

Bożena Kiczorowska*

KUMULACJA OŁOWIU I KADMU W SKÓRCIE I MIĄSZU WYBRANYCH ODMIAN JABŁEK

LEAD AND CADMIUM ACCUMULATION IN PEEL AND FLESH OF CHOSEN APPLES VARIETY

Słowa kluczowe: ołów, kadm, jabłka, Elise, Elstar, Gala, Gloster, Idared, Ligol, Jonica, Rubin, Szampion.

Key words: lead, cadmium, apple, Elise, Elstar, Gala, Gloster, Idared, Ligol, Jonica, Rubin, Szampion.

The research was carried out on the flesh and skin of (washed and unwashed) chosen apples variety: Elise, Elstar, Gala, Gloster, Idared, Ligol, Jonica, Rubin, Szampion gathered in 2007 in the orchards situated in the Lublin. Lead and cadmium were determined with a method of flameless atomic absorption spectrometry.

The lowest lead level in the examined parts of apples was recorded in the flesh – mean $0.018 \mu\text{g g}^{-1}\text{f.m.}$. In the unwashed apple skin, a Pb content ranged between $0.021 - 0.063 \mu\text{g}\times\text{g}^{-1} \text{f.m.}$ (Gloster – Rubin) and in washed apple skin between: $0.008 - 0.044 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.n.}$ (Gloster – Rubin). Washing apples resulted even 61% removal of the lead deposited on the skin surface (Gala).

In all the studied parts of apples chosen variety the cadmium concentration proved lower as compared to the standards limits – average $0,007 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.n.}$. However in skin and flesh apple of Gloster variety and in the flesh of apple Jonica variety remained very low level, at the threshold of detection by the analytical apparatus applied. No significant differences were recorded between the skin of washed and unwashed apples.

Lead and cadmium content in the edible parts of analyzed apples did not exceed permissible standards.

* *Dr inż. Bożena Kiczorowska – Instytut Żywności Zwierząt, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Akademicka 13, 20-934 Lublin; tel.: 81 445 69 15; e-mail: bkiczorowska@o2.pl*

1. WPROWADZENIE

Wraz z rozwojem przemysłu i komunikacji do środowiska naturalnego trafia coraz więcej substancji toksycznych. Występują one zwykle w gazach lub pyłach przemysłowych, co zwiększa możliwość ich migracji na nawet duże odległości. Jest to niebezpieczne, zwłaszcza jeżeli chodzi o metale ciężkie [Kisku i in. 2000]. Zwiększenie zanieczyszczenia środowiska tego rodzaju substancjami szkodliwymi może powodować znaczne pogorszenie jakości produktów spożywczych produkowanych w sektorze rolniczym. Szczególnie narażone na odbiór i kumulowanie substancji szkodliwych są owoce i warzywa, które stają się jednocześnie niejako przekaźnikami tych zanieczyszczeń do organizmu człowieka [Sidhu i in. 2003]. Wysoka zawartość metali ciężkich, takich jak ołów i kadm, stwarza w diecie człowieka poważne zagrożenia dla jego zdrowia, a nawet życia [Karaer 1996].

Wśród dostępnych na rynku krajowych owoców niestabnącą popularnością u konsumentów cieszą się jabłka. Producenci tych owoców oferują coraz większą liczbę odmian, które różnią się między sobą nie tylko wyglądem, walorami smakowymi czy wartością odżywczą, ale również mogą kumulować różne ilości metali ciężkich [Kiczorowska i in. 2006; Koeppe 1997]. Dlatego za cel pracy postawiono sobie określenie zawartości ołowiu i kadmu w miąższu oraz skórce pobranej z owoców mytych i niemytych wybranych odmian jabłek: Elise, Elstar, Gala, Gloster, Idared, Ligol, Jonica, Rubin i Szampion.

2. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na częściach jadalnych – miąższu i skórce – wybranych odmian jabłek, mających obecnie największy udział na rynku tych owoców, tj.: Elise, Elstar, Gala, Gloster, Idared, Ligol, Jonica, Rubin i Szampion. Jabłka zebrano jesienią 2007 r. w sadzie produkcyjnym, położonym w granicach administracyjnych Lublina. Jabłonie objęto taką samą opieką agrotechniczną, a ochronę sadu prowadzono zgodnie z Terminarzem Ochrony Roślin Sadowniczych (jabłoni).

W pobliżu sadu, z którego pochodzą owoce do badań, znajdują się Zakłady Metalurgiczne Ursus i ciepłownia. W odległości ok. 0,5 km od sadu położone są Zakłady Chemiczne Permedia S.A., produkujące m.in. siarczek kadmu, tlenek kadmu oraz węgiel kadmu. Sad ten jest również narażony na zanieczyszczenia napływające z całej aglomeracji miejskiej oraz trasy komunikacyjnej Lublin – Zamość – Chełm, prowadzącej dalej do przejścia granicznego w Hrebennem i Dorohusku.

Owoce do analiz chemicznych zbierano w fazie fizjologicznej dojrzałości. Pobierano losowo z 3–4 drzew owoce w trzech powtórzeniach, po 2 kilogramy każde. Jabłka bezpośrednio po zbiorze, podzielono na dwie partie. Jedną partię myto pod bieżącą wodą. Następnie

pobierano z jabłek z obydwu partii próby skórki, specjalnym nożem, umożliwiającym pobranie materiału o tej samej grubości ze wszystkich owoców. Podczas pobierania i przygotowywania prób do analiz chemicznych zwracano szczególną uwagę na zachowanie naturalnych zanieczyszczeń i osadów znajdujących się na owocach. Z obranych owoców usuwano gniazda nasienne, a pozostały miąższ owoców łączono w jedną próbę. W efekcie otrzymano trzy rodzaje prób: miąższ, skórkę mytą i skórkę niemytą.

Tak przygotowany materiał spopieleno w piecu muflowym, a następnie rozpuszczono w 5 ml 6 N HCl i poddano 0-, 10- i 100-krotnym rozcieńczeniom. W badanym materiale oznaczono zawartość ołowiu i kadmu za pomocą metody bezplamieniowej spektrometrii absorpcji atomowej. Pomiary wykonano na aparacie Spectr AA 880 firmy Varian, z atomizacją w piecu grafitowym i korekcją tła Zeemana, przy długości fali 309,3 nm, natężeniu prądu lampy 10 mA oraz szczelinie 0,5 nm, stosując gaz obojętny – argon (przepływ 3 l/min) oraz pirolitycznie powlekane kuwety grafitowe.

Wyniki poddano dostosowanym obliczeniom statystycznym. Do określenia wartości średnich i odchyłeń standardowych oraz wyznaczenia istotności różnic pomiędzy średnimi (jedno- lub wieloczynnikowa analiza wariancji) wykorzystano pakiet statystyczny STATISTICA 5.1 M.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Dość duży udział jabłek w codziennej diecie Polaków jest związany nie tylko z ich całoroczną dostępnością na rynku czy z relatywnie atrakcyjną ceną. Szeroki wybór odmian tych owoców, o różnych cechach organoleptycznych, jak: soczystość, twardość miąższu i skórki czy smak, pozwala zaspokoić potrzeby dużej grupy klientów [Murawska A. 2006, Raporty Rynkowe 2008]. Popularność tych owoców wynika również z coraz większej wiedzy przeciętnego konsumenta o ich wartości odżywczej, dietetycznej, a nawet leczniczej. Zawarte w jabłkach związki nie tylko zmniejszają ryzyko powstawania chorób płuc, układu pokarmowego czy krążenia, ale również mają właściwości bakteriobójcze oraz przyspieszają gojenie się błon śluzowych. Pektyny zawarte w miąższu hamują rozwój wirusa grypy typu A, przez co owoce te są również zalecane w diecie osób chorych na grypę, przeziębienie czy inne infekcje dróg oddechowych [Block i in. 1992, Carter 1998]

Jabłka jednak, podobnie jak inne owoce i warzywa, mogą kumulować w swoich tkankach szkodliwe substancje, pochodzące z zanieczyszczonego środowiska, takie jak ołów i kadm. Ołów jest metalem, który po wprowadzeniu do organizmu ludzkiego jest rozmieszczany głównie w narządach mięsnych, doprowadzając do poważnych zaburzeń w ich funkcjonowaniu [Hayes 1997]. Stopień skażenia jabłek ołowiem jest różny i jak wskazują badania własne w dużej mierze uzależniony od odmiany. Wśród analizowanych skórek niemytych jabłek istotnie najczęściej ołowiu obserwowano w jabłkach odmian Rubin oraz Gala i Jonica (odpowiednio 0,063 oraz 0,045 i 0,041 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.n.}$) (tab. 1). Istotnie najmniejszą kumulację tego metalu ciężkiego notowano natomiast w skórkach niemytych jabłek odmian Elise, Gloster i Elstar (średnio 0,022 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.n.}$).

Tabela 1. Zawartość ołowiu w skórce i miąższu wybranych odmian jabłek ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ m.n.)**Table 1.** Lead content in the skin and flesh of chosen apples variety ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ f.m.)

Odmiana	Skórka		Miąższ
	niemyta	myta	
Elise	0,021 ^{c ns} ±0,012	0,017 ^{cd ns} ±0,001	0,014 ^c ±0,012
Elstar	0,025 ^{c A} ±0,010	0,015 ^{d B} ±0,006	0,018 ^{bc} ±0,002
Gala	0,045 ^{b A} ±0,006	0,025 ^{c B} ±0,002	0,013 ^c ±0,006
Gloster	0,021 ^{c A} ±0,003	0,008 ^{e B} ±0,008	0,019 ^{bc} ±0,003
Ligol	0,031 ^{bc A} ±0,010	0,022 ^{c B} ±0,009	0,012 ^c ±0,001
Idared	0,033 ^{bc ns} ±0,004	0,036 ^{b ns} ±0,005	0,018 ^{bc} ±0,010
Jonica	0,041 ^{b A} ±0,002	0,034 ^{b B} ±0,006	0,022 ^b ±0,004
Rubin	0,063 ^{a A} ±0,004	0,044 ^{a B} ±0,005	0,031 ^a ±0,004
Szampion	0,031 ^{bc A} ±0,005	0,022 ^{c B} ±0,004	0,016 ^c ±0,004

Objaśnienia: a, b, c... – różnice statystyczne istotne między odmianami; A,B,C,..... – różnice statystyczne istotne między skórką niemytą i mytą; ns – różnice statystyczne nieistotne.

Ołów jest metalem ciężkim występującym przede wszystkim w pyłach przemysłowych i gazach komunikacyjnych. Cechuje go zdolność do osadzania na powierzchni roślin, ale nie penetruje ich głębokich tkanek. Pierwiastek ten również łatwo osadza się na szorstkiej skórce z licznymi pofałdowaniami. Ponadto ołów może być wiązany z woskiem pokrywającym kutikulę, co powoduje, że przy podobnej ekspozycji na ten metal rośliny o odmiennej budowie fizjologicznej będą go kumulowały w różnym stopniu [Klocke 1984]. Tego rodzaju zjawisko obserwowano w badaniach własnych. Jabłka, które miały szorstką skórkę z dość grubym nalotem woskowym, kumulowały istotnie większe ilości ołowiu.

Podobną tendencję, jak w skórce owoców niemytych, obserwowano również w skórkach jabłek mytych pod bieżącą wodą. Istotnie największą zawartość ołowiu stwierdzono w skórce jabłek odmian Rubin i Jonica, odpowiednio 0,044 i 0,034 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ m.n. (tab. 1).

Najmniejszą kumulację, ponad 80% najwyższych z oznaczonych wartości, notowano w skórce mytych jabłek odmiany Gloster.

W niemal wszystkich przypadkach obserwowano istotnie niższą zawartość ołowiu w skórce owoców umytych w porównaniu z niemytymi. Proces mycia zmniejszył zawartość tego metalu nawet do 44 i 61% (odpowiednio w jabłkach odmian Gala i Gloster). Podobne zjawisko osadzania się zanieczyszczeń na powierzchni owoców i warzyw obserwowali również inni badacze [Kiczorowski, Kiczorowska 2007a, Nabrzycki, Gajewska 1998, Yaman i in. 2000].

W badaniach własnych obserwowano nawet dwukrotnie mniejszą zawartość ołowiu w miąższu w porównaniu do zawartości ołowiu w skórce. Również w tym wypadku istotnie największą kumulację tego pierwiastka stwierdzono w miąższu jabłek odmiany Rubin. Ilości ołowiu oznaczone w miąższu tej odmiany, były nawet dwukrotnie większe, niż stwierdzone w pozostałym materiale badawczym (tab. 1). Najmniejsze skażenie ołowiem obserwowano natomiast w miąższu jabłek odmian Ligoł, Gala i Elise (średnio 0,013 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.n.}$). Uzyskane wyniki wskazują na skórkę jako naturalną barierę chroniącą tkanki głębiej położone przed zanieczyszczeniami. Podobne zjawisko obserwowała również autorka we wcześniejszych swoich badaniach prowadzonych na jabłkach odmiany Szampion, wyprodukowanych w różnych sadach na terenie Lubelszczyzny [Kiczorowska i in. 2006].

Mimo obserwowanych dużych różnic w zawartości ołowiu w badanych częściach jabłek, w żadnym wypadku nie notowano przekroczenia dopuszczalnych norm stężeń tego metalu ciężkiego w owocach ziarnkowych [Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2003]. Związane jest to niewątpliwie z czystością środowiska naturalnego, w którym wyrosły. Corocznie prowadzone pomiary zawartości ołowiu w pyłe zawieszonym PM10 przez WIOŚ w Lublinie również nie wykazały stężeń tego metalu ciężkiego przekraczających dopuszczalne normy (średnio 0,02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [Raport WIOŚ 2006].

W badaniach własnych w większości analizowanych części jadalnych jabłek obserwowano zawartość kadmu na podobnym poziomie (tab. 2). Wśród badanych jabłek największe skażenie kadmem obserwowano, zarówno w skórce, jak i miąższu jabłek odmiany Elise, Ligoł i Idared (średnio 0,008–0,007 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.n.}$). Najmniejsze natomiast ilości tego pierwiastka, na granicy możliwości oznaczeń zastosowanej aparatury pomiarowej, notowano w jabłkach odmiany Gloster oraz w miąższu jabłek Jonica. We wszystkich wariantach badań nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych norm zawartości kadmu [Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2003].

Tabela 2. Zawartość kadmu w skórce i miąższu wybranych odmian jabłek ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ m.n.)

Table 2. Cadmium content in the skin and flesh of chosen apples variety ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ f.m.)

Odmiana	Skórka		Miąższ
	niemyta	myta	
Elise	0,011 ^a ^{ns} ±0,008	0,007 ^a ^{ns} ±0,009	0,006 ^a ±0,015
Elstar	0,009 ^a ^{ns} ±0,004	0,006 ^a ^{ns} ±0,004	0,003 ^b ±0,043
Gala	0,006 ^{ab} ^{ns} ±0,014	0,004 ^b ^{ns} ±0,021	0,004 ^b ±0,001
Gloster	ślad	ślad	ślad
Ligoł	0,010 ^a ^{ns} ±0,012	0,008 ^a ^{ns} ±0,015	0,007 ^a ±0,001
Idared	0,007 ^{ab} ^{ns} ±0,009	0,006 ^a ^{ns} ±0,008	0,005 ^a ±0,008

Jonica	0,005 ^{bc ns} ±0,016	0,003 ^{b ns} ±0,008	ślad
Rubin	0,004 ^{bc ns} ±0,001	0,004 ^{b ns} ±0,001	0,004 ^{ab} ±0,001
Szampion	0,003 ^{c ns} ±0,001	0,004 ^{b ns} ±0,002	0,004 ^{ab} ±0,005

Objaśnienia: a, b, c... – różnice statystyczne istotne między odmianami; A,B,C,... – różnice statystyczne istotne między skórką niemytą i mytą; ns – różnice statystyczne nieistotne.

Kadm charakteryzuje dużą zdolność penetracji w głąb rośliny, w wyniku czego jego stężenie we wszystkich tkankach jest porównywalne [Kisku i in. 2000, Koeppe 1997]. Tę tendencję obserwowano również w badaniach własnych, zarówno wcześniejszych, jak i obecnie prezentowanych [Kiczorowski, Kiczorowska 2007b]. Łatwość wnikania i kumulowania się kadmu w tkankach roślinnych jest bardzo niebezpieczna dla konsumenta. Powszechnie stosowane zabiegi mycia owoców przed spożyciem nie zmniejszają w sposób istotny zawartości kadmu na powierzchni owoców, co również obserwowano w badaniach własnych [Hołubowicz 1998, Kiczorowski, Kiczorowska 2007b]. Wprowadzenie do organizmu człowieka zbyt dużych ilości tego metalu ciężkiego wiąże się m.in. z zaburzeniami czynności nerek, metabolizmu biopierwiastków i funkcji rozrodczych, z indukowaniem rozedmy płuc, a nawet zmian nowotworowych prostaty i nerek [Hayes 1997]. Z tego powodu wydaje się niezbędne stałe monitorowanie stężenia metali ciężkich zarówno w środowisku naturalnym, jak i w produktach roślinnych w nim wyprodukowanych.

4. WNIOSKI

1. We wszystkich jabłkach badanych odmian obserwowano mniejszą zawartość ołowiu w miąższu w porównaniu do zawartości tego metalu ciężkiego w skórce.
2. Miąższ jabłek odmiany Rubin i Jonica gromadził najwięcej ołowiu wśród badanych owoców. Najmniej tego metalu ciężkiego natomiast oznaczono w miąższu jabłek odmiany Ligol, Gala i Elise.
3. Największą kumulację ołowiu w skórce mytych i niemytych jabłek oznaczono w owocach odmiany Rubin i Jonica, a najmniejszą w skórce jabłek odmian: Elise, Gloster i Elstar.
4. Mycie jabłek pod bieżącą wodą w większości przypadków zmniejszyło zawartość ołowiu w skórce badanych owoców.
5. W całym materiale badawczym zawartość kadmu kształtowała się na podobnym poziomie w skórkach i miąższu. Najbardziej podatne na kumulowanie kadmu okazały się jabłka odmiany Idared. Śladowe ilości tego pierwiastka oznaczono natomiast w skórce i miąższu jabłek odmiany Gloster i w miąższu owoców odmiany Jonica.
6. Proces mycia nie wpłynął istotnie na zmniejszenie zawartości kadmu w skórkach badanych odmian jabłek.
7. Koncentracja ołowiu i kadmu we wszystkich badanych częściach jadalnych jabłek nie przekraczała dopuszczalnych norm.

PIŚMIENNICTWO

- BLOCK G., PATTERSON B., SUBAR A. 1992. Fruit, vegetables and cancer prevention, epidemiological evidence. *Nutr. Cancer* 1: 4–9.
- CARTER J. 1998. Apteka żywności. Nowe i niezwykle odkrycia działania żywności. International Service S.C. Warszawa: 175–178.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 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.** (Dz.U. Nr 37, poz. 326).
- HAYES R.B. 1997. The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer Causes Control*: 371–375.
- HOŁUBOWICZ T. 1998. Wpływ mycia owoców pod bieżącą wodą na zawartość metali ciężkich. *Roczn. AR w Poznaniu, CCCIV*: 101–107.
- KARAER F. 1996. Environmental pollution and carcinogenic risk. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*: 105–113.
- KICZOROWSKA B., KICZOROWSKI P., BOCHNARZ A. 2006. Kumulacja metali ciężkich w jabłkach odmiany Szampion pozyskanych z sadów zlokalizowanych na terenach miejskich i podmiejskich województwa lubelskiego. *Acta Agroph.* 141, 8 (3): 619–628.
- KICZOROWSKI P., KICZOROWSKA B. 2007a. Lead accumulation in apples Jonica variety produced in orchards situated in the Lublin province area. *Polish Journal of Environ. Stud.* 16, 3a: 108–110.
- KICZOROWSKI P., KICZOROWSKA B. 2007b. Cadmium accumulation in apples Jonica variety produced in orchards situated in the Lublin province area. *Polish Journal of Environ. Stud.* 16, 3a: 105–107.
- KISKU G.C., BARMAN S.C., BHARGAVA S.K. 2000. Contamination of soil and plants with potentially toxic elements irrigated with mixed industrial effluent and its impact on the environment. *Water, Air and Soil Pollution* 129 (1–2): 121–137.
- KLOCKE A., SAUERBECK D.R., VETTER H. 1994. The contamination of plants and soil with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. Changing metal cycles and human health. *Wyd. J. O. Nriagu, Dahlem, Konferenzen, Springer Verlag, Berlin.*
- KOEPPE D.E. 1997. The uptake, distribution and effect of cadmium and lead in plants. *Sci. Total Environ.*: 197–206.
- MURAWSKA A. 2006. Rozwój rynku świeżych owoców i warzyw w Polsce. *Roczn. Nauk. Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu* 8, 2: 140–144.
- NABRZYSKI M., GAJEWSKA R. 1998. Zawartość rtęci, kadmu i ołowiu w owocach, warzywach oraz w glebie. *Rocz. PZH, t. XXXIII, 3*: 121–129.
- Raporty Rynkowe IERGiŻ.** 2008. Rynek owoców i warzyw nr 26/2007.
- Raport WIOŚ.** 2008. Raport o stanie środowiska województwa lubelskiego w 2007 r. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Lublin.
- SIDHU P.K., DHAND N.K., BAL M.S. 2003. Impact of metallic environmental pollution on human and livestock health. *Livestock–International* 7 (8): 8–10.
- YAMAN M., DILGIN Y., GUCER S. 2000. Speciation of lead in soils and relation with its concentration in fruits. *Analytica Chimica Acta* 410 (1–2): 119–125.