

SABINA ZOMMER-URBAŃSKA, HALINA BOJAROWICZ, IRENA KUCZYŃSKA

ZAWARTOŚĆ FLUORU I OŁOWIU W WYBRANYCH WARZYSWACH  
UPRAWIANYCH W ZASIĘGU EMISJI ZWIĄZKÓW TYCH PIERWIASTKÓW  
PRZEZ HUTĘ SZKŁA GOSPODARCZEGO (HSG) „IRENA”  
W INOWROCŁAWIU

FLUORINE AND LEAD CONTENT IN SELECTED VEGETABLES GROWN  
WITHIN THE RANGE OF EMISSION OF THE COMPOUNDS CONTAINING  
THESE ELEMENTS BY THE GLASS PLANT “IRENA” IN INOWROCŁAW

Z Zakładu Analitiky Farmaceutycznej Studium Farmaceutycznego CMPK w Bydgoszczy

Kierownik: prof. dr hab. S. Zommer-Urbańska

Z Zakładu Melioracji i Użytków Zielonych w Bydgoszczy

Kierownik: prof. dr hab. W. Reguski

*Metodami spektroskopowymi oznaczono zawartość fluoru i ołowiu w niektórych warzywach zebranych 1990 roku z Pracowniczych Ogródków Działkowych (POD) „Transportowiec” odległych ok. 500 m od HSG „Irena” oraz z POD „Irena” położonych w odległości ok. 2600 m od emitorów huty. Otrzymane wyniki badań porównano z wynikami badań z poprzednich ośmiu lat jak i z analogicznymi badaniami roślin zebranych w 1989 roku z POD „Podzamcze” w Szczytnej położonych w bezpośrednim sąsiedztwie Huty Szkła „Sudety”.*

Huty szkła kryształowego emitują do atmosfery znaczne ilości fluoru i ołowiu [1, 5–16]. Źródłem tych toksycznych dla zdrowia ludzi pierwiastków są huty aluminium, żelaza, miedzi, fabryki nawozów sztucznych i powłok antykorozyjnych, środków owadobójczych, cementownie i inne. Ołów emitują do atmosfery w znacznych ilościach także pojazdy mechaniczne zużywające paliwa, w skład których wchodzi czteroetyłek ołowiu [4, 6, 7]. Pracownicze Ogródki Działkowe nieraz są usytuowane w pobliżu zarówno emitorów toksycznych pierwiastków jak i ciągów komunikacyjnych, co powoduje kumulację tych pierwiastków w wodzie, glebie i roślinach [8–16]. Zachodzi potrzeba bieżącej kontroli ww. pierwiastków w warzywach i owocach, gdyż produkty spożywcze pochodzenia roślinnego mają znaczący udział w żywieniu ludności.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura:

1. Spektrofotometr Specol-11, Carl-Zeiss Jena.
2. Spektrofotometr absorpcji atomowej PU 9100X – Philips.
3. pH-metr uniwersalny typ N-517, Mera-Elwro – Polska.
4. Młynek do mielenia produktów roślinnych.
5. Laboratoryjny blok termiczny z programatorem czasu i temperatury.

**Odczynniki:**

Odczynniki do oznaczania fluoru podano w poprzedniej publikacji (9).

1. Roztwór wzorcowy Pb, firmy Merck o stężeniach 5, 10, 20 ppm.
2. Kwas azotowy 65% cz.d.a.,  $d = 1,40$  POCH, Gliwice.
3. Kwas nadchlorowy 60% cz.d.a.,  $d = 1,52-1,55$ , VEB Laborchemie Apolda-NRD.
4. Kwas siarkowy cz.d.a.,  $d = 1,84$ , TZPN-Polchem – roztwory 20%.

Do badań stosowano wodę podwójnie destylowaną.

**MATERIAŁ I METODYKA**

Próbki materiału roślinnego pobrano z POD „Irena”, które są usytuowane w kierunku południowo-wschodnim ok. 2600 m od emitorów huty i z POD „Transportowiec” usytuowanych w kierunku północno-zachodnim ok. 500 m od emitorów fluoru i ołowiu. Wieloletnie badania Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej wskazują, że w Inowrocławiu wiatry wiejące w tych kierunkach stanowią przeciętnie około 15% wiatrów w skali rocznej. Zebrane warzywa, po oczyszczeniu ze stałych zanieczyszczeń, myto pod bieżącą wodą, rozdrabniano, suszono wstępnie do stanu powietrza suchego, a następnie do stałej masy w temperaturze 105°C oraz mielono. Fluor izolowano z próbek materiału roślinnego metodą mikrodyfuzji [2, 5], a następnie oznaczono spektrofotometrycznie metodą alizarynokompleksionową [3, 5]. Krzywa wzorcowa  $A = f(C_F^-)$  w zakresie stężeń 0,0–0,6  $\mu\text{gF}^-/\text{cm}^3$  jest linią prostą.

**OZNACZANIE OŁOWIU METODĄ ASA**

Odważkę 5,00 g zmielonego i wysuszonego materiału roślinnego umieszczano w kolbie Kjeldahla o poj. 100  $\text{cm}^3$ . Dodawano 40  $\text{cm}^3$  mieszaniny kwasów do spalania i 5  $\text{cm}^3$  czterochlorku węgla. (Stosowano następujący skład mieszaniny mineralizującej:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stosunku objętościowym 20:5:1). Zawartość mieszaniny odstawiano do następnego dnia. Następnie próbki mineralizowano wielostopniowo ogrzewając: 1 h w temp. 50°C, 1 h w temp. 100°C, 2 h w temp. 160°C, 3 h w temp. 220°C (do spalania pozostałości i odwodnienia krzemionki). Do ostudzonej pozostałości po spalaniu dodawano 25  $\text{cm}^3$  wody i 1  $\text{cm}^3$  20% kwasu solnego, ogrzewano i przenoszono do kolby miarowej o pojemności 50  $\text{cm}^3$ . Z tak przygotowanego roztworu przeprowadzano oznaczenia ołowiu metodą absorpcji atomowej stosując szczelinę 0,5 nm i długość fali 217,0 nm.

**WYNIKI I ICH OMÓWIENIE**

Z pomiarów średniodobowych i średniorocznych emisji fluorowodoru dokonanych przez Laboratorium Ochrony Środowiska HSG „Irena” w Inowrocławiu w dwóch punktach miasta wynika, że stężenie fluorowodoru w powietrzu atmosferycznym w 1990 roku nie przekracza obowiązujących norm dla obszarów chronionych za wyjątkiem maksymalnego stężenia średniodobowego 0,0159  $\text{mg}/\text{m}^3$  w punkcie położonym w pobliżu huty (norma dla obszarów chronionych – 0,01  $\text{mg}/\text{m}^3$ , a dla specjalnie chronionych – 0,003  $\text{mg}/\text{m}^3$ ). Wyniki oznaczeń zawartości fluoru w wybranych roślinach z POD „Transportowiec” i POD „Irena” (I pas) zebrano w tabeli I.

Analizując zebrane w tabeli I wyniki można stwierdzić, że rośliny uprawiane na terenie POD „Transportowiec” zawierają większe ilości fluoru niż rośliny zebrane z POD „Irena”. Przyjmując normę dopuszczalnej zawartości fluoru wynoszącą 2,5  $\text{mg}/\text{kg}$ , świeżego produktu (ś.p.) niewielkie przekroczenia dotyczą tylko naziem-

Tabela 1. Zawartość fluoru w produktach roślinnych uprawianych na terenie POD „Transportowiec” i POD „Irena” w przeliczeniu na suchą masę (s.m.) i produkt świeży (p.ś.)  
Fluorine content in vegetables grown in the “Transportowiec” and “Irena” gardening plots calculated for dry mass (s.m.)

L.p. Produkt	Zawartość fluoru (mg/kg) n = 3			
	POD „Transportowiec”		POD „Irena”	
	s.m.	p.ś.	s.m.	p.ś.
1. burak-korzeń	8,54–9,25 $\bar{x}$ = 8,85	0,77–0,84 $\bar{x}$ = 0,80	4,89–5,96 $\bar{x}$ = 5,30	0,44–0,54 $\bar{x}$ = 0,48
2. burak-liście	17,79–19,99 $\bar{x}$ = 18,89	1,55–1,75 $\bar{x}$ = 1,65	8,05–9,29 $\bar{x}$ = 8,71	0,70–0,81 $\bar{x}$ = 0,76
3. cebula-korzeń	4,50–4,73 $\bar{x}$ = 4,63	0,55–0,58 $\bar{x}$ = 0,57	3,51–4,26 $\bar{x}$ = 3,85	0,44–0,53 $\bar{x}$ = 0,48
4. majeranek	25,96–27,97 $\bar{x}$ = 26,97	6,60–7,11 $\bar{x}$ = 6,86*	13,44–15,58 $\bar{x}$ = 14,49	3,42–3,97 $\bar{x}$ = 3,69*
5. pietruszka-korzeń	6,19–8,26 $\bar{x}$ = 7,10	0,85–1,14 $\bar{x}$ = 0,98	6,12–7,55 $\bar{x}$ = 6,84	0,85–1,05 $\bar{x}$ = 0,95
6. pietruszka-nać	23,35–25,73 $\bar{x}$ = 24,71	4,53–4,99 $\bar{x}$ = 4,79*	14,61–16,20 $\bar{x}$ = 15,42	2,83–3,14 $\bar{x}$ = 2,99*
7. por	14,39–16,31 $\bar{x}$ = 15,35	1,10–1,24 $\bar{x}$ = 1,17	10,39–12,20 $\bar{x}$ = 11,35	0,79–0,92 $\bar{x}$ = 0,86
8. sałata	17,02–18,39 $\bar{x}$ = 17,75	1,30–1,41 $\bar{x}$ = 1,36	14,33–15,00 $\bar{x}$ = 14,71	1,10–1,15 $\bar{x}$ = 1,13
9. seler-korzeń	8,12–8,79 $\bar{x}$ = 8,46	1,17–1,27 $\bar{x}$ = 1,22	5,78–6,16 $\bar{x}$ = 5,92	0,83–0,88 $\bar{x}$ = 0,85
10. seler-nać	26,69–27,30 $\bar{x}$ = 26,99	4,16–4,26 $\bar{x}$ = 4,21*	8,95–10,27 $\bar{x}$ = 9,60	1,40–1,60 $\bar{x}$ = 1,50

\* – przekroczona norma (2,5 mg/kg p.ś.)

nych części warzyw akumulujących ten pierwiastek (Tabela I). Przyjmuje się, że o istotnym skażeniu roślin wskutek kontaktu z zanieczyszczoną atmosferą można mówić wówczas, gdy zawartość fluoru w roślinach akumulujących fluor przekracza wartość 10 mg/kg.

Analiza porównawcza wyników badań zawartości fluoru w warzywach rosnących w sąsiedztwie HSG „Irena” w latach 1981–83 [13] z wynikami po przeniesieniu POD „Irena” na odległość 2600 m od emitatorów huty wskazuje, jak wielkie znaczenie ma pas ochronny wokół zakładów przemysłowych, jak i modernizacja zakładów.

Z badań własnych wynika, że w latach 1981–83 największe stężenie fluoru w częściach nadziemnych roślin wynosiło od 1000 do 2000 mg/kg suchej masy (s.m.) (nać pietruszki, nać selera, szczypior), w latach 1987–88 od 50 do 100 mg/kg s.m. (sałata, nać pietruszki, koper), w roku 1989 – ok. 50 mg/kg s.m. (nać pietruszki – 59,32, majeranek – 53,47 mg/kg s.m.), a w 1990 roku ok. 20–30 mg/kg s.m. (nać pietruszki – 24,71, majeranek – 26,97 mg/kg s.m.) [8, 9, 15, 16].

Maksymalne zawartości fluoru w warzywach zebranych w 1989 roku z POD „Podczamcze” sąsiadujących z HSG „Sudety” w Szczytnej były następujące: pietruszka nać – 46,10, botwina – 47,70, sałata – 52,07, seler nać – 35, 69 mg/kg s.m. [9].

Tabela II. Zawartość ołowiu w produktach roślinnych uprawianych w 1990 roku na terenie POD „Transportowiec” i POD „Irena” w przeliczeniu na suchą masę (s.m.) i produkt świeży (p.ś.).

Lead content in vegetables grown in the “Transportowiec” – and “Irena” gardening plots calculated for dry mass (s.m.) and fresh mass (p.s.)

L.p. Produkt	Zawartość fluoru (mg/kg) n = 2			
	POD „Transportowiec”		POD „Irena”	
	s.m.	p.ś.	s.m.	p.ś.
1. burak-korzeń	1,7–1,9 $\bar{x}$ = 1,8	0,15–0,17 $\bar{x}$ = 0,16	1,3–1,8 $\bar{x}$ = 1,55	0,12–0,16 $\bar{x}$ = 0,14
2. burak-liście	7,8–8,3 $\bar{x}$ = 8,05	0,68–0,72 $\bar{x}$ = 0,70*	4,5–5,5 $\bar{x}$ = 5,0	0,40–0,48 $\bar{x}$ = 0,44*
3. cebula	1,2–1,3 $\bar{x}$ = 1,25	0,14–0,16 $\bar{x}$ = 0,15	1,5–1,5 $\bar{x}$ = 1,5	0,18–0,18 $\bar{x}$ = 0,18
4. majeranek	21,4–27,1 $\bar{x}$ = 24,25	5,44–6,90 $\bar{x}$ = 6,17*	4,5–5,3 $\bar{x}$ = 4,9	1,15–1,35 $\bar{x}$ = 1,25*
5. pietruszka-korzeń	1,7–1,8 $\bar{x}$ = 1,75	0,23–0,25 $\bar{x}$ = 0,24	2,1–2,3 $\bar{x}$ = 2,2	0,29–0,31 $\bar{x}$ = 0,30
6. pietruszka-nać	7,6–8,3 $\bar{x}$ = 7,95	1,47–1,61 $\bar{x}$ = 1,54*	5,9–6,1 $\bar{x}$ = 6,0	1,14–1,18 $\bar{x}$ = 1,16*
7. por	4,1–4,5 $\bar{x}$ = 4,3	0,31–0,35 $\bar{x}$ = 0,33*	2,9–3,2 $\bar{x}$ = 3,05	0,22–0,24 $\bar{x}$ = 0,23
8. sałata	11,5–11,7 $\bar{x}$ = 11,6	0,88–0,90 $\bar{x}$ = 0,89*	4,6–5,2 $\bar{x}$ = 4,9	0,36–0,40 $\bar{x}$ = 0,38*
9. seler-korzeń	1,2–1,2 $\bar{x}$ = 1,2	0,17–0,17 $\bar{x}$ = 0,17	1,3–1,3 $\bar{x}$ = 1,3	0,19–0,19 = 0,19
10. seler-nać	9,1–11,0 $\bar{x}$ = 10,05	1,42–1,72 $\bar{x}$ = 1,57*	7,4–7,8 $\bar{x}$ = 7,6	1,16–1,22 $\bar{x}$ = 1,19*

\* – przekroczenie normy 0,3 mg/kg świeżej masy

Wyniki badań zawartości ołowiu w roślinnych produktach spożywczych uprawianych w zasięgu emisji związków ołowiu na terenie POD „Transportowiec” i „Irena” w 1990 roku, przedstawia tabela II.

W pobliżu POD „Irena” przebiega ruchliwy szlak komunikacyjny, mogący mieć wpływ na zawartość ołowiu w roślinach. Według danych Laboratorium Ochrony Środowiska HSG „Irena” wielkości emisji ołowiu w 1990 roku, mierzone w dwóch punktach miasta były następujące: maksymalne stężenie średniodobowe 1,16 i 0,92  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  oraz stężenie średnioroczne 0,17 i 0,23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Obowiązujące normy dla sfer chronionych dopuszczają: średniodobowe stężenie ołowiu 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , a dla sfer specjalnie chronionych 0,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  oraz stężenia średnioroczne odpowiednio 0,2 i 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Z porównania powyższych danych wynika, że emisja ołowiu nie zawsze mieści się w dopuszczalnych granicach. Największe przekroczenie normy wynoszące 0,23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dla stężeń średniorocznych oznaczono w punkcie usytuowanym w pobliżu POD „Irena”. Dopuszczalne stężenie ołowiu dla produktów roślinnych nie powinno przekraczać 0,3 mg/kg świeżej masy.

Analizując zebrane w tabeli II wyniki można stwierdzić, że rośliny uprawiane na terenie POD „Transportowiec” zawierają większe ilości ołowiu niż rośliny zebrane z POD „Irena”. Największe ilości ołowiu zawierają następujące naziemne części roślin zebrane z POD „Transportowiec”: majeranek 6,17 mg/kg, nać pietruszki 1,54 mg/kg, sałata 0,89 mg/kg ś.p., a dla POD „Irena” odpowiednio majeranek 1,25 mg/kg, nać pietruszki 1,16 mg/kg, sałata 0,38 mg/kg. Warzywa korzeniowe zebrane z ww. ogrodników działkowych zawierały ołów w ilości poniżej 0,3 mg/kg ś.p. Natomiast zawartość ołowiu w warzywach korzeniowych zebranych z POD „Podzamcze” w Szczytnie znacznie przekraczała tę wartość (np. cebula 7,07 mg/kg, burak 0,90 mg/kg ś.p.) [9].

#### WNIOSKI

1. Huty Szkła Gospodarczego winny posiadać pas ochronny, gdyż wieloletnie nasze badania wskazują, że w pobliżu tych zakładów, gleba, warzywa i owoce są w dużym stopniu skażone zarówno fluorem jak i ołowiem. Dlatego przeniesienie POD „Irena” z odległości 50–350 m na odległość 2600 m od emitorów huty, jak i ograniczenie emisji, spowodowało, że tylko rośliny naziemne mające długotrwały kontakt ze skażoną atmosferą, zawierają więcej fluoru i ołowiu.

2. Niektóre naziemne części roślin zebranych z POD „Podzamcze” w Szczytnie zawierają wyższe ilości fluoru. Natomiast większość roślin z POD „Podzamcze” (zarówno części naziemne jak i podziemne) jest skażona ołowiem, co wskazuje, że gleba jest także skażona ołowiem – ogródki działkowe znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie huty, a także w pobliżu ruchliwego ciągu komunikacyjnego.

S. Zommer-Urbańska, H. Bojarowicz, I. Kuczyńska

#### FLUORINE AND LEAD CONTENT IN SELECTED VEGETABLES GROWN WITHIN THE RANGE OF EMISSION OF THE COMPOUNDS CONTAINING THESE ELEMENTS BY THE GLASS PLANT “IRENA” IN INOWROCLAW

#### Summary

By means of spectroscopy fluorine and lead were determined in selected vegetables gathered in 1990 from Workers' Gardening Plots “Transportowiec” lying about 500 m from the Irena glass plant and similar plots “Irena” situated about 2600 m from the emitters of the plant. The obtained results were compared with those of similar measurements in the preceding 8 years, and with analogous determinations in the vegetables gathered in 1989 from “Podzamcze” gardening plots in Szczytna in immediate vicinity of the glass plant “Sudety”.

The study extended over many years showed that in the vicinity of such plants, the soil, the vegetables and fruit are contaminated with fluorine and lead. Moving of “Irena” gardening plots from 50–350 m from the plant to a distance of 1800 m from it caused that only the parts of the vegetables above soil level contained higher amounts of fluorine and lead. Certain above-soil parts of the plants from the “Podzamcze” gardening plots contained fluorine in amounts exceeding the acceptable level. Most vegetables, both roots and higher parts, were contaminated with lead, indicating that the soil was contaminated with lead also.

## PIŚMIENICTWO

1. *Buliński R., Bloniarz J., Moskwa R.*: Wpływ emisji Huty Szkła „Krosno” na zawartość pierwiastków śladowych w wybranych warzywach i owocach. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1987, 20, 222. – 2. *Klewska Z.*: Application of Microdiffusion Method of Determination of Fluoride in Material of Biological Origin. *Arch. Med. Sąd. i Krym.*, 1973, 12, 279. – 3. *Marczenko Z., Lenarczyk Ł.*: Spektrofotometryczne oznaczanie fluorków za pomocą alizarynokompleksonu. *Chem. Anal.*, 1976, 21, 151. – 4. *Maziarka S., Strusiński A., Wyszyńska H.*: Związki ołowiu w powietrzu atmosferycznym miast polskich. *Roczn. PZH*, 1975, 26, 609. – 5. *Sodawiczny K., Sitko H.*: Determination of Fluoride Content in Plants Near the Tarnobrzeg Sulfur Basin. *Fluoride*, 1978, 11, 163. – 6. *Strusiński A.*: Zanieczyszczenia środowiska ołowiem pochodzącym z gazów spalinowych samochodów. *Roczn. PZH*, 1978, 29, 411. – 7. *Strusiński A., Misiakiewicz Z., Czyż E.*: Zanieczyszczenia środowiska ołowiem wzdłuż szlaków komunikacyjnych. *Roczn. PZH*, 1976, 27, 547. – 8. *Topolewski P., Zommer-Urbańska S.*: Determination of Fluorine Content in Plant Material by Using a New Spectrophotometric Method Based on the Rutin-Zr (IV) Complex, *Fluoride*, 1988, 26, 69. – 9. *Zommer-Urbańska S., Bojarowicz H., Kukliński M.*: Wpływ emisji Huty Szkła „Sudety” w Szczytnej na zawartość ołowiu i fluoru w wybranych warzywach i owocach zebranych w 1989 roku. *Roczn. PZH*, 1991, 42, 127. – 10. *Zommer-Urbańska S., Kukliński M.*: Badanie zawartości ołowiu w glebie w zasięgu emisji związków ołowiu przez Hutę Szkła „Irena” w Inowrocławiu. *Roczn. PZH*, 1987, 38, 37.

11. *Zommer-Urbańska S., Kukliński M.*: Badanie zawartości ołowiu w glebie w zasięgu emisji związków ołowiu przez Hutę Szkła „Irena” w Inowrocławiu. *Roczn. PZH*, 1987, 38, 37. – 12. *Zommer-Urbańska S., Kukliński M.*: Zawartość ołowiu w wybranych warzywach i owocach uprawianych w zasięgu emisji związków ołowiu przez Hutę Szkła „Irena” w Inowrocławiu. *Roczn. PZH*, 1985, 36, 228. – 13. *Zommer-Urbańska S., Kukliński M., Topolewski P.*: Investigation of lead content in soils, vegetables and fruits cultivated close to the lead emitting “Irena” Glassworks at Inowrocław during the years 1982–1983 and 1987. *Chemistry for the protection on the environment*. 1992, 331. – 14. *Zommer-Urbańska S., Topolewski P.*: Zawartość fluoru w warzywach i owocach uprawianych w zasięgu emisji związków zawierających ten pierwiastek przez Hutę Szkła „Irena” w Inowrocławiu. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1984, 17, 153. – 15. *Zommer-Urbańska S., Topolewski P., Kuczyńska K., Wojciech P.*: Badanie zawartości fluoru i ołowiu w wybranych warzywach i owocach uprawianych w zasięgu emisji tych pierwiastków przez Hutę Szkła Gospodarczego (HSG) „Irena” w Inowrocławiu. *Roczn. PZH*, 1989, 40, 208. – 16. *Zommer-Urbańska S., Topolewski P., Wojciech P., Bojarowicz H.*: Wpływ emisji Huty Szkła Gospodarczego (HSG) „Irena” w Inowrocławiu na zawartość fluoru i ołowiu w wybranych warzywach i owocach zebranych w 1988 roku. *Roczn. PZH*, 1991, 42, 25.

Dn. 1994.02.20

85-626 Bydgoszcz, ul. Dębowa 3