

Magdalena BOROWIEC¹, Marta HUCULAK¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

OCENA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH ZGODNIE Z OBOWIĄZUJĄCYM W POLSCE PRAWODAWSTWEM

ASSESSMENT OF SELECTED HEAVY METALS CONTENT IN PLANT FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAW IN FORCE

Abstrakt: Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pierwiastków chemicznych Pb i Cd w wybranych owocach. Badaniu zostały poddane owoce pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego. W trzech z pięciu przebadanych próbek materiału roślinnego nie stwierdzono zawartości tych pierwiastków, pozostałe próbki zawierają minimalne ilości badanych zanieczyszczeń w porównaniu ze stężeniami podanymi w Rozporządzeniu Komisji Europejskiej (WE) Nr 466/2002 z dnia 8 marca 2001 r. ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Nie stanowią więc zagrożenia dla uprawianych roślin, a tym samym dla organizmów żywych.

Słowa kluczowe: ołów, kadm, toksyczność, najwyższy dopuszczalny poziom

W ostatnich latach problem ochrony środowiska przyrodniczego nabiera coraz większego społecznego znaczenia. W wyniku emisji przemysłowych, komunalnych i komunikacyjnych wprowadzane są do środowiska coraz większe ilości substancji zanieczyszczających. Szczególne niebezpieczeństwo stanowią metale ciężkie. W stosunku do groźnych społecznie mikrobiologicznych skażeń żywności, wywołujących natychmiastowe zatrucia, skażenia chemiczne mają tę specyfikę, że ich skutki bardzo rzadko prowadzą do ostrych zatruc. Mogą natomiast wywołać stany chorobowe z dużym przesunięciem czasowym. Największe ilości metali, aż 80%, dostają się do organizmu wraz z pożywieniem poprzez przewód pokarmowy. Szacunkowa ocena pobrania metali w racjach pokarmowych wskazuje, że ponad 30% toksycznych związków dostarczają warzywa i owoce [1, 2].

Konsekwencją stosowania środków do ochrony roślin i osadzania się metali ciężkich są produkty spożywcze niepełnowartościowe ze względu na niedobór naturalnych składników odżywczych, biopierwiastków czy witamin, ale również obecność pierwiastków toksycznych (np. ołowiu, arsenu, chromu, kadmu, rtęci, niklu, cyny itd.) i różnych niepożądanych związków chemicznych [3-5].

Metale ciężkie - ich występowanie w produktach roślinnych

Wspólną cechą metali ciężkich, a zwłaszcza ołowiu i kadmu, jest zdolność do kumulacji w organizmie, a długi czas biologicznego półtrwania powoduje chroniczną toksyczność. Dlatego też stwarzają one szczególnie duże niebezpieczeństwo. Metale te są intensywnie pobierane przez rośliny rosnące na glebach kwaśnych o pH < 6,5 [6]. Metale ciężkie przenikają do roślin zarówno z gleby, poprzez korzenie, jak i z pyłu

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 30 39, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

atmosferycznego, jednak w przypadku ołowiu i kadmu niebezpieczeństwo pobierania ich z gleby trwa nawet po usunięciu źródeł uciążliwości, ponieważ obydwie pierwiastki cechują się bardzo dużą trwałością w środowisku. Rośliny zatrzymują pobrane metale, głównie w korzeniach, chociaż kadm jako pierwiastek bardzo mobilny, przechodzi również do części nadziemnych roślin. Pobieranie metali z podłoża jest procesem złożonym i zależy od wielu czynników, takich jak: jego skład, odczyn, forma chemiczna pierwiastka, gatunek rośliny (zdolności akumulacyjne), warunki atmosferyczne itp. Największe stężenia substancji toksycznych znajdują się jednak w ściekach i odpadach przemysłowych, substancje te mogą przedostawać się również do gleb, wód gruntowych i powierzchniowych.

Warzywa szybko reagują na wzrost stężenia metali w środowisku zwiększeniem ich zawartości w tkankach, odzwierciedlają więc stan środowiska i ewentualne zagrożenie dla człowieka [6, 7].

Kadm

Kadm jest pierwiastkiem zaliczanym do zanieczyszczeń żywności zasługujących na szczególną uwagę zarówno ze względu na jego właściwości toksykologiczne, jak i na wzrastające rozpowszechnienie w środowisku przyrodniczym.

Wchłanianie związków kadmu przez organizm człowieka uzależnione jest od ich rozpuszczalności. Kadm ulega głównie akumulacji w nerkach i ma długi okres półtrwania u człowieka, wynoszący 10-35 lat. Nerki są organem najbardziej narażonym na toksyczne działanie kadmu. Istnieją dowody rakotwórczości kadmu wchłanianego drogą oddechową [8-10].

Głównym źródłem kadmu w żywności są zanieczyszczenia środowiska. Zanieczyszczenie gleby kadmem jest niebezpieczne, ponieważ rośliny wyjątkowo łatwo pobierają go i kumulują w korzeniu, a przy większych jego ilościach w środowisku rośliny mogą go gromadzić w znacznych ilościach. Oddziałuje on na nie toksycznie, bezpośrednio i pośrednio przez interakcje z innymi metalami ciężkimi (Zn, Cu i in.). Kadm może również migrować do żywności z przedmiotów użytku, np. z naczyń kuchennych [3, 11].

Kadm jest pobierany przez rośliny wyjątkowo łatwo zarówno przez system korzeniowy, jak i liście, na ogół proporcjonalnie do stężenia w środowisku. Korzenie roślin łatwo pobierają kadm w postaci kationu Cd^{2+} , jonów uwodnionych oraz chelatów. Kadm jest przyswajany przez rośliny bez względu na właściwości gleb. Transport kadmu w roślinie jest łatwy, ale przy zwiększonym pobieraniu pozostaje głównie akumulowany w korzeniach, nawet w przypadkach absorpcji przez blaszki liściowe. Wyjątek stanowią rośliny narażone na duży opad atmosferyczny kadmu, co powoduje kilkakrotnie większe nagromadzenie w liściach niż w korzeniach spichrzowych (np. marchew, burak). Rośliny wykazujące odporność na duże stężenia kadmu tworzą różne związki białkowe, tzw. fitochelatyny, które, wiążąc ten metal, neutralizują jego fitotoksyczność [1]. Łatwe przyswajanie kadmu przez rośliny związane jest z ryzykiem bezpośredniego włączenia nadmiernych jego ilości do diety człowieka.

Ołów

Ołów pobierany jest przez rośliny i akumulowany głównie w korzeniach oraz w częściach nadziemnych, również środowisko kwaśne sprzyja migracji ołowiu

z opakowań i urządzeń technologicznych do żywności. Oddziałuje na rośliny bezpośrednio oraz przez interakcję z innymi składnikami. Jest pierwiastkiem bardzo toksycznym dla organizmów zwierzęcych [11, 12].

Szkodliwy wpływ ołowiu na rośliny jest obserwowany głównie przez zaburzenia fotosyntezy, podziału komórek oraz gospodarki wodnej. Objawy toksyczności polegają na ciemnozielonym zabarwieniu i wędnięciu liści oraz skróceniu korzeni.

Pobieranie ołowiu przez korzenie jest procesem biernym i proporcjonalnym do występowania jego rozpuszczalnych form w podłożu. W miarę wzrostu stężenia ołowiu w roztworze glebowym zwiększa się jego ilość w roślinach, w znacznie większym stopniu w korzeniach niż w częściach nadziemnych. Intensywność pobierania zależy od właściwości roślin oraz od warunków glebowych. Czynnikiem wyraźnie ograniczającymi jego pobieranie są przede wszystkim: wzrost odczynu gleby i spadek temperatury otoczenia. Ołów pobrany przez korzenie zostaje w nich nagromadzony, a stopień transportu do zielonych części rośliny jest bardzo ograniczony [8, 9].

Wymagania prawne

Zawartości NDP (najwyższy dopuszczalny poziom) dotyczące metali ciężkich zawarte są w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r., ustalającym największe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, sekcja 3 [10]. NDP zawartości ołowiu (Pb) i kadmu (Cd) w produktach pochodzenia roślinnego przedstawiono w tabelach 1 i 2.

NDP zawartości ołowiu (Pb) w produktach pochodzenia roślinnego [18] Tabela 1

MAL of lead (Pb) content in fresh plant products [18] Table 1

Produkt	NDP zawartości ołowiu [mg/kg śwież. mas.]
Warzywa, z wyjątkiem kapustnych, warzyw liściastych, świeże zioła oraz wszystkie grzyby	0,1
Kapustne, warzywa liściaste i wszystkie grzyby uprawne	0,3
Owoce z wyjątkiem jagodowych i małych owoców	0,1
Owoce jagodowe i małe	0,2

NDP zawartości kadmu (Cd) w produktach pochodzenia roślinnego [18] Tabela 2

MAL of cadmium (Cd) content in fresh plant products [18] Table 2

Produkt	NDP zawartości kadmu [mg/kg śwież. mas.]
Warzywa i owoce z wyjątkiem warzyw liściastych, świeżych ziół, wszystkich grzybów, warzyw łodygowych, korzeniowych i ziemniaków	0,05
Warzywa liściaste, świeże zioła, seler korzeniowy i wszystkie grzyby uprawne	0,2
Warzywa łodygowe, korzeniowe i ziemniaki z wyjątkiem selera korzeniowego	0,1

Metodyka badań

Celem niniejszej pracy było zbadanie zawartości metali ciężkich (Pb, Cd) w produktach pochodzenia roślinnego oraz ich ocena zgodnie z obowiązującym prawodawstwem. Na zawartość wyżej wymienionych zanieczyszczeń były badane owoce i warzywa pochodzenia krajowego.

Zasady dotyczące pobierania próbek na obecność Pb i Cd są zawarte w Dzienniku Ustaw nr 120 z dnia 28 maja 2004 r. Przepisy te reguluje poz. 1257 Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności. Metody pobierania, przygotowania oraz wytyczne dotyczące próbek znajdują się w załączniku 1 tego rozporządzenia [13].

Oznaczanie zawartości metali ciężkich

Oznaczanie ołowiu i kadmu w materiale roślinnym

Mineralizacja próbki w celu oznaczenia ołowiu i kadmu wykonana została zgodnie z „Metodą oznaczania ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w produktach spożywczych techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej” [14].

Metoda polega na suchej mineralizacji próbek oraz oznaczeniu zawartości metali techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej po ekstrakcji ketonem metyloizobutylovym kompleksów Pb i Cd z 1-pirolidynoditiokarbaminianem amonu [14].

Omówienie wyników badań

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pierwiastków chemicznych Pb i Cd w wybranych owocach. Badano owoce pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego.

Obliczeń zawartości Pb i Cd w produkcie w mg/kg dokonano według wzoru [14]:

$$X_n = \frac{(C_n - C_{sl}) \cdot V}{m}$$

gdzie: C_n - stężenie oznaczanego pierwiastka w mineralizacie [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$], C_{sl} - stężenie oznaczanego pierwiastka w próbie odczynnikowej [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$], V - całkowita objętość mineralizatu badanej próbki [cm^3], m - masa odważki analitycznej badanego produktu [g].

Za wynik końcowy oznaczania przyjęto średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległe wykonywanych oznaczeń, różniących się między sobą o nie więcej niż 15% wyniku mniejszego.

Wyniki analiz chemicznych metali ciężkich w produktach pochodzenia roślinnego, przedstawiono w poniższych tabelach. Tabela 3 przedstawia zawartości ołowiu w badanych próbkach.

W trzech z pięciu badanych próbek nie stwierdzono zawartości ołowiu. Pozostałe próbki zawierają minimalne ilości badanego pierwiastka w stosunku do poziomu określonego Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r.

ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, sekcja 3 [10].

Zawartość ołowiu w materiale roślinnym w mg/kg świeżego produktu

Tabela 3

Lead content in plant samples in mg/kg of f.m.

Table 3

Rodzaj materiału roślinnego	Ołów (Pb) [mg/kg śwież. mas.]
Jabłka	0,002
Brzoskwinie	0,000
Nektaryny	0,000
Śliwki	0,000
Morele	0,008

W tabeli 4 przedstawiono zawartości kadmu w badanych próbkach.

Zawartość kadmu w materiale roślinnym w mg/kg świeżego produktu

Tabela 4

Cadmium content in plant samples in mg/kg of f.m.

Table 4

Rodzaj materiału roślinnego	Kadm (Cd) [mg/kg śwież. mas.]
Jabłka	0,0000
Brzoskwinie	0,0004
Nektaryny	0,0004
Śliwki	0,0024
Morele	0,0010

W jednej z pięciu badanych próbek nie stwierdzono zawartości kadmu, w pozostałych zawartości tego pierwiastka są minimalne w stosunku do Rozporządzenia Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalającego najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, sekcja 3.

Wnioski

Przeprowadzone badania obejmowały oznaczenia zawartości pierwiastków chemicznych Pb i Cd w wybranych owocach. Badaniu zostały poddane owoce pochodzenia krajowego z terenu województwa dolnośląskiego.

W trzech z pięciu przebadanych próbek materiału roślinnego w celu oznaczenia zawartości Pb i Cd, nie stwierdzono obecności tych pierwiastków, pozostałe próbki zawierają minimalne ilości badanych zanieczyszczeń w stosunku do Rozporządzenia Komisji (WE) Nr 466/2002 z dnia 8 marca 2001 r. ustalającego najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Nie stanowią więc zagrożenia dla uprawianych roślin, a tym samym dla organizmów żywych.

Literatura

- [1] Kabata-Pendias A. i Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. WN PWN, Warszawa 1993.
- [2] Lipińska J. i Oprządek K.: *Ocena zawartości metali w warzywach z siedleckich ogrodów działkowych*. Roczn. Państ. Zakł. Higieny, 1996, 47(2), 211-216.

- [3] Wiąckowski S.K.: Próba ekologicznej oceny żywienia, żywności i składników pokarmowych. WN PWN, Warszawa 1995.
- [4] Kędzierska I. i Kędzierski W.: Ekologiczna profilaktyka chorób uwarunkowanych przez czynniki środowiskowe. Wyd. Medyczne, Warszawa 1997.
- [5] Meinhardt B.: Stan zanieczyszczenia roślin na terenie miasta Wrocławia i okolic. Bibl. Monitor. Środow., Wrocław 1994.
- [6] Waclawek W., Kwak A., Koszałka-Niczypor A. i Sztamberek-Gola I.: *Zanieczyszczenie chemiczne wody, gleby i roślin warzywnych pobranych z ogródków działkowych Kędzierzyna-Koźła*. Chem. Inż. Ekol., 1998, **5**(12), 1163-1178.
- [7] Godlewska-Żyłkiewicz B. i Dziwulska U.: *Mikroorganizmy w analizie chemicznej*. Analityka - nauka i praktyka, 2003, **3**, 47-49.
- [8] Barańkiewicz D.: *Jakość wody - wskaźniki fizyczne, organoleptyczne i nieorganiczne, cz.III*, Analityka, 2003, **2**, 16-20.
- [9] Wawrzyniak A. i Pawlicka J.: *Ocena pobrania kadmu z żywnością w gospodarstwach domowych w Polsce w latach 1993-1997*. Roczn. Państ. Zakł. Higieny, 2000, **51**(3), 269-277.
- [10] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
- [11] Smoczyński S. i Amarowicz R.: Chemiczne skażenia żywności. WNT, Warszawa 1988.
- [12] Ostrowska A., Gawliński S. i Szczubiałka Z.: *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [13] Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. DzU Nr 120, poz. 1257.
- [14] Metoda oznaczania ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w produktach spożywczych techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Wyd. Metod. Państ. Zakł. Higieny, Warszawa 1996.

ASSESSMENT OF SELECTED HEAVY METALS CONTENT IN PLANT FOOD PRODUCTS IN ACCORDANCE WITH POLISH LAW IN FORCE

Abstract: The research covered the determination of Pb and Cd content in selected fruits from the Lower Silesian province area. The samples contained minimum amounts of the pollutants (Cd, Pb) with regard to the Commission Regulation (EC) No. 466/2001 of 8 March 2001 setting the maximum allowable levels for some pollutants in foodstuffs. The amounts do not pose health hazard to the cultivated plants and so they do not pose such hazard to living organisms. The random taking of samples of plant products for monitoring purposes shows that plant products from the Lower Silesian province area satisfy the requirements for foodstuffs. They contain minimum amounts of the toxic metals (close to their natural content in cultivated plants).

Keywords: lead, cadmium, toxicity, maximum allowable levels