

MARLENA PIONTEK¹, BARBARA WALCZAK¹, WANDA CZYŻEWSKA²,
HANNA LECHÓW¹

¹Uniwersytet Zielonogórski

Instytut Inżynierii Środowiska

Prof. Z. Szafrana 15, 65-516 Zielona Góra

²Zielonogórskie Wodociągi i Kanalizacja Sp. z o.o.,

Zjednoczenia 110A, 65-120 Zielona Góra

E-mail: M.Piontek@iis.uz.zgora.pl

B.Walczak@iis.uz.zgora.pl

wgrochowiecka@zwik.zgora.pl

H.Lechow@iis.uz.zgora.pl

MIEDŹ, KADM I CYNK W PYLE DROGOWYM MIAST ORAZ OKREŚLENIE TOKSYCZNOŚCI ZWIĄZKÓW TYCH METALI METODĄ BIOLOGICZNĄ

Występowanie i obieg metali ciężkich w środowisku naturalnym jest zjawiskiem powszechnym, związanym z procesami geotwórczymi, erupcją wulkanów, wietrzeniem skał. Metale ciężkie takie jak: miedź, cynk, mangan, kobalt i selen pełnią rolę mikroelementów i są w organizmach żywych potrzebne do prawidłowego ich funkcjonowania oraz mają zasadnicze znaczenie dla metabolizmu.

Intensywny rozwój przemysłu i komunikacji oraz rosnąca liczba pojazdów mechanicznych, przyczyniają się jednak do ciągłego wzrostu ilości metali ciężkich w środowisku. Nadmierna emisja metali stwarza zagrożenie ze względu na ich toksyczne właściwości w stosunku do organizmów żywych.

W miastach istnieje problem z pyłami drogowymi, które zawierają metale ciężkie. Pył z ulic trafia na składowiska odpadów. Ilość składowanych odpadów, pochodzących z ulic, z każdym rokiem wzrasta, co związane jest z powiększeniem obszaru miast, wzrostem natężenia ruchu pojazdów, a także zwiększoną liczbą prac porządkowych. Pyły drogowe i zawarte w nich zanieczyszczenia, w tym metale ciężkie, mogą stanowić więc poważny problem. Przy-

kładowo, w Zielonej Górze, mieście liczącym około 120 tysięcy mieszkańców, położonym w zachodniej części Polski, w 2000 r. ilość pyłów drogowych wynosiła 1139 Mg (Megagram), natomiast w 2006 r. już 2161 Mg. Rosnąca ilość pyłu zalegającego na składowiskach odpadów jest niebezpieczna. W obecnej technologii składowania odpadów komunalnych odcieki na składowiskach poddaje się procesom oczyszczania. Jednakże w praktyce zdarzają się przypadki, w których odcieki przedostają się przez nieszczelności, zagrażając innym elementom środowiska, głównie wodom podziemnym i powierzchniowym. Mieszaniny różnych substancji chemicznych (np. w odciekach) stanowią związki o nieznanym stopniu toksyczności, w ustaleniu której stosuje się badania biotoksykologiczne, wykorzystujące żywe organizmy wskaźnikowe (PIONTEK 1996, SUCHOWSKA-KISIELEWICZ i JĘDRZAK 2008).

Pył drogowy formowany jest przez cząstki mineralne i organiczne pochodzące z gleby, emitatorów przemysłowych i pojazdów samochodowych. W literaturze anglojęzycznej pył taki określany jest jako „street dust” lub „urban dust”. Ogólnie ujmując, jest to materiał zalegają-

*Autorka jest stypendystą w ramach Poddziałania 8.2.2 „Regionalne Strategie Innowacji”, Działania 8.2 „Transfer wiedzy”, Priorytetu VIII „Regionalne Kadry Gospodarki” Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej i z budżetu państwa.

cy na ulicach miast, który jest produktem interakcji materiałów stałych, gazowych i ciekłych różnego pochodzenia. Głównym składnikiem pyłów drogowych są minerały występujące powszechnie w glebie. Wśród nich zdecydowanie wyróżnia się kwarc, w mniejszych ilościach występują skalenie, dolomit i kalcyt, a także minerały pochodzenia antropogenicznego. W pyłe drogowym występuje wiele toksycznych związków, w tym węglowodory aromatyczne i metale ciężkie.

Na zwiększone zawartości zanieczyszczeń w pyłe ulicznym mają wpływ różne czynniki. Głównym źródłem metali ciężkich, takich jak: Cd, Cu, Pb, Zn, Cr i Ni w glebach i pyłach drogowych, pochodzących z miast, jest emisja spalin z silników pojazdów poruszających się po drogach (WEI i YANG 2010).

Bardzo istotny jest rodzaj spalane go przez pojazdy paliwa. Emisja pyłów przez silnik Diesla znacznie przewyższa emisję z silników benzynowych. Nawet mały samochód osobowy z silnikiem Diesla emituje co najmniej 4 g substancji stałych na litr paliwa. Na obszarach o zwartej zabudowie przestrzennej produkty spalania paliw nie mogą swobodnie się przemieszczać, co w rezultacie skutkuje bardzo wysokimi stężeniami metali ciężkich w miejskim powietrzu atmosferycznym.

Analizy rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, pochodzących ze środków komunikacyjnych pokazują, że zanieczyszczenia te oddziałują najbardziej w obrębie ulic, osiągając największe wartości na skrzyżowaniach, i zmniejszają się wraz z odległością od źródła emisji. Na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń ze źródeł komunikacyjnych znaczący wpływ mają stan równowagi atmosfery oraz prędkość i kierunek wiatru (JANUSZ i NADZIAKIEWICZ 2002). Komponenty pyłu drogowego są głównie wypadkową składu gleby, depozycji składników spalin samochodowych, startej nawierzchni dróg oraz startych materiałów opon samochodowych. Rodzaj środków transportu drogowego, natężenie ruchu drogowego oraz skład paliwa napędowego kształtuje ładunek depozytowanych zanieczyszczeń (ADACHI i TAINOSHO 2004). Stężenia poszczególnych związków metali mogą się różnić w poszczególnych porach

roku. Na przykład, na podstawie badań przeprowadzonych w Tallinie dla związków cynku, ich zawartość w przydrożnych glebach wynosiła 160 mg/kg wiosną, 100 mg/kg jesienią, a dla związków kadmu 0,72 mg/ wiosną, 0,68 mg/kg jesienią (HÄÄL i współaut. 2008).

Porównując zawartość metali ciężkich w pyłe ulicznym można stwierdzić, że ich zawartość nie jest proporcjonalna do wielkości miasta. W wielu aglomeracjach o różnej wielkości, zawartość metali ciężkich w pyłe drogowym znajduje się na podobnym poziomie. Koncentracja kadmu w pyłe drogowym w Zielonej Górze wynosiła od 0,2 do 9,7 mg/kg, miedzi w zakresie 12–264 mg/kg, zaś cynku od 20 do 409 mg/kg (WALCZAK 2010). Aviles w Hiszpanii z osiemdziesięcioma tysiącami mieszkańców (zawartość metali wahała się w zakresach: 9,6–104,0 mg Cd/kg, 104,0–374,0 mg Cu/kg, 2422,0 mg Zn/kg) (ORDONEZ i współaut. 2003), siedmiomilionowy Hong Kong (zawartość metali wahała się w zakresach: 86,0–344,0 mg Cu/kg, 571,0–2372,0 mg Zn/kg) (WANG i współaut. 1998) oraz jedenastomilionowy Istambuł (zawartość metali wahała się w zakresach: 0,8–6,7 mg Cd/kg, 47,2–1385,0 mg Cu/kg, 1852,0 mg Zn/kg) (AL-KHASHMAN 2004) wykazują zakresy zawartości metali ciężkich wyższe niż np. Zielona Góra. Oslo z 600 tys. mieszkańców (zawartość metali wynosiła: 1,4 mg Cd/kg, 123,0 mg Cu/kg, 412,0 mg Zn/kg), ponad trzymilionowy Madryt (zawartość metali wynosiła: 188,0 mg Cu/kg, 476,0 mg Zn/kg) (MIGUEL DE i współaut. 1997) i Honolulu na Hawajach z 375 tys. ludzi (zawartość metali wynosiła: 167,0 mg Cu/kg, 434,0 mg Zn/kg) (SUTHERLAND i TOLOSA 2000) – stolicy państw i regionów z dużo większą liczbą mieszkańców, reprezentują obszary, na których stwierdza się niższe zawartości metali ciężkich w pyłe drogowym niż w Zielonej Górze.

Pył drogowy kwalifikowany jako odpad, zawierający metale ciężkie, tj. Cu, Cd, Zn, stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia społeczeństwa miasta. Zawartość metali powinna być kontrolowana, aby nie dopuścić do przedostania się ich do wód i degradowania ekosystemów wodnych.

WPLYW METALI CIĘŻKICH ZAWARTYCH W PYŁE DROGOWYM I GLEBIE NA EKOSYSTEM

Metale ciężkie, wchodzące w skład gleby i pyłu drogowego aglomeracji miejskich, mogą być gromadzone w ludzkim ciele drogą pokarmową, oddechową lub przez bezpo-

średni kontakt ze skórą (WEI i YANG 2010). Niebezpieczeństwo polega na zdolności do kumulacji w organach (głównie w nerkach, nadnerczu, wątrobie, płucach, gruczołach

limfatycznych, a nawet we włosach i skórze), co z kolei powoduje ich uszkodzenie i może powodować ostre zatrucia lub zatrucia przewlekłe, występujące w postaci utajonej.

Badania wskazują, że zanieczyszczenia emitowane z pojazdów samochodowych mogą powodować nowotwory, przyspieszać śmiertelność i dolegliwości chorobowe ze strony układu oddechowego. Szkodliwość metali wynika w dużej mierze z ich biologicznych i biochemicznych właściwości, do których należą:

- łatwość przechodzenia przez błony biologiczne;
- podatność na biokumulację ze środowiska wodnego oraz glebowego;
- zdolność tworzenia połączeń z innymi związkami chemicznymi, przez co następują zmiany w metabolizmie, prowadzące do powstania nowotworów;
- uszkodzenie łańcucha kwasów nukleinowych;
- tworzenie związków metaloorganicznych, często powodujących alergię (ZABŁOCKI i współaut. 1998).

Mechanizmy działania toksycznego metali można podzielić na trzy zasadnicze kategorie:

- blokowanie ważnych grup funkcyjnych w biomolekułach (np. białkach i enzymach),
- wypieranie ważnych jonów metalu z biomolekuł,
- zmiana aktywnej konformacji biomolekuł.

Takie oddziaływania mogą spowodować śmierć w przypadku ekspozycji na duże stężenia. Kiedy poziom ekspozycji nie przekracza dawki śmiertelnej, zatrucia przejawiają się w postaci uszkodzenia strukturalnego (histologicznego lub morfologicznego), funkcjonalnego (wzrost, rozwój), biochemicznego (krew i enzymy) oraz reprodukcji.

Miedź na poziomie tkankowym, powoduje zmiany w chemii krwi, w tym wzrost liczby czerwonych ciałek krwi, hematokrytu, hemoglobiny, glukozy w osoczu krwi i dehydrogenazy kwasu mlekowego.

Chociaż cynk nie jest szczególnie toksyczny w warunkach naturalnych, występując w dużych ilościach, może osiągnąć stężenia toksyczne. Wdychanie świeżo wytworzonych dymów, zawierających tlenek cynku w stężeniach powyżej 15 mg/m³, powoduje wystąpienie choroby przypominającej grypę: podrażnienia górnych dróg oddechowych, bóle głowy, bóle mięśni i stawów, uczucie rozbicia i osłabienia, wysoką gorączkę i leukocytozę, bóle w klatce piersiowej, dreszcze i poty. Długotrwałe działanie pyłu cynkowego

i tlenku cynku powoduje: stany zapalne dróg oddechowych, zaburzenia funkcjonowania przewodu pokarmowego, niedokrwistość, bezsenność, upośledzenie pamięci, zaburzenia słuchu i nadmierną potliwość.

Ostre objawy zatrucia kadmem w płucach pojawiają się w wyniku wdychania pyłów i dymów tlenku kadmu, które wywołują kadmowe zapalenie płuc, charakteryzujące się obrzękiem i martwicą nabłonka płucnego. Ogólnie uważa się, że nerki są organem najbardziej czułym na przewlekłe zatrucie kadmem. Skutki toksycznej ekspozycji na kadm mogą również dotyczyć uszkodzenia układu kostnego, nadciśnienia i niekorzystnych objawów sercowo-naczyniowych. Kadm jest czynnikiem rakotwórczym i może powodować np. raka prostaty (MANAHAN 2006).

Wolne jony kadmowe tworzą wiązanie kowalencyjne i jonowe z atomami siarki, wodoru i tlenu, występującymi w elementach makro- i mikrocząsteczkowych składników komórek. Kadm zmienia także metabolizm pierwiastków niezbędnych dla organizmu, takich jak cynk, miedź, żelazo, magnez, wapń, selen, na zasadzie procesów interakcji, co powoduje zmiany morfologiczne i czynnościowe w określonych narządach, deformację i łamanie się kości. Podstawowymi szkodliwymi skutkami działania kadmu u człowieka są uszkodzenia układu oddechowego i czynności nerek. U osób zatrutych występują bóle i zawroty głowy, osłabienie, dreszcze, poty, podwyższona temperatura ciała, nudności, wymioty, pieczenie w klatce piersiowej, kaszel. W ciągu doby może rozwinąć się ciężki obrzęk płuc.

Zawartość metali ciężkich w środowisku jest więc bardzo ważna i ma bezpośredni wpływ na zdrowie człowieka. Monitorowanie ich stężenia jest więc niezwykle istotne.

Rośliny z terenów narażonych na intensywną ekspozycję substancji potencjalnie toksycznych, pobierają je z gleby i powietrza. Badania warzyw i owoców z ogródków działkowych położonych w pobliżu szlaków komunikacyjnych wykazują tendencje magazynowania metali ciężkich w różnych częściach roślin. Wysokie stężenia metali w glebie (Pb, Zn, Cr, Co, Cu, Mn) powoduje między innymi spadek tempa lub zahamowanie wzrostu pędów, spadek liczby liści, ich choroby i przebarwienia oraz przedwczesne starzenie, deficyt makro- i mikroelementów (PANDEY i SHARMA 2002).

Miedź może być toksyczna w stosunku do roślin, a połączenie jej działania i innych

metali ciężkich może wytworzyć efekt wysoce toksyczny. Optymalna zawartość miedzi w roślinach to od 2 do 20 ppm (ONDER i współaut. 2007).

Przy zawartości 100 mg/kg cynku następuje zaburzenie rozwoju roślin, zauważa się chlorozy, spadek fotosyntezy kurczenie się liści i rakowacenie tkanek. Stężenie krytyczne cynku wynosi 400 mg/kg.

Kadm jest jednym z najbardziej toksycznych metali ciężkich, z kolei cynk w porów-

naniu do kadmu jest znacznie mniej szkodliwy dla organizmów roślinnych, jednak z uwagi na jego stosunkowo duży udział w składzie chemicznym emitowanych przez przemysł związków i zdolność do migracji może stanowić zagrożenie dla środowiska (BARAN i współaut. 2008).

Hodowanie roślin i warzyw na glebach zanieczyszczonych, narażonych na emisję metalami ciężkimi, stwarza realne zagrożenie dla zdrowia osób je spożywających.

ZALECENIA I REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE WARTOŚCI DOPUSZCZALNYCH STĘŻEŃ W GLEBIE I ZIEMI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdza się, że pył uliczny jest materiałem bardziej zanieczyszczonym metalami ciężkimi niż gleby zlokalizowane w pobliżu dróg. Nie istnieją normy kwalifikujące pyły uliczne pod względem ich czystości. Jest to materiał zbliżony do gleby (np. skład mineralogiczny), ale oczywiście nią nie jest. Dla gleby ma zastosowanie Rozporządzenie Ministra Środowiska Dz. U. nr 165 z dnia 9 września 2002 (DZIENNIK USTAW 2002) przedstawiające dopuszczalne wartości stężeń substancji (metale ciężkie, cyjanki, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy i inne) w glebie lub ziemi. Ze względu na funkcje ziemi, została ona podzielona na 3 rodzaje gruntów.

Grupa A: nieruchomości gruntowe wchodzące w skład obszaru poddanego ochronie na podstawie przepisów ustawy – Prawo wodne. Maksymalne dopuszczalne stężenia dla cynku w grupie A z powierzchni wynosi 100 mg/kg suchej masy, dla związku kadmu to 1 mg/kg, a dla miedzi 30 mg/g.

Grupa B: grunty zaliczone do użytków rolnych, z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, nieużytki a także grunty zabudowane i urbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych.. Maksymalne dopuszczalne stężenia dla cynku w grupie B z powierzchni wynosi 300 mg/kg suchej masy, dla związku kadmu to 4 mg/kg, a dla miedzi 150 mg/kg.

Grupa C: tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne. Maksymalne dopuszczalne stężenia dla cynku, kadmu i miedzi to odpowiednio 1000, 15 oraz 600 mg/kg.

Wiele zanieczyszczeń występuje w formach łatwo rozpuszczalnych, co ułatwia wodom deszczowym ich transport na dalekie odległości. Zanieczyszczenia rozpuszczone w wodzie, sorbowane są następnie przez zalegający w obniżeniach pył uliczny. Zwiększone ilości składników w pyłe ulicznym występują na tych ulicach, które leżą w obniżeniach terenu, a także na ulicach płaskich. Na ulicach nachylonych zanieczyszczeń tych jest zdecydowanie mniej. Bez wątplenia jest to spowodowane zmywaniem powierzchniowym pyłów drogowych przez opady atmosferyczne, transportem wraz z frakcjami spławianymi i kumulowaniem w miejscach, gdzie woda pozostaje dłużej. Zawartość metali ciężkich w pyłe drogowym ukazuje potrzebę stałego monitoringu, ograniczenia powstawania i stałego usuwania pyłów drogowych. Przeciwdziałanie powstawaniu pyłu drogowego musi skupiać się na ograniczeniu emisji ze źródeł przemysłowych, ciepłowniczych i komunikacyjnych, a także takie gospodarowanie przestrzenią miasta, aby ograniczyć erozję terenów nią zagrożonych. Ważne jest również sprawne i systematyczne sprzątanie ulic oraz placów, usuwanie z nich pyłów drogowych poprzez wyspecjalizowane służby.

OKREŚLENIE TOKSYCZNOŚCI METALI METODĄ BIOLOGICZNĄ

Szkodliwe oddziaływanie zanieczyszczeń na organizm człowieka jest trudne do uchwycenia. Większość substancji chemicznych może wywołać objawy zatrucia. Zależy

to od stężenia, rodzaju i postaci trucizny, a także od gatunkowej i indywidualnej wrażliwości. W związku z tymi zależnościami nastąpił rozwój badań nad metodami moni-

toringu biologicznego. W razie podejrzeń o toksyczne działanie stosuje się bioindykatory, czyli gatunki roślin lub zwierząt wykazujące zróżnicowaną wrażliwość i charakterystyczną reakcję na działanie czynników środowiska. Bioindykacja jest metodą wykorzystującą jako wskaźnik organizm żywy, którego reakcja może być podstawą oceny toksyczności zanieczyszczenia. Badaniom podlegają całe organizmy lub niektóre reakcje enzymatyczne. Biotoksykologiczne metody badań polegają na obserwacji przyżyciowych i letalnych reakcji komórek i żywych organizmów (stężenie subletalne i letalne) na substancje toksyczne. Działają one w zakresach stężeń znacznie niższych od stężeń progowych dla człowieka. Dobre rezultaty uzyskuje się w badaniach toksykologicznych przy użyciu bezkręgowców. Wyższa czułość na toksyny organizmów zwierzęcych o niskim stopniu uorganizowania (bezkęgowce), w przeciwieństwie do organizmu ludzkiego, wynika z braku narządowego i biochemicznego przystosowania tych zwierząt do detoksykacji trucizn (PIONTEK 1996). Główną zaletą takich biotestów jest nie tylko ich cena i wymagana przestrzeń w laboratorium, w stosunku do testów z użyciem ssaków, ale także krótki okres życia, szybki wskaźnik wzrostu i wskaźnik reprodukcji (FİKİRDEŞİCİ i współaut. 2012).

Organizmy testowe powinny spełniać określone kryteria:

- charakteryzować się łatwością hodowli w warunkach laboratoryjnych,
- cechować się możliwością uzyskania dowolnej ilości osobników o każdej porze roku,
- być gatunkami o szerokim rozpowszechnieniu w naturze,
- być wyrównane pod względem wielkości, wieku i kondycji,
- być czułe na niskie stężenia zanieczyszczeń,
- podobnie reagować na daną toksynę w różnych miejscach przy określonym stopniu ekspozycji na zanieczyszczenia.

Gatunki mogą pełnić rolę wskaźników biologicznych jeśli ich rozwój osobniczy i dynamika populacji są dobrze poznane (WIEGLEB 2002).

Test toksyczności polega na określeniu liczby osobników, u których stwierdzono reakcję na dany związek chemiczny lub inne zaburzenia w środowisku. Należy wyróżnić testy toksyczności: podostrej (subletalnej), ostrej (letalnej) i chronicznej. W toksyczności ostrej

zmiany letalne zachodzą w organizmach testowych, poddanych działaniu substancji szkodliwej, w krótkim okresie ekspozycji, głównie po 24 h do 96 h. Jeżeli dla danej substancji w testach na toksyczność ostrą nie uzyskano efektu letalnego dla 50% osobników testowych nie oznacza to, że nie jest ona szkodliwa dla tych gatunków. Długotrwałe testy toksyczności, tzw. testy toksyczności chronicznej, służą do oceny niekorzystnych oddziaływań czynników, związków organicznych i nieorganicznych na osobniki i populacje w warunkach przedłużonej ekspozycji na subletalne stężenia lub dawki (TRACZEWSKA 2011).

Głównymi kryteriami oceny wpływu trucizn na organizmy są: LD 50 i LC 50 oraz IC 50 i EC 50.

LD 50 (ang. lethal dose) (wyrażona w mg/kg) medialna dawka – statystycznie wyznaczona wielkość pojedynczej dawki substancji, po podaniu której można oczekiwać śmierci 50% narażonych organizmów testowych.

LC 50 (ang. lethal concentration) (wyrażone w mg/dm³) medialne stężenie śmiertelne – statystycznie wyznaczona wielkość stężenia substancji (np. w wodzie), po narażeniu na które można oczekiwać, że w okresie trwania ekspozycji lub w trakcie określonego umownego czasu po ekspozycji nastąpi zgon 50% organizmów narażonych.

IC 50 (ang. inhibitory concentration) stężenie trucizny, które o 50%, w porównaniu z próbą kontrolną, hamuje rozwój (np. bakterii), powoduje inhibicję proliferacji lub innego procesu (np. enzymatycznego, test MTT to pomiar kolorymetryczny aktywności enzymatycznej na liniach komórkowych wobec soli tetrazoliowych) w badaniach na liniach komórkowych.

EC 50 (ang. effective concentration) stężenie trucizny, które powoduje określony, ujemny skutek u badanych organizmów, np. 50% obniżenie luminescencji będącej efektem upośledzenia procesów metabolicznych bakterii testowych (PIONTEK 2004).

Testy ostrej toksyczności z użyciem bezkręgowców są przydatne jako testy przesiewowe, wymagające potwierdzenia w celu oszacowania letalnej toksyczności nowych substancji chemicznych dla ssaków (GUILHERMINO i współaut. 2000).

Jednym z modelowych organizmów wykorzystywanych w biotestach jest skorupiak *Daphnia magna* Straus. Wyniki badań biotoksykologicznych substancji dla tego orga-

Tabela 1. Stopnie toksyczności trucizn wg LIEBMANNA (1962).

Stężenie substancji [mg·dm ⁻³]	Stopnie toksyczności	Klasa
<1	wysoko trująca	I
1–10	mocno trująca	II
10–100	średnio trująca	III
100–1000	słabo trująca	IV
>1 000	ledwie trująca	V

nizmu można ocenić pod względem stopnia ich toksyczności w oparciu o klasyfikację Liebmann (LIEBMANN 1962) (Tabela 1).

Test przeprowadzony z użyciem *D. magna*, w którym sprawdzano toksyczność sześciu związków zawierających metale ciężkie: chlorku cynku (ZnCl_2), siarczanu cynku (ZnSO_4), chlorku miedzi (CuCl_2), siarczanu miedzi (CuSO_4), chlorku kadmu (CdCl_2) oraz azotanu kadmu ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) wykazał, iż wszystkie badane związki były wysoko lub mocno trujące dla badanego organizmu. Podczas badania toksykologicznego stwierdzono wprost proporcjonalną zależność pomiędzy śmiertelnością organizmu testowego a stężeniem związków kadmu, cynku i miedzi. Największą toksyczność wykazały związki miedzi: chlorek miedzi CuCl_2 (24 h LC 50 0,04 mg/dm³), siarczan miedzi CuSO_4 (24 h LC 50 0,18 mg/dm³), następnie chlorek kadmu CdCl_2 (24 h LC 50 0,37 mg/dm³), azotan kadmu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (24 h LC 50 0,40 mg/dm³), które według stopni toksyczności trucizn Liebmann są dla *Daphnia* substancjami wysoko trującymi (I klasa toksyczności). W przeprowadzonych badaniach substancje wysoko trujące stanowią 67%. Chlorek cynku ZnCl_2

(24 h LC 50 1,99 mg/dm³) i siarczan cynku ZnSO_4 (24 h LC 50 2,81 mg/dm³) wykazały mniejszą toksyczność (II klasa toksyczności). Uszeregowanie związków miedzi, cynku i kadmu według stopnia toksyczności to: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$, przy czym odnotowano silniejsze działania toksyczne chlorków tych metali w stosunku do innych soli, np. siarczanu miedzi, siarczanu cynku. Związki miedzi, kadmu i cynku, które są wysoko lub mocno trujące dla *D. magna* są również trujące dla człowieka (PIONTEK 1997). Największą toksyczność związków miedzi, a najmniejszą związków cynku odnotowali SOUNDRAPANDIAN i VENKATARAMAN (1990) w stosunku do bioindykatora *Daphnia similis*.

Mieszanina związków metali może stać się bardziej toksyczna niż działanie poszczególnych substancji zastosowanych w biotestach. Ważne są również proporcje poszczególnych metali w danej mieszaninie (FİKİRDEŞİCI i współaut. 2012). Ponadto toksyczność zależy od stężenia. Niektóre metale, np. miedź i cynk, będące tzw. biopierwiastkami wchodzącymi w skład mikroelementów niezbędnych do życia organizmów, w tym człowieka, nie są szkodliwe i dopiero przy wysokich stężeniach stają się toksyczne.

Ocena czystości środowiska powinna opierać się nie tylko na zbadaniu stężenia wybranych parametrów fizykochemicznych, ale powinna obejmować również ocenę toksyczności. W sytuacji rosnącego zagrożenia zanieczyszczenia substancjami trującymi, do których należą metale ciężkie emitowane do środowiska w nadmiarze, badanie toksyczności przy pomocy biotestów jest niezbędne w celu oceny realnego zagrożenia.

MIEDŹ, KADM I CYNK W PYLE DROGOWYM MIAST ORAZ OKREŚLENIE TOKSYCZNOŚCI ZWIĄZKÓW TYCH METALI METODĄ BIOLOGICZNĄ

Streszczenie

W aglomeracjach miejskich, ośrodkach przemysłowych oraz na obszarach działalności człowieka występują antropogeniczne źródła metali ciężkich w środowisku. Transport drogowy nie jest obojętny dla otoczenia i może wpływać na podwyższenie poziomu metali ciężkich w ekosystemach. W pyle drogowym występuje wiele toksycznych związków, w tym węglowodory aromatyczne oraz metale ciężkie m.in. miedź, kadm i cynk. Uszeregowanie powyższych metali od największej do najmniejszej zawartości w pyle drogowym to: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Toksyczne działanie zanieczyszczeń bezpośrednio na

organizm człowieka jest trudne do oszacowania. W takim przypadku nieocenionym jest stosowanie bioindykatorów czyli gatunków roślin i/lub zwierząt wykazujące wrażliwość i charakterystyczne reakcje na określony czynnik. Jedną z metod stosowanych w toksykologii są biotesty, w których za kryterium oceny toksycznego wpływu trucizn przyjmuje się LC 50 - stężenie letalne, powodujące śmierć 50 % organizmów testowych po ściśle określonym czasie ekspozycji w powietrzu (mg/m³) lub w wodzie (mg/dm³).

COPPER, CADMIUM AND ZINC CONTAMINATION IN THE ROAD DUST AND THEIR TOXICITY DETERMINED USING BIOLOGICAL METHOD

Summary

Anthropogenic sources of heavy metals in the environment are present in urban areas, industrial centers and in areas of human activity. Road transport contributes to the increasing level of heavy metals in ecosystems. Many toxic substances including aromatic hydrocarbons and heavy metals (i.e. Cu, Cd, and Zn) occur in road dust. The ranking of these metals from largest to smallest content in road dust is: Zn>Cu>Cd. Toxic effects of pollutants directly into the human body is difficult to estimate. In

this case, the use of bioindicators is an invaluable. The bioindicator means plant species and/or animals showing sensitivity and characteristic responses to a particular factor. One of the methods used in toxicology are bioassays in which criterion for assessing the toxicity of poisons is lethal toxin concentration required to kill half the members of a tested population (LC 50) after a specified period of exposure in air (mg/m³) or water (mg/dm³).

LITERATURA

- ADACHI K., TAINOSHO Y., 2004. *Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust*. Environ. Internat. 30, 1009-1017.
- AL-KHASHMAN O. A., 2004. *Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan*. Atmosph. Environ. 38, 6803-6812.
- BARAN A., JASIEWICZ CZ., KLIMEK A., 2008. *Reakcja roślin na toksyczną zawartość cynku i kadmu w glebie*. Proc. ECOpole 2, 417-422.
- DZIENNIK USTAW, 2002. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U.Nr 165, poz. 1359).
- FİKİRDEŞİ S., ALTINDAĞ A., ÖZDEMİR E., 2012. *Investigation of acute toxicity of cadmium-arsenic mixtures to Daphnia magna with toxic units approach*. Turk J. Zool. 36, 1-7.
- GUILHERMINO L., DIAMANTINO T., SILVA M. A., SOARES A. M. V. M., 2000. *Acute toxicity test with Daphnia magna: an alternative to mammals in the prescreening of chemical toxicity*. Ecotoxicol. Environ. Safety 46, 357-362.
- HÄÄL M.-L., SÜRJE P., RÖUK H., 2008. *Traffic as a source of pollution*. Estonian J. Engin. 14, 65-82.
- JANUSZ M., NADZIAKIEWICZ J., 2002. *Modelowanie rozprzestrzeniania emisji z pojazdów samochodowych w terenie zabudowanym*. Archiwum Ochrony Środowiska 28, 5-20.
- LIEBMANN H., 1962. *Handbuch der Frischwasser und Abwasserbiologie*. G. Fischer Verlag, Jena.
- MANAHAN S. E., 2006. *Toksikologia środowiskowa*. PWN Warszawa.
- MIGUEL DE E., LLAMAS J.F., CHACON E., BERG T., LARSEN S., ROYSET O., VADSET M., 1997. *Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead*. Atmosph. Environ. 31, 2733-2740.
- ONDER S., DURSUN S., GEZGIN S., DEMIRBAS A., 2007. *Determination of heavy metal pollution on grass and soil of city centre green grass areas (Konya, Turkey)*. Polish J. Environ. Studies 16, 145-154.
- ORDONEZ A., LOREDO J., MIGUEL DE E., CHARLESWORTH S., 2003. *Distribution of heavy metals in Street Dust and SOIL of an industrial city in Northern Spain*. Environ. Contamitat. Toxicol. 38, 3949-3958.
- PANDEY N., SHARMA C. P., 2002. *Effect of heavy metals Co²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺, on growth and metabolism of cabbage*. Plant Sci. 163, 753-758.
- PIONTEK M., 1996. *Rozwój biologicznych metod oceny stopnia toksyczności trucizn w środowisku wodnym*. Zeszyty Naukowe Politechniki Zielonogórskiej, 111, Inżynieria Środowiska 111, 31-47.
- PIONTEK M., 1997. *Ocena stopnia toksyczności wybranych związków chemicznych na podstawie testów z Daphnia magna Straus*. Zeszyty Naukowe Politechniki Zielonogórskiej, 111, Inżynieria Środowiska 5, 49-59.
- PIONTEK M., 2004. *Grzyby pleśniowe i ocena zagrożenia mikotoksycznego w budownictwie mieszkaniowym*. Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra.
- SOUNDRAPANDIAN S., VENKATARAMAN K., 1990. *Effect of heavy metal salts on the life history of Daphnia similis Claus (Crustacea:Cladocera)*. Proc. Indian Acad. Sci. (Anim. Sci.) 99, 411-418.
- SUCHOWSKA-KISIELEWICZ M., JĘDRZAK A., 2008. *The chemical composition of leachate from municipal solid and mechanical biological treatment wastes*. [W:] *Management of pollutant emission from landfills and sludge*. PAWLOWSKA M., PAWLOWSKI L. (red.). Taylor & Francis Group, London, 105-113.
- SUTHERLAND T. A., TOLOSA C., 2000. *Multi-element analysis of road-deposited sediment in urban drainage basin, Honolulu, Hawaii*. Environ. Pollution. 110, 483-495.
- TRACZEWSKA T. M., 2011. *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- WALCZAK B., 2010. *Lead and zinc in the street dust of Zielona Góra, Poland*. [W:] *Environmental engineering III*. PAWLOWSKI L., DUDZIŃSKA M. R., PAWLOWSKI A. (red.). Taylor & Francis Group, London, 105-113.
- WANG W. H., WONG M. H., LEHARNE S., FISHER B., 1998. *Fractionation and Biototoxicity of Heavy Metals in urban dust collected from Hong Kong and London*. Environ. Geochem. Health 20, 185-198.
- WEI B., YANG L., 2010. *A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China*. Microchem. J. 94, 99-107.
- WIEGLEB G., 2002. *Lecture notes on bioindication*. <http://www.erm.tu-cottbus.de/Board/old/scripts/WIEGLEB/PDF/bioindicator-2.pdf>.
- ZABŁOCKI Z., FUDALI E., PODLASIŃSKA J., KIEPAS-KOKOT A., 1998. *Pozarolnicze obciążenia środowiska*. Akademia Rolnicza, Szczecin.