

Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko

Karol Węglarzy

*Instytut Zootechniki - PIB,
Zakład Doświadczalny Grodziec Śląski, Sp. z o.o., 43-386 Świętoszówka*

Fakt, że działalność gospodarcza człowieka prowadzi do zanieczyszczenia środowiska naturalnego, jest powszechnie znany, a główne źródła i skutki tych zanieczyszczeń stały się, zwłaszcza w ostatnim ćwierćwieczu, obiektem intensywnych badań. Jednak, pomimo przeznaczenia na ten cel znacznych sił i środków, wiele problemów wciąż jeszcze jest dalekich od ostatecznego rozwiązania.

Substancje szkodliwe obecne w środowisku to pozostałości pestycydów i związki metali ciężkich, zwłaszcza ołowiu, cynku i kadmu, a także miedzi, arsenu i chromu. O ile zanieczyszczeniu powodowanemu przez związki organiczne w wyniku zabiegów agrotechnicznych stosunkowo łatwo zapobiec przez ograniczenie ich stosowania, to zmniejszenie emisji związków metali ciężkich jest trudniejsze do osiągnięcia. Głównymi ich źródłami są bowiem przemysł hutniczy, energetyczny i wydobywczy oraz transport.

Szczególnie poważne jest skażenie gleby metalami ciężkimi na skutek występowania zjawiska ich migracji i kumulacji, także w roślinach pastewnych trwałych użytków rolnych położonych wzdłuż ciągów komunikacyjnych, które nasila się w miarę wzrostu ilości pojazdów spalinyowych. Dotyczy to znacznych obszarów gruntów użytkowanych rolniczo jako trwałe użytki zielone i grunty orne, na których uprawia się rośliny pastewne dla bydła – głównie dla krów mlecznych. Zawarte w glebie metale ciężkie są pobierane przez rośliny, a za ich pośrednictwem przez zwierzęta, przedostając się w związku z tym do produktów spożywczych dla ludzi. Nie można też pominąć niebezpieczeństwa skażenia roślin spożywanych bezpośrednio przez ludzi,

tym bardziej, że niektóre z nich mają zdolność kumulowania metali ciężkich. Dotyczy to głównie upraw ogrodniczych. Zagadnienia te są intensywnie badane także ze względów gospodarczych. Prowadzone badania mogą przyczynić się do ograniczenia eksportu żywności z krajów o dużym zanieczyszczeniu gleby i wody (Adriano, 2001). Metale te, kumulując się w organizmach zwierząt, sprawiają, że poszczególne części tusz zwierząt nie nadają się do bezpośredniej konsumpcji ani do przerobu, a nawet do produkcji pokarmu dla zwierząt domowych, psów i kotów. Ponadto, mogą one przechodzić także do mleka i jego przetworów, a więc do produktów spożywczych.

Zawartość metali ciężkich w glebie zależy od jej składu chemicznego, a w pierwszym rzędzie, co jest oczywiste, od ilości zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery przez przemysł i transport.

Do środowiska wydalone są różne związki metali o różnym stopniu rozpuszczalności, a więc i fitotoksyczności. Tak np., ołów pochodzący z przemysłu metalurgicznego występuje głównie jako siarczan, siarczek lub tlenek (Sobanska i in., 1999), przy czym tlenek pod działaniem warunków atmosferycznych może przechodzić w węglan. Związek chemiczny, w jakim metal odkładany jest w glebie, ma znaczenie ze względu na jego rozpuszczalność, a w efekcie biodostępność. Związki łatwo rozpuszczalne w wodzie mogą przenikać w głębsze warstwy gleby, skutkiem czego ich zawartość w warstwach powierzchniowych spada, zanieczyszczeniu ulegają jednak wody gruntowe. Jak wykazały badania Bataillarda i in. (2003), w przypadku ołowiu i kadmu trudno rozpuszczalne w wodzie

są siarczki, natomiast łatwiej rozpuszczalne tlenki i siarczany. Rozpuszczalność związków metali można zmniejszyć stosując nawożenie węglanem wapnia (Zwonitzer i in., 2003) lub związkami fosforu (Hettiarachchi i Pierzynski, 2002). Uważa się, że biodostępność metali ciężkich jest większa w przypadku gleb kwaśnych niż zasadowych (Bolan i in., 2003).

Zakwaszenie gleby, np. w wyniku opadów kwaśnych deszczów i stosowania nawozów azotowych, sprzyja powstawaniu składników fitotoksycznych, ponieważ metale ciężkie: ołów, kadm, a także nikiel i rtęć występują wtedy w formie rozpuszczalnej, a więc łatwiej dostępnej dla roślin. Tak np., występujący zazwyczaj w glebach w znacznej ilości wodorotlenek glinu ulega rozkładowi z wydzieleniem wolnych jonów glinu łatwo przyswajanych przez rośliny i mających toksyczne działanie (Bieda, 1995). Z drugiej strony, związki glinu (tak samo jak żelaza) są stosunkowo łatwo wypłukiwane z wyższych warstw gleby i akumulowane w przeważającej ilości na głębokości 70-150 cm. W przeciwieństwie do glinu ołów, pochodzący głównie z opadów atmosferycznych, odkłada się w jej powierzchniowych warstwach.

Metale ciężkie kumulowane w górnych warstwach gleby mają duże powinowactwo chemiczne do zawartych w tej warstwie w znacznych ilościach substancji organicznych (Hernandez i in., 2003). W konsekwencji rozkład materii organicznej ulega spowolnieniu, co obniża jej przyswajalność.

Według Staniszewskiego i Pastusiaka (1995), ważnym czynnikiem są właściwości gleby: „Gleby o sprawnej strukturze, optymalnym odczynie i uwodnieniu, optymalnej zawartości próchnicy w dużej mierze neutralizują szkodliwość emitowanych zanieczyszczeń. Toteż utrzymanie tych gleb w sprawności agrotechnicznej jest konieczne”. Biodostępność metali dla roślin zależy nie tylko od ilości tych metali w glebie oraz warunków środowiska, ale także od gatunku roślin, a nawet ich odmiany (Eurola i in., 2003). Oliveira i in. (1989), badając kilkadziesiąt gatunków i odmian roślin pastewnych (głównie traw), stwierdzili ich różną wybiórczość w pobieraniu z gleby metali ciężkich. Znajomość tych różnic może mieć znaczenie praktyczne, bowiem umożliwia planowanie najkorzystniejszych zestawów - składów botanicznych, np. traw pastwi-

skowych. Rozpatruje się również możliwość detoksykacji wierzchnich warstw gleby na drodze uprawy i usuwania roślin odznaczających się wysoką zdolnością kumulacji metali. Tak na przykład według Hammera i Kellera (2003), roślina z rodzaju *Thlaspi* (tobołki) może pobrać rocznie z hektara w przypadku gleb o wysokiej zawartości wapnia 130 g kadmu i 3,7 kg cynku, natomiast z gleb kwaśnych 540 g kadmu i aż 20 kg cynku. Metoda ta jednak może mieć tylko ograniczone znaczenie, ponieważ po pierwsze, większość roślin odkłada metale głównie w częściach podziemnych, co utrudnia ich zbiór (Panich-Pat i in., 2004, stwierdzili np., że pałka wąskolistna rosnąca na glebie zawierającej ołów w ilości 266,7 mg/kg odłożyła 7492,6 mg tego pierwiastka w korzeniach, a jedynie 167 mg w liściach), po drugie zaś, wyłania się problem zagospodarowania tych bogatych w toksyczne metale roślin.

Różnice w kumulacji metali ciężkich przez różne gatunki roślin mają szczególne znaczenie w przypadku warzyw spożywanych przez ludzi. Jak wskazały badania przeprowadzone w Instytucie Botaniki PAN w Krakowie (Bieda, 1995), najwięcej metali zawierały sałata oraz naziemne części selera i pietruszki. Sałata wyjątkowo silnie kumulowała w liściach kadm, ołów i miedź. Stosunkowo mało skażoną rośliną była kapusta, która kumulowała jedynie niewielkie ilości kadmu, cynku i ołowiu.

Nadmiar metali, zwłaszcza ołowiu i kadmu, może powodować objawy fitotoksyczne, takie jak zahamowanie wzrostu, ograniczenie fotosyntezy, zmiany aktywności niektórych enzymów itp. (Desplanque i in., 1999). Metale ciężkie, jak również niektóre działania wywołujące w roślinach biochemiczny i fizjologiczny stres, powodują powstawanie nadtlenku wodoru (H_2O_2) - związku niebezpiecznego dla prawidłowego działania komórek. Jest on rozkładany przez enzymy z grupy peroksydaz, których wzrastająca aktywność może być sygnałem zatrucia roślin (Tarvainen i in., 1991).

Problem zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi był i nadal jest aktualny w Polsce, zwłaszcza w jej południowych regionach. Na 756 próbek roślin pobranych przez Gzyl (1990) w pobliżu miast na Górnym Śląsku jedynie 170 odpowiadało standardom zawartości ołowiu i tylko 17 kadmu. Bardziej oddalone tereny rolnicze również mogą być skażone, m.in.

przez nawozy i emisję spalin.

Najczęściej występujące i najbardziej niebezpieczne ze zdrowotnego punktu widzenia metale ciężkie to: ołów, kadm, miedź, rtęć i cynk.

Ołów

Ołów i wszystkie jego związki chemiczne, zwłaszcza organiczne, są silnymi truciznami. Występuje w związkach chemicznych w formie dwu- i czterowartościowej. Związki dwuwartościowego ołowiu wykazują znaczną trwałość, zarówno w stanie stałym, jak i w roztworach, w przeciwieństwie do związków ołowiu czterowartościowego, które są bardzo silnymi utleniaczami.

Do związków organicznych ołowiu zaliczany jest jego czteroetylen o sumarycznym wzorze $(C_2H_5)_4Pb$, który jako środek przeciwstukowy dodawany był do niedawna do benzyny spalanej w silnikach pojazdów. Był on w postaci tlenkowej wydalany na pobocza dróg komunikacyjnych, powodując skażenie terenów przyległych.

Naturalnymi źródłami zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego ołowiem są głównie pyły i gazy pochodzące z wybuchów wulkanów i pożarów lasów (te ostatnie raczej uruchamiają ołów już obecny w środowisku). Według Steigera (1984), źródła te dostarczają do gleby 1800 t tego metalu rocznie. Działalność człowieka natomiast - kopalnie, huty, motoryzacja, przemysł, a także rolnictwo (głównie nawozy fosforowe i pestycydy) - to około 440 tys. ton w ciągu roku. Zawartość różnych izotopów ołowiu w glebie może być praktycznym wskaźnikiem umożliwiającym określenie, jaka ilość tego pierwiastka pochodzi ze źródeł naturalnych, a jaka została wprowadzona na skutek działalności człowieka (Teutsch i in., 2001). Związki ołowiu są emitowane do atmosfery, dlatego na zanieczyszczenie narażone są głównie części nadziemne roślin. Z gleby ołów pobierany jest w mniejszych ilościach, ponieważ istnieje korzeniowa bariera ograniczająca przyswajalność jego związków.

Na skażenie ołowiem szczególnie narażone są części nadziemne roślin rosnących wzdłuż dróg. Według Grüna i in. (1985), w zielonce (niemytej) liści buraka w odległości do 5 m od drogi znaleziono 25 - 33, w odległości do 50 m 11 - 28, a powyżej 100 m 8 - 17 mg ołowiu w 1 kg suchej masy. Ci sami autorzy, porównując

zawartość ołowiu w roślinach z terenów nieskażonych i skażonych ołowiem stwierdzili, że ilości te wynosiły odpowiednio dla traw łąkowych 1,8 i 136, a dla śruty zbożowej 0,64 i 17 mg Pb w 1 kg suchej masy.

Fitotoksyczna zawartość ołowiu wynosi 15 - 60 mg Pb w 1 kg suchej masy, a zatrucie roślin ołowiem może nastąpić, gdy jego zawartość w glebie przekracza 100 mg w 1 kg. Jedną z przyczyn osłabienia rośliny pod wpływem ołowiu (a także kadmu) jest obniżenie biosyntezy chlorofilu (Baycu i in., 2003).

Pomimo wprowadzenia benzyny bezołowiowej, rośliny rosnące wzdłuż ruchliwych dróg, również w Polsce, wykazują znaczne zawartości ołowiu, mogące przekraczać dopuszczalne normy (Klocek i in., 2003).

W okolicach Olkusza, gdzie znajdują się rudy ołowiu, kadmu i cynku, zawartość tych pierwiastków w powierzchniowej warstwie gleby w roku 1987 była znacznie wyższa niż w latach 1976 i 1981. Siano łąkowe z tych terenów, ze względu na dużą zawartość ołowiu (6 - 51 ppm), nie nadaje się do żywienia zwierząt. Stwierdzono również wyższą zawartość ołowiu (7,4 mg/kg) w sierści bydła pochodzącego z rejonu Katowic i Olkusza niż z rejonów rolniczych w okolicach Białegostoku (0,97 mg/kg).

Można, przynajmniej częściowo, przeciwdziałać odkładaniu ołowiu (a także omówionych niżej kadmu i miedzi) w organizmie zwierząt, stosując preparaty ochronne jako dodatek do pasz.

Objawami zatrucia ołowiem są: brak apetytu, zahamowanie tempa wzrostu młodych zwierząt, uszkodzenia nerek, anemia, encefalopatia oraz zakłócenia w zachowaniu, będące wynikiem zaburzeń systemu nerwowego. W skrajnych przypadkach zatrucie systemu nerwowego może prowadzić do upadków zwierząt. Lemos i in. (2004) stwierdzili śmierć 37 spośród 120 krów pasących się w pobliżu zakładu recyklingu akumulatorów samochodowych, w którym nastąpiła awaria filtrów. Fabryka akumulatorów była też przyczyną upadków krów stwierdzonych przez Ozmena i Mora (2004). Objawami klinicznymi były: utrata wzroku, trudności z oddychaniem, przyspieszona praca serca i drżączka. Po sekcji stwierdzono nekrozę i otłuszczenie wątroby. Zawarty w paszy ołów odkłada się głównie w szkieletcie, zwłaszcza w żebrach, oraz w wątrobie, nerkach i sierści.

Źródłem ołowiu dla zwierząt może być nie tylko sama zielonka, ale również pobierana wraz z nią gleba (zabrudzona trawą, kiszonki, całe rośliny z korzeniami). Według Thorntona (1986), w Nowej Zelandii krowy zjadały przeciętnie rocznie około 500 kg ziemi.

Trzeba jednak zaznaczyć, że ołów, toksyczny w większych dawkach, w mniejszych ilościach jest niezbędny dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Brak ołowiu lub jego zbyt niska zawartość w dawce (< 45 ppm) prowadzi do zahamowania wzrostu młodych zwierząt i anemii.

Kadm

Głównym źródłem zanieczyszczenia atmosfery, gleby i wód powierzchniowych kadmem są: przemysł hutniczy, głównie huty cynku, przemysł chemiczny, a także fabryki baterii i akumulatorów. Stosowanie w tych przemysłach odpowiednich technologii może znacznie ograniczyć emisję tego pierwiastka.

Stopień zatrucia środowiska zależy w znacznej mierze od rodzaju używanych w przemyśle materiałów. Poważnym źródłem skażenia kadmem na terenie byłej NRD były pyły z elektrowni opalanych węglem brunatnym.

Lokalne zanieczyszczenie środowiska może być również spowodowane nawozami naturalnymi: odchodami zwierzęcymi i ściekami komunalnymi. Pośrednim źródłem kadmu mogą tu być m.in. fosforany stosowane jako dodatek mineralny do pasz.

Zawartość kadmu w glebach może wahać się w bardzo szerokich granicach: od 1- 2 mg/kg, co jest wartością normalną, do 800 mg/kg w przypadku gleb silnie zanieczyszczonych. Normalna zawartość tego pierwiastka w liściach roślin wynosi 0,1 - 1 mg/kg, podczas gdy zwierzęta gospodarskie tolerują poziom do 0,5 mg/kg. Bezpośrednio przenosić się na jego zawartość w roślinach. W glebach zasobnych w próchnicę około 75% tego pierwiastka występuje pod postacią kompleksów ze związkami organicznymi (Sauce i in., 2000), których przyswajalność nie jest znana. Badania Weggler i in. (2004) wskazują, że wzrost stężenia chlorków w glebie zwiększa pobieranie kadmu przez rośliny.

Na skażenie kadmem najbardziej narażone są owce, bydło i dzikie zwierzęta, ponieważ dla tych zwierząt głównymi paszami są wegetatywne części roślin (trawa, siano, kiszonki itp.). Drób i trzoda chlewna żywione są głównie ziarnem zbóż, w którym kadmu jest w zasadzie niewiele. Według Nogawy i Kido (1996), biokumulacja kadmu w pszenicy i ryżu może mieć w niektórych okolicach ujemny wpływ na zdrowie zwierząt i ludzi, a także utrudniać eksport zbóż z tych rejonów. Według Euroli i in. (2003), ze względu na odkładanie się w organizmie, kadm zawarty w ziarnie zbóż może być czynnikiem ryzyka dla ludzi i zwierząt.

Biodostępny, obecny w środowisku (gleba, woda, powietrze) kadm jest łatwo wchłaniany, przy czym dotyczy to tak roślin, jak też zwierząt i ludzi. Rośliny, pomimo że nie jest im niezbędny do rozwoju, pobierają go zarówno przez korzenie, jak i liście. Wchłonięty przez zwierzę (przez przewód pokarmowy i częściowo system oddechowy) tworzy kompleksy z białkami, z którymi jest łatwo transportowany i deponowany, głównie w nerkach i wątrobie. W przypadkach ostrych zatruc kadmem narządem najbardziej zaatakowanym jest wątroba, a w przewlekłych - nerki. Kadm wywiera również negatywny wpływ na kości, głównie przez zaburzenie homeostazy wapnia i fosforu, których zwiększone wydalanie z organizmu jest rezultatem uszkodzenia nerek. Następstwem przewlekłego narażenia na ten metal może być uszkodzenie receptorów lub włókienek węchowych, prowadzące do zaniku węchu.

Pierwiastek ten ma również działanie kancerogenne. Wdychany powoduje raka płuc, a spożywany z pokarmem guzy prostaty, jąder oraz nowotwory układu krwiotwórczego.

Okres biologicznego półtrwania kadmu w organizmie człowieka jest bardzo długi, wynosi bowiem około 30 lat. Bariera łożyska jest szczelna i nowo narodzone dzieci są wolne od kadmu, ale z biegiem lat, na skutek słabego wydalania, następuje kumulacja tego pierwiastka. Jego zawartość w nerkach przeciętnego 50-letniego Europejczyka wynosi 15-50 mg/kg.

Kadm wpływa na gospodarkę żelazem, obniżając jego wchłanianie z przewodu pokarmowego, co z kolei jest jedną z przyczyn powstawania wywoływanej przez kadm anemii. Z drugiej strony, negatywne działanie kadmu

można częściowo osłabić, zwiększając zawartość żelaza w dawkach pokarmowych.

Miedź

Związki miedzi jednowartościowej są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, ale łatwo ulegają utlenieniu i rozkładowi, przechodząc w rozpuszczalne w wodzie związki, głównie $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tlenki miedzi są związkami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie.

Miedź jest trudniej uwalniana z gleby niż ołów i kadm. Jest to związane z odczynem gleby: im niższe jest jej pH, tym słabsze wiązanie miedzi (Sukreeyapongse i in., 2002). Według Probst i in. (2003), dostępność miedzi lokuje się pomiędzy kadmem a ołowiem. Autorzy ci szacują łatwość uwalniania metali ciężkich z gleby w malejącym porządku: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$. Ilość miedzi w glebie wzrasta wskutek zastosowania chemikaliów i nawozów (nawet naturalnych).

Wchłonięta przez roślinę w nadmiarze miedź wpływa, podobnie jak ołów i kadm, na obniżenie biosyntezy chlorofilu. Jest ona jednak niezbędna do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Wchodzi w skład enzymów i białek biorących udział w procesach generatywnych roślin, fotosyntezie, oddychaniu, a także w przemianach związków azotowych. Gromadzi się głównie w korzeniach, ale w warunkach silnego zanieczyszczenia środowiska następuje wzrost jej zawartości w częściach naziemnych, również w ziarnie (Buczowski i in., 2002). Metabolizm miedzi w organizmie jest ściśle związany z ilością dostępnego molibdenu. U przeżuwaczy, przy niskiej zawartości molibdenu w paszy, już stosunkowo niewielkie dawki miedzi mogą mieć działanie toksyczne. Wysoka zawartość molibdenu, przeciwnie, może wywołać objawy niedoboru miedzi.

Brak miedzi w organizmie utrudnia absorpcję żelaza i wykorzystanie go do syntezy hemoglobiny. Miedź jest również składnikiem wielu enzymów, np. oksydazy cytochromowej, biorącej udział w procesach fosforylacji. Jest również niezbędna dla prawidłowej pigmentacji sierści i wełny.

U ludzi i zwierząt przyjęcie dużej dawki miedzi powoduje zaburzenia w przewodzie pokarmowym. Zbyt duże dawki soli miedzi mogą

powodować hemolizę oraz uszkodzenia wątroby i nerek. Objawy te ustępują po usunięciu miedzi z organizmu. Szkodliwy wpływ mogą powodować również wdychane pary miedzi, jednak pomimo że metal ten często jest stosowany w przemyśle, chroniczne zatrucia są niezmiernie rzadkie.

W żywieniu zwierząt miedź jest jednak uważana za „kumulującą się truciznę” i zaleca się ostrożność w jej stosowaniu w paszy. O ile świni i bydło są odporne na jej duże dawki, u owiec zdarzają się chroniczne zatrucia; dotyczy to jednak głównie owiec chowanych w owczarniach i żywionych koncentratami, a nie wypasanych na pastwiskach. W Polsce w latach 1970-1980 produkcja lizawek solnych z miedzią spowodowała przypadki zatruc, choć z uwagi na dużą tolerancję na miedź występowanie objawów jej toksycznego działania ograniczało się praktycznie tylko do obszarów silnie zanieczyszczonych.

Objawy niedoboru miedzi (zaburzenia układu krążenia, anemia, upośledzenie wzroku, zakłócenia funkcji układu rozrodczego) są znacznie częściej spotykane niż objawy jej nadmiaru (Buczowski i in., 2002).

Cynk

Cynk występuje najczęściej w formie związanej, jako tlenek cynkowy, siarczan lub siarczki cynkowy. W wodzie bardzo dobrze rozpuszcza się chlorek cynkowy. Cynk występujący w związkach organicznych jest łatwo przyswajany przez rośliny. Dotyczy to zarówno związków pochodzących z gleb kwaśnych, jak i zasadowych.

Zatrucia zwierząt gospodarskich cynkiem są rzadkie. Mogą one być skutkiem bardzo silnie zanieczyszczonego środowiska, skażenia roślin spryskanych preparatami cynku lub przechowywania produktów żywnościowych w pojemnikach z blachy ocynkowanej. W środowisku podniesiona zawartość cynku występuje głównie w bezpośredniej bliskości zakładów przemysłowych przerabiających ten metal, który wydalany jest do atmosfery pod postacią drobnych cząstek tlenku cynku. Wysoka zawartość cynku w dawce nie jest jednak w zasadzie niebezpieczna, ponieważ jest on łatwo wydalany z organizmu, głównie z kałem. Istnieje współzawodnictwo we

wchłanianiu pomiędzy cynkiem i żelazem. Wy-soka zawartość tego pierwszego w paszy może obniżać absorpcję żelaza nawet o 34% (El Shobaki i Srour, 1989).

Cynk, podobnie jak omówiony wcześniej kadm, towarzyszy zazwyczaj w zanieczyszczonych glebach ołowiu (Zwonitzer i in., 2003). Przy wysokiej zawartości cynku w glebie, zwłaszcza jeśli występuje on pod postacią wodorotlenku lub węglanu, można go unieczynnić przez precipitację związkami alkalicznymi.

Istnieją znaczne różnice w przyswajalności cynku przez różne gatunki roślin, skutkiem czego jego zawartość w zielonce nie może być wskaźnikiem jego zawartości w glebie. Mattina i in. (2003) stwierdzili, że zawartość cynku w liściach dyni wynosiła 369,1 mg/kg, a w zielonce łubinu tylko 51,1 mg/kg, podczas gdy gleby, na których rosły te rośliny, zawierały odpowiednio 113,4 i 127,5 mg cynku w 1 kg.

Cynk jest aktywatorem licznych enzymów. Może być wypierany przez kadm, np. z fosfatazy alkalicznej, dehydrogenazy węglanowej i karboksylazy, co prowadzi do ich inaktywacji.

Przy omawianiu działania fizjologicz-

nego tego pierwiastka trzeba stwierdzić, że obecnie o wiele bardziej niebezpieczne są jego niedobory niż nadmiar. Główną przyczyną niedoborów cynku jest jego niska zawartość w pożywieniu. Szacuje się, że w większości, nawet zamożnych krajów dzienne spożycie cynku wynosi mniej niż 10 mg, podczas gdy zapotrzebowanie człowieka dorosłego wynosi 12-20 mg.

Cynk jest niezbędny do syntezy kwasów nukleinowych, odgrywa ważną rolę w procesach podziału i wzrostu komórek oraz syntezie insuliny. Ma także wpływ na produkcję i działanie hormonów wzrostu i hormonów płciowych. Przy silnym niedoborze tego pierwiastka następuje utrata masy ciała, brak apetytu, który w krańcowych przypadkach może prowadzić do anoreksji, apatii, braku koncentracji, depresji, braku odporności na infekcje oraz szeregu innych dolegliwości.

Szkodliwość omówionych metali ciężkich znacznie się różni. O ile ołów i kadm są uznawane za metale toksyczne, to cynk i miedź są mikropierwiastkami, które są szkodliwe tylko w nadmiarze, natomiast w mniejszych ilościach są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmu.

Literatura

- Adriano D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd ed., Springer, New York, p. 866.
- Bataillard P., Chamber P., Picot C. (2003). Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. *Europ. J. Soil Sci.*, 54: 365-376.
- Bayçu G., Caner H., Gönencgil B., Eruz E. (2003). Roadside pollution of cadmium and lead in Istanbul City (Turkey) and their effect on *Picea abies*. *Biologia*, Bratislava, 58: 109-114.
- Bieda W. (1995). Magnez i wapń antagonistami metali ciężkich w glebie i łańcuchu żywnościowym. Mat. I międz. konf.: Obieg pierwiastków w przyrodzie - bioakumulacja - toksyczność - przeciwdziałanie - integracja europejska. Warszawa, wrzesień 1995, ss. 138-141.
- Bolan N.S., Adriano D.C., Mani P.A., Duraisamy A. (2003). Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil*, 251: 187-198.
- Buczowski R., Kondzielski I., Szymański T. (2000). Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Wyd. Uniw. M. Kopernika, Toruń, 110 ss.
- Desplanque C., Rolland C., Schweingruber F.H. (1999). Influence of species and abiotic factors on extreme tree ring modulation: *Picea abies* and *Abies alba* in Tarentaise and Maurienne (French Alps). *Trees, Structures and Function*, 13: 218-227.
- El Shobaki F.A., Srour M.G. (1989). The influence of ascorbic acid and lactose on the interaction of iron with each of cobalt and zinc during intestinal absorption. *Z. für Ernährungswiss.*, 28: 310-315.
- Eurola M., Hietaniemi V., Konturi M., Tuuri H., Pihlava J.M., Saastamoinen M., Rantanen O., Kangas A., Niskanen M. (2003). Cadmium contents of oats (*Avena sativa* L.) in official variety, organic cultivation, and nitrogen fertilization trials during 1997-1999. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 2608-2614.
- Grün M., Kronemann H., Podlesak W., Machelett B. (1985). Blei in der Umwelt Pflanze. W: Mengen und

- Spurenelemente. Wyd.: Anke M., Groppe B., Gürtler H., Grün M., Lombeck I., Schneider H.-J., Friedrich-Schiller-Universität Jena, Leipzig, pp. 201-215.
- Gzyl J. (1990). Lead and cadmium contamination of soil and vegetables in the Upper Silesia region of Poland. *Sci. Total Environ.*, 96: 199-209.
- Hammer D., Keller C. (2003). Phytoextraction of Cd and Zn with *Thlaspi caerulescens* in field trials. *Soil Use and Management*, 19: 144-149.
- He Q.B., Sing. B.R. (1994). Crop uptake of cadmium from phosphorus fertilizers: I. Yield and cadmium content. *Water, Air, Soil Pollut.*, 74: 251-265.
- Hernandez L., Probst A., Proust J.L., Ulrich E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Sci. Total Environ.*, 312: 195-219.
- Hettiarachchi G.M., Pierzynski G.M. (2002). *In situ* stabilization of soil lead, cadmium and zinc using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.*, 31: 564-572.
- Klocek B., Osek M., Milczarek A. (2003). The contamination by cadmium and lead of feeds produced near the fast roads. *Ann. Anim. Sci., Suppl.*, 2: 273-276.
- Lemos R.A., Driemeier D., Guimaraes E.B., Dutra I.S., Mori A.E., Barros C.S. (2004). Lead poisoning in cattle grazing pasture contaminated by industrial waste. *Vet. Hum. Toxicol.*, 46, 6: 326-328.
- Mattina M.J.I., Lannucci-Berger W., Musante C., White J.C. (2003). Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. *Environ. Pollut.*, 124: 375-378.
- Michna G. (1978). Badania nad wartością pokarmową runi pastwiska nawożonego wysokimi dawkami azotu. *IZ, Kraków, Rozpr. Hab.*, 120 ss.
- Nogawa K., Kido M. (1996). Itai-itai disease and health effects of cadmium. In: *Toxicology of Metals*. Wyd. Chang L.W., CRC Lewis Publishers NY, pp. 353-370.
- Oliveira J.N.B., Peeters A., Sapek A., Sapek B., Lambert J. (1989). Relative absorption of trace elements and heavy metals by the herbage from Acores. 6th International Trace Element Symposium, vol. 2. Wyd.: Anke M., Baumann W., Bräunlich H., Brückens Chr., Groppe B., Grün M., Wissenschaftsbereich Tierernährungschemie Karl-Marx-Universität Leipzig, Budapest, pp. 395-402.
- Ozmen O., Mor F. (2004). Acute lead intoxication in cattle housed in a battery factory. *Vet. Hum. Toxicol.*, 46, 5: 255-256.
- Panich-Pat T., Pokethitiyook P., Kruatrachne M., Upatham E.S., Srinives P., Lanza G.R. (2004). Removal of lead from contaminated soils by *Typha angustifolia*. *Water, Air and Soil Pollution*, 155: 159-171.
- Probst A., Hernandez L., Probst J.L. (2003). Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *J. Phys. IV, France*, 107: 1103-1106.
- Sauve S., Norwell W.A., Mc Bride M., Hendershot W. (2000). Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 291-296.
- Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Guillermo R., Bernard C., Lauregus J. (1999). Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1334-1339.
- Staniszewski S., Pastusiak A. (1995). Badania wpływu wysypiska odpadów komunalnych w Opolu na zawartość metali ciężkich w glebach z rejonu przyległego. *Mat. I międz. konf.: Obieg pierwiastków w przyrodzie - bioakumulacja - toksyczność - przeciwdziałanie - integracja europejska*. Warszawa, wrzesień 1995, ss. 105-107.
- Steiger K. (1984). Blei in Boden. W: *Mengen und Spurenelemente*. Wyd.: Anke M., Groppe B., Gürtler H., Grün M., Lombeck I., Schneider H.-J., Friedrich-Schiller-Universität Jena, pp. 175-192.
- Sukreeyapongse O., Holm P.E., Strobel B.W., Panichsakpatana S., Magid J., Hansen H.C.B. (2002). pH dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 31: 1901-1909.
- Tarvainen O., Ahonen-Jonnart W., Markolla A.M., Vare H. (1991). The influence of Al, Cu and Ni on peroxides activity in seedlings of *Pinus silvestris* and mycelia of *Svillus variegates*. W: *Biochemical, molecular, and physiological aspects of plant peroxides*. Wyd.: Lobarzewski J., Grepin H., Penel C., Gaspar T.H. University of Geneva, pp. 443-445.
- Teutsch N., Erel Y., Halicz L., Banin A. (2001). Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65: 2853-2864.
- Thornton J. (1986). The role of soil ingestion in the transfer of trace metal contaminants and essential trace

elements to grazing livestock. W: 5 Spurenelement Symposium New Trace Elements. Wyd: Anke M., Badman W., Bräunlich H., Bräckens Chr., Groppe B. Karl-Marks-Universität Leipzig und Friedrich-Schiller-Universität Jena, 14-17 July 1986, Jena, pp. 266-272.

Wegler K., McLaughlin M.J., Graham R.D. (2004). Heavy metals in the environment. Effect of chloride in

soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. *J. Environ. Qual.*, 33: 496-504.

Zwonitzer J.C., Pierzynski G.M., Hettiarachchi G.M. (2003). Effects of phosphorus addition on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 143: 193-209.

HEAVY METALS – A SOURCE OF CONTAMINATION AND ENVIRONMENTAL IMPACT

Summary

The economic activity of man has led to environmental pollution. The main sources and consequences of this pollution became the object of intense study, especially over the last 25 years.

Harmful substances found in the environment are pesticide residues and heavy metal compounds, especially lead, zinc and cadmium as well as copper, arsenic and chromium. They vary in the degree of harmfulness. While lead and cadmium are regarded as toxic metals, zinc and copper are microelements that are harmful only in excess. At lower amounts, they are essential for normal body function.

While the contamination caused by organic compounds as a result of crop science practices is relatively easy to prevent by limiting their use, reducing the emission of heavy metal compounds is more difficult to achieve because their main sources are smelting, energy and mining industries and transportation.



fot. S. Płonka