab. Wyd. SGGW W-wa.
- GISSEL-NIELSEN G., GUPTA U.C., LAMAND M., WESTERMACK T. 1984. *Selenium in soils plants and its importance in livestock and human nutrition*. Adv. Agron. 37: 191–196.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN W-wa: 398 ss.
- KUCHARZEWSKI A. 1999. *Zawartość arsenu i selenu w produktach roślinnych gmin Kotla i Żukowice*, (maszynopis).
- KUMPULAINEN J.T. 1993. *Selenium in foods and diets of selected countries*. J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis. 7: 107–108.

Słowa kluczowe: arsen, selen, produkty roślinne

Streszczenie

Badania przeprowadzono w latach 1996–1998 na terenie gmin Żukowice i Kotla, położonych w północnej części województwa legnickiego, w zasięgu oddziaływania Huty Miedzi „Głogów”. Z pól lub działek pobrano ogółem 125 próbek glebowych oraz 216 próbek roślinnych (zboża, rośliny pastewne, warzywa, owoce).

Całkowitą zawartość arsenu i selenu w glebie i w roślinach oznaczono po mineralizacji mokrej w kwasie nadchlorowym, stosując metodą ASA w wersji płomieniowej, z zastosowaniem techniki wodorkowania.

W badanych próbkach glebowych zawartość arsenu mieściła się w przedziale stężeń przyjętych jako zawartość naturalna. Natomiast zawartość selenu, w zdecydowanej większości próbek, była znacznie niższa od wartości przyjętych jako zawartość naturalna tego pierwiastka w glebach Polski.

W 50% próbek materiału roślinnego zawartość arsenu przekraczała dopuszczalne normy. Nadmierne stężenie tego mikroelementu stwierdzono przede wszystkim w sianie zbóż, wszystkich badanych roślinach pastewnych za wyjątkiem motylkowych oraz w nadziemnych częściach warzyw (nać pietruszki, liście buraków cukrowych i selera). Zawartość selenu w badanych produktach roślinnych jest zdecydowanie za mała i nie zabezpiecza właściwego zaopatrzenia organizmów zwierzęcych i człowieka w ten niezbędny mikroelement.

CONTENTS OF ARSENIC AND SELENIUM IN PLANT PRODUCTS ORIGINATED FROM LEGNICA PROVINCE

*Lech Nowak*¹, *Andrzej Kucharzewski*²

¹ Department of Agricultural Basis for Environment Planning,
Agricultural University, Wrocław

² District Chemical and Agricultural Station, Wrocław

Key words: arsenic, selenium, plant products

Summary

The investigation was carried out in 1996–1998 on the terrain of Żukowice and Kotla communes, located in the northern part of Legnica province, within the area affected by the „Głogów” Copper Smelter. In total of 125 soil samples and 216 plant samples (cereals, forage plants, vegetables, fruits) were taken from the fields and allotments.

The overall contents of arsenic and selenium in soil and plants were determined after wet mineralization in perchloric acid, using the AAS method in its flame version, and applying the hydride technique.

In investigated soil samples the arsenic contents were within the range of its natural content. However, the content of selenium, in majority of samples, was markedly lower than the value accepted as natural for this element in Polish soils. In 50% of plant material samples the content of arsenic exceeded standard allowed values. Excessive concentration of that microelement was found in cereal straw, in all fodder plants except of papilionaceae and in the top ends of vegetables (haulm of parsley, sugar beet and celery leaves). The content of selenium in tested plant products was decidedly too low and did not cover the needs of animal and human organisms body for that necessary microelement.

Dr hab. inż. Lech **Nowak**, prof. AR
Katedra Rolniczych Podstaw Kształtowania Środowiska
Akademia Rolnicza
Plac Grunwaldzki 24
50–363 WROCLAW
e-mail: hd@ozi.ar.wroc.pl