

Katedra Higieny Zwierząt i Środowiska Wydziału Zootechnicznego Akademii Rolniczej w Lublinie

MAGDALENA POPIOŁEK, HENRYK KRUKOWSKI

*Badania porównawcze nad zawartością ołowiu  
w mleku surowym*

---

Comparative Study of Pb Level in Raw Milk

Naturalny obieg pierwiastków śladowych w przyrodzie podlega różnego rodzaju zniekształceniom pod wpływem chemicznego zanieczyszczenia środowiska w wyniku gospodarczej i technicznej działalności człowieka. Każda zmiana chemicznej równowagi w środowisku przyrodniczym powoduje nie tylko zaburzenia wzrostu i rozwoju świata roślinnego i zwierzęcego, ale także pośrednio lub bezpośrednio może wpływać na zdrowie człowieka.

Ołów jest jednym z lepiej poznanych metali ciężkich, stanowiących zagrożenie dla zdrowia zwierząt i ludzi. Dzisiejsze zużycie ołowiu na świecie sięga 8,5 mln ton rocznie, z czego ok. 80% przypada na półkulę północną. Szacuje się, że prawie 20% tego metalu jest bezpośrednio wprowadzane do środowiska, głównie do atmosfery (4). Globalną emisję ołowiu ocenia się średnio na ok. 330 tys. ton rocznie, z czego najwięcej przypada na hutnictwo metali (6). Atmosferyczny opad ołowiu na powierzchnię ziemi w r. 1991 w Polsce kształtował się w granicach od 100 do 460 g/ha/rok (4).

Znacząca emisja ołowiu pochodzi z hutnictwa i odlewnictwa metali kolorowych. Lokalnie także spalanie węgla w dużych zakładach przemysłowych (elektrownie, cementownie) może znacząco zwiększyć opad tego pierwiastka na powierzchnię ziemi. Jednym z głównych źródeł zanieczyszczeń środowiska ołowiem są związki organiczne: czteroetylen i czterometylen ołowiu, dodawane do paliw samochodowych. Zanieczyszczenia pochodzące ze spalin osiągają 60%, zaś w niektórych aglomeracjach przemysłowych wartość ta sięga 90% zanieczyszczeń



ołowiem (8). Pyły miejskie, szczególnie w pobliżu ulic o dużym nasileniu ruchu motoryzacyjnego oraz wzdłuż autostrad, mogą zawierać 1000-3500 ppm Pb (4).

Ołów z opadu atmosferycznego stanowi poważne źródło zanieczyszczenia roślin. Ustalono, iż przy zawartości ołowiu na poziomie  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w atmosferze zawartość jego w glebie wynosi 1 mg/g, natomiast w roślinach 0,1 mg/g s.m. (8). Udział ołowiu pochodzenia atmosferycznego w roślinach wynosi 73-95% całkowitej zawartości tego pierwiastka w trawach, a także w korzeniach marchwi oraz w ziarnie i słomie zbóż (2). Poziom ołowiu w roślinach pastewnych z obszarów nie objętych wpływem bezpośredniego zanieczyszczenia mieści się w zakresie wartości średnich 0,4-2,5 ppm dla traw oraz 1,3-3,6 ppm dla koniczyn. Rośliny z rejonów lub siedlisk zanieczyszczonych (4) mogą zawierać znaczne ilości ołowiu (liście buraka cukrowego 33-165 ppm, marchew 27-57 ppm).

Toksyczność ołowiu dla zwierząt uzależniona jest od ich gatunku, wieku, intensywności ekspozycji, rodzaju pobieranej paszy i indywidualnych właściwości organizmu. Spośród zwierząt gospodarskich najczęściej bydło ulega zatruciu tym pierwiastkiem (5). W przypadku zatrucia najbardziej wrażliwą przemianą jest synteza hemoglobiny. Jony Pb powodują w szpiku hiperplazję normoblastów oraz uszkodzenia mitochondriów. Po wnikięciu do komórki ołów hamuje enzymy cytoplazmatyczne, a następnie mitochondrialne na kilku etapach syntezy hemu. Dochodzi do nagromadzenia produktów pośrednich, głównie kwasu delta aminolewulinowego, koproporfiryny III i protoporfiryny erytrocytarnej. Ołów działa również toksycznie na nerki, wątrobę, układ rozrodczy, układ nerwowy, może wywołać nowotwory i być czynnikiem mutagennym (5).

Do organizmu człowieka ołów dostaje się poprzez układ oddechowy i przewód pokarmowy. Średnie pobieranie ołowiu przez dorosłego człowieka szacuje się dla różnych krajów na 320-440  $\mu\text{g}/\text{dzień}$ , a dopuszczalna dawka wynosi do 500  $\mu\text{g}/\text{dzień}$  (4).

Celem badań była ocena zawartości ołowiu w surowym mleku zbiorczym, pochodzącym z różnych obszarów południowej i wschodniej Polski.

## MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono od maja 1993 r. do listopada 1994 r. Materiał badawczy stanowiło mleko zbiorcze, pochodzące z czterech okręgów pozyskiwania.

Jako czysty pod względem ekologicznym, a tym samym kontrolny, potraktowano rejon działalności Spółdzielczej Mleczarni w Radzynie Podlaskim. Ten typowo rolniczy obszar charakteryzuje niski stopień uprzemysłowienia. Ponadto analizowano próby mleka zbiorczego pochodzące z punktów skupu OSM Lublin, OSM Chełm i OSM Kraków. Wybrane punkty skupu mleka przynależne OSM Lublin znajdowały się w rejonie oddziaływania Zakładów Metalurgicznych Ursus w Lublinie. Punkty skupu należące do OSM Chełm wytypowano w pobliżu Cementowni Chełm i Cementowni Rejowiec. Mleko zbiorcze z punktów skupu podległych OSM Kraków pochodziło z terenów oddziaływania aglomeracji krakowskiej oraz Nowej Huty.



Łącznie pobrano 51 prób mleka, oznaczając zawartość ołowiu w 13 punktach skupu OSM Chełm, w 13 punktach skupu OSM Lublin, 15 OSM Kraków oraz w 10 p.s. Spółdzielczej Mleczarni Spomlek w Radzynie Podlaskim.

Analizę ilościową zawartości ołowiu przeprowadzono metodą absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej z zastosowaniem spektrofotometru AAS-3 wyposażonego w przystawkę do atomizacji elektrotermicznej EA-3 i autosampler MPS. Dodatkowo spektrofotometr ten sprzężono za pomocą interfejsu z komputerem IBM w celu obróbki komputerowej sygnałów uzyskanych ze spektrofotometru. Analizę ołowiu przeprowadzono metodą GFAAS, stosując kuwetę grafitową wyposażoną w platformę Lvova, a także azotyny palladu i magnezu jako modyfikatory matrycy (12).

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej testem t-Studenta.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Średnie zawartości ołowiu w mleku zbiorczym obrazuje tab. 1. Najwyższa średnia zawartość ołowiu (7,34 ppb) wystąpiła w mleku pochodzącym z punktów skupu przynależnych OSM Kraków. Najniższą zaś - 3,04 ppb - stwierdzono w mleku z rejonu Radzyna Podlaskiego. Mleko pozyskiwane w okolicach Cementowni Chełm zawierało średnio 4,16 ppb ołowiu, natomiast próby pochodzące z p.s. podległych OSM Lublin zawierały 3,45 ppb.

Zaobserwowano istotną statystycznie różnicę pomiędzy średnią obrazującą zawartość Pb w mleku OSM Kraków a wszystkimi pozostałymi rejonami pozyskiwania. Istotnie wyższy poziom tego pierwiastka zanotowano też w próbach mleka pozyskiwanych w p.s. OSM Chełm w porównaniu z mlekiem z okolic Radzyna.

Naturalna zawartość Pb w mleku wynosi 2-10  $\mu\text{g/l}$  (7). Z badań własnych wynika, że zawartość ołowiu w mleku pochodzącym ze wszystkich badanych rejonów kształtowała się w granicach naturalnego tła tego pierwiastka i była zbliżona do wartości podawanych przez innych autorów, zwłaszcza badających mleko z terenów rolniczych (4,10), a niższa od wartości podawanych dla mleka pochodzącego z terenów uprzemysłowionych (3, 5).

Uzyskane wartości w żadnej z prób nie przekroczyły granicy dopuszczalnej przez Polską Normę (10) dla mleka surowego w skupie, wynoszącej 0,15 mg/l. Dla porównania należy przytoczyć za P i j a n o w s k i m (7) dane z badań

Tab. 1. Średnia zawartość ołowiu (ppb) w próbach mleka zbiorczego  
Average level of Pb (ppb) in samples of tank milk

| Wskaźnik | Rejon pozyskiwania mleka |                   |                      |                   |
|----------|--------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
|          | OSM Lublin               | OSM Kraków        | OSM Radzyna Podlaski | OSM Chełm         |
| n        | 13                       | 15                | 10                   | 13                |
| M        | 3,45 <sup>ab</sup>       | 7,34 <sup>c</sup> | 3,04 <sup>a</sup>    | 4,16 <sup>b</sup> |
| SD       | 0,70                     | 1,17              | 0,84                 | 1,53              |
| V%       | 20,4                     | 15,9              | 27,8                 | 36,7              |

Średnie różnią się istotnie statystycznie ( $p < 0,05$ ), jeśli nie są oznaczone tą samą literą.



przeprowadzonych w USA, gdzie w mleku z różnych rejonów uzyskano zawartość ołowiu 9-212  $\mu\text{g/l}$ , a w Niemczech 5-60  $\mu\text{g/l}$ . Stężenie ołowiu w mleku krów utrzymywanych w rejonach nie uprzemysłowionych Szwajcarii i Niemiec wahało się od 0,008 do 0,023  $\text{mg/l}$  (5). Badania mleka owczego pozyskanego od zwierząt wypasanych w rejonie wulkanu Etna mówią o zawartości ołowiu rzędu 10-25  $\mu\text{g/l}$  (1).

W świetle wyników badań własnych mleko pozyskiwane na terenach wschodniej i południowej Polski nie stanowi zagrożenia dla konsumentów pod względem zawartości ołowiu. Należy jednak zaznaczyć, że obliczone ilości pobieranego ołowiu wraz z pożywieniem w Polsce kształtują się na poziomie 50-520  $\mu\text{g/dzień}$  dla dorosłego człowieka oraz 40-350  $\mu\text{g/dzień}$  dla dzieci (11). Zachodzi zatem znaczne przekroczenie pobierania ołowiu przez dzieci w stosunku do normy 54  $\mu\text{g/dzień}$  ustalonej przez FAO/WHO.

#### WNIOSKI

1. Najwyższy poziom ołowiu stwierdzono w surowym mleku zbiorczym pochodzącym z okolic Krakowa, najniższy zaś w mleku z rejonu Radzyna Podlaskiego.
2. Uzyskane wartości w żadnej z prób nie przekroczyły granicy dopuszczalnej przez Polską Normę (10) dla mleka surowego w skupie.

#### PIŚMIENNICTWO

- ✓ 1. Cimino G., Leuzzi U., Salvo F., Ziino M.: Heavy Metal Pollution. Part XI: Impact of the Volcanic Activity on Etnan Milk and Ricotta. Riv. del. Soc. Ital. di Sc. dell Alim., 20, 365, 1991.
- ✓ 2. Dalenberg J.W., van Driel W.: Contribution of Atmospheric Deposition to Heavy-Metal Concentration in Field Crops. Netherlands J. Agric. Sci., 38, 367, 1990.
3. Górski J., Nikodem ska E.: Zawartość ołowiu, kadmu, cynku i miedzi w mleku krów z wybranych rejonów województwa katowickiego. Przegl. Mlecz., 1, 1991.
4. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1993.
5. Monkiewicz J., Geringer H., Niepoń J.: Wpływ specyficznych zagrożeń środowiskowych na krowy użytkowane w Okręgu Miedziowym. Med. Wet., 50, 162, 1994.
- ✓ 6. Nriagu J.O., Pacyna J.M.: Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. Nature, 6169, 134, 1988.
7. Pijanowski E.: Zarys chemii i technologii mleczarstwa. PWRiL, Warszawa 1984.
8. Popko R., Popko H.: Badania zawartości metali ciężkich w mleku i przetworach mlecznych. Przegl. Mlecz., 4, 272, 1994.
9. PN-81/A 86002. Mleko surowe do skupu.
10. Zapletal P., Bonczar G.: Zawartość makro i mikroelementów w mleku surowym skupowanym w rejonie Krakowa. Przegl. Mlecz., 11, 298, 1993.
11. Szteke B., Jędrzejczak R.: Ocena stopnia zanieczyszczenia kadmem i ołowiem żywności w Polsce. PAN-MAB, Warszawa, Zesz. Nauk., 2, 77, 1990.
12. Wojciechowska-Mazurek M., Kamińska M., Zawadzka T.: Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej oznaczania ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w mleku i przetworach mlecznych. Roczn. PZH, 36, 202, 1985.



## SUMMARY

The aim of the study was to estimate the level of lead in raw milk collected directly from tanks in different areas of east and south Poland. Quantitative analysis was made by the use of spectrophotometer ASS-3. The highest level of Pb (7.34 ppb) was found in milk which was bought in Cracow area, and the lowest, 3.04 ppb near Radzyn Podlaski. Near Chelm cement factory raw milk contained on average 4.16 ppb of Pb and the milk collected near Lublin - 3.45 ppb.

As a result of the study it can be stated that risk of lead contamination of milk is relatively small in eastern and southern regions of Poland.

*Zanieczyszczenie wód powierzchniowych, gruntowych i podziemnych detergentami anionowymi na terenie woj. lubelskiego \**

Top, Ground and Underground Water Pollution with Anionic Detergents in the Lublin District

Podstawowym i trudnym do opomiarowania zagrożeniem dla czystości wód, zarówno powierzchniowych, jak i podziemnych, są zanieczyszczenia związane z lawinowo narastającą chemizacją życia codziennego. Szwarcbrak to dolegliwość, w miarowego stosowania w rolnictwie, przemysle i gospodarstwie domowym środków powierzchniowo czynnych, zwanych w skrócie detergentami (1). Niekorzystny wpływ detergentów znajduje swoje odzwierciedlenie w jakości wód - tych wód powierzchniowych i gruntowych (5, 6). Jest to szczególnie groźne zjawisko, gdyż wody powierzchniowe i gruntowe stanowią w wielu regionach polski główne źródło zaopatrzenia w wodę pitną. Zanieczyszczenie wody rozpoczyna się w tym miejscu, w którym do środowiska wprowadzane są detergenty. Zależnie od warunków mogą one przedostawać się do wód. Z ilości wody są to dynamiczny elementem składowym środowiska i to właśnie nadaje im właściwe znaczenie. Rozpuszczenie tych substancji, które jest także i to, że detergenty są związkami wyprawdane niekiedy toksycznymi, nie jednocześnie charakteryzują je dużą stabilnością i długie trwanie w środowisku.

Problemem wpływu detergentów na jakość wody i środowiska zajmowali się również autorzy (2, 6, 8), którzy zgodnie doszli do wniosku o niekorzystnym wpływie detergentów na jakość higieniczną wód, możliwości oczyszczania ścieków i ich wpływie na organizmy żywe (1, 7).

\* Praca finansowana przez KBN Nr projektu 3 23.00.015.07.