

**Józef Szkoda*, Jan Żmudzki*, Agnieszka Nawrocka*,
Mirostawa Kmieciak***

**ARSEN W ŻYWNOŚCI ZWIERZĘCEGO POCHODZENIA
– OCENA NARAŻENIA**

ARSENIC IN FOOD OF ANIMAL ORIGIN – EXPOSURE ASSESSMENT

Słowa kluczowe: arsen, zawartość, żywność zwierzęcego pochodzenia, narażenie.

Key words: arsenic, content, food of animal origin, exposure assessment.

Arsenic is an element very widely widespread in natural environment by volcanic and anthropogenic activities. In many countries a drinking water is contaminated with high levels of arsenic and cause health problems for humans and animals.

In Poland, in the National Residue Control Programme, arsenic is determined in animal tissues, food producing animals and feed. In every year arsenic is determined in about 4300 the sample from pigs, cattle, horses, sheep, wild and farmed games, rabbit, poultry, fish and eggs, milk, honey. Total arsenic in these materials were determined by hydride generation AAS.

The results of this study indicated that the concentration of arsenic in animal materials were low and attained a level of hundred and thousand part of mg/kg. Considerably higher concentrations were determined in fish especially in sea fish.

Many authors indicated that arsenic in the biological material is present in the organic forms, which is less toxic than inorganic arsenic for humans and animals. In the biological material from humans and animals occurrence of arsenic in the form is mostly methylarsonic acid (MMA) and dimethylarsinic acid (DMA), but in fish arsenobetaine (AsB) and arsenocholine (AsC). Arsenic speciation procedures could help in the introduction of limit regulations for arsenic in foodstuffs and for environmental control.

* **Doc. dr hab. Józef Szkoda, prof. dr hab. Jan Żmudzki, mgr inż. Agnieszka Nawrocka, mgr inż. Mirostawa Kmieciak – Zakład Farmakologii i Toksykologii, Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Partyzantów 57, 24-100 Puławy; tel.: 81 889 31 46; e-mail: szkoda@piwet.pulawy.pl**

1. WPROWADZENIE

Arsen należy do pierwiastków dość szeroko rozpowszechnionych w środowisku a naturalne jego źródła w przyrodzie to głównie erupcja wulkanów. Źródła antropogeniczne arsenu to uboczna emisja w wyniku procesów wydobywania i hutnictwa metali oraz spalanie paliw kopalnianych [Jain, Ali 2000, Ng i in. 2003].

Toksyczność arsenu zależy od postaci, w jakiej on występuje i stopnia tolerancji poszczególnych organizmów na ten pierwiastek. Jednorazowa dawka śmiertelna trójtlenku arsenu dla organizmu ludzkiego wynosi od 100 do 200 mg, a dla zwierząt laboratoryjnych od 10 do 300 mg/kg [RAIS 1992, Ng i in. 2003, EFSA 2005].

Arsen wykorzystywany w przeszłości jako pierwiastek zabójczy, należał także do związków ratujących zdrowie, a nierzadko życie [Magdalan i in. 2007]. W wiekach XVIII i XIX stał się podstawą ówczesnej farmakoterapii, a preparaty arsenowe w różnej postaci używano do zwalczania większości chorób. Do niedawna związki arsenu stosowane były również w rolnictwie i leśnictwie jako środki ochrony roślin, a także do tępienia gryzoni. W niektórych krajach związki arsenu, głównie połączenia organiczne, są stosowane jako dodatki paszowe szczególnie w hodowli świń i drobiu. Działają one stabilizująco na florę bakteryjną przewodu pokarmowego, poprawiając jednocześnie wykorzystanie pasz. W drugiej połowie ubiegłego wieku arsen ze względu na właściwości kancerogenne został prawie wycofany ze stosowania.

W wielu krajach na świecie wody gruntowe zawierają duże ilości arsenu, którego stężenie wynosi kilka mg/l, np. Chiny, Korea, Tajwan, Bangladesz, Argentyna i Chile [Jain, Ali 2000, Rahman i in. 2008]. W regionach gdzie podstawą zaopatrzenia w wodę są wody studzienne, przewlekły kontakt z arsenem może prowadzić do licznych przypadków nowotworów skóry, płuc, nerek, wątroby oraz pęcherza moczowego. Przyjmuje się, że ok. 100 milionów ludzi na świecie jest przewlekłe narażonych na podwyższone dawki arsenu [Ng i in. 2003, Bastrup i in. 2008, Culioli i in. 2009].

W krajach europejskich arsen w wodzie występuje w znacznie niższych stężeniach i na poziomie setnych i tysięcznych części mg/l. Dopuszczalna zawartość tego pierwiastka w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi w Polsce określona została na poziomie 0,010 mg/l [Rozporządzenie Ministra Zdrowia... 2007].

Współcześnie arsen i jego związki znajdują wiele zastosowań w przemyśle: w metalurgii, przy produkcji szkła, emalii i barwników.

W żywności zwierzęcego pochodzenia (z wyjątkiem ryb) arsen występuje w niskich stężeniach – setnych i tysięcznych części mg/kg [Delgado-Andrade i in. 2003, Llobet i in. 2002, Żmudzki, Szkoda 1994]. Ocenę zawartości arsenu dokonuje się najczęściej przez analizę całkowitej jego zawartości bądź też formy nieorganicznej, wykorzystując do tego celu różne techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej [Delgado-Andrade i in. 2003, Koreňovska, Suhaj 2005, Szkoda, Żmudzki 2006].

2. MATERIAŁ I METODY

Każdego roku w ramach urzędowych badań kontrolnych zawartości pierwiastków toksycznych, w tym arsenu bada się blisko 4700 próbek, w tym ok. 500 próbek pasz. Badania te obejmują wszystkie gatunki zwierząt rzeźnych, ryby, mleko, jaja i miód, a także żywność pochodząca z importu.

Zakres badań, gatunki zwierząt, minimalna liczba pobieranych próbek oraz minimalne liczby zwierząt, od których pobiera się próbki są określone w rozporządzeniach monitoringowych [Regulation (EC) No 882/2004, Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi... 2006].

Badania kontrolne zawartości arsenu są realizowane w Zakładzie Farmakologii i Toksykologii Państwowego Instytutu Weterynaryjnego-Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach oraz Zakładach Higieny Weterynaryjnej w Białymstoku, Gdańsku, Katowicach, Poznaniu, Warszawie i Wrocławiu. Arsen jest oznaczany techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generacją wodorków [Szkoda, Żmudzki 2006]. Metoda ta została zwalidowana i poddana procesowi akredytacji, a także jest regularnie sprawdzana w krajowych i międzynarodowych badaniach biegości.

3. WYNIKI BADAŃ I OMÓWIENIE

Wyniki prowadzonych badań zawartości arsenu w tkankach zwierząt i mleku zestawiono w tabeli 1.

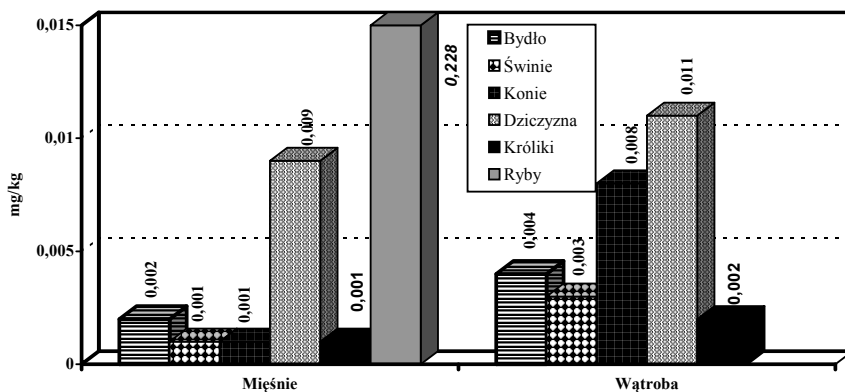
Ostatnio prowadzone badania (tab. 1) wskazują na niewielkie skażenie arsenem tkanek zwierząt i mleka. Interpretację wyników na poziomie Unii Europejskiej utrudnia brak unormowań prawnych, regulujących limitowanie maksymalnych zawartości arsenu w żywności [Rozp. Komisji (WE) NR 1881/2006]. Jednak ze względu na wysoką toksyczność tego pierwiastka wiele krajów członkowskich UE wprowadziło tzw. krajowe poziomy działania dla arsenu w różnych produktach żywnościowych. Również w Polsce Główny Lekarz Weterynarii podjął decyzję, aby do czasu wydania stosownych uregulowań prawnych, przy interpretacji wyników badań kontrolnych pozostałości chemicznych w żywności zwierzęcego pochodzenia stosować poziomy działania zamieszczone w krajowym programie badań kontrolnych pozostałości chemicznych, biologicznych i leków, który corocznie jest zatwierdzany przez Głównego Lekarza Weterynarii i Komisję Europejską w formie Decyzji Komisji, stając się obowiązującym prawem. Zgodnie z tą Decyzją Komisji najwyższy dopuszczalny poziom arsenu w mięsie ssaków i drobiu nie może przekraczać 0,20 mg/kg; w wątrobie i nerkach 0,50 mg/kg; w mleku 0,10 mg/kg; w rybach 4,0 mg/kg. W Unii Europejskiej natomiast, w tym i w Polsce obowiązują jednolite przepisy określające dopuszczalne zawartości arsenu w paszach zależnie od rodzaju paszy w ilości od 2 do 40 mg/kg [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi... 2007].

Tabela 1. Zawartość arsenu w tkankach zwierząt i mleku

Table 1. Concentration of arsenic in animal tissues and milk

Badany materiał	Liczba próbek	Wartości stężeń w mg/kg świeżej masy				Liczba próbek >NDP*	
		średnia	min. - maks.	mediana	90-percentyl	n	%
Świnie:							
• mięśnie	1022	0,002	< 0,002 – 0,020	< 0,002	0,004	0	0
• wątroba	1022	0,003	< 0,002 – 0,053	0,003	0,007	0	0
Bydło:							
• mięśnie	344	0,003	< 0,002 – 0,011	0,002	0,003	0	0
• wątroba	344	0,004	< 0,002 – 0,018	0,003	0,006	0	0
Kurczęta:							
• mięśnie	288	0,003	< 0,002 – 0,012	< 0,002	0,003	0	0
• wątroba	288	0,006	< 0,002 – 0,011	0,002	0,004	0	0
Zwierzęta łowne:							
• mięśnie	101	0,009	< 0,002 – 0,067	0,002	0,005	0	0
• wątroba	101	0,011	< 0,002 – 0,150	0,005	0,012	0	0
Ryby (karp, pstrąg)	105	0,228	0,002 – 0,085	0,008	0,027	0	0
Mleko	205	< 0,002	< 0,002 – 0,002	< 0,002	< 0,002	0	0

* NDP – najwyższy dopuszczalny poziom (mg/kg św.m.) przyjęty dla urzędowych badań kontrolnych (mięśnie – 0,20; nerki, wątroba – 0,50; mleko – 0,10; ryby – 4,0).



Rys. 1. Stężenia arsenu w żywności zwierzęcego pochodzenia

Fig. 1. Concentrations of arsenic in animal origin

Przedstawione na rysunku 1 dane wskazują, że arsen w tkankach zwierząt występuje przeważnie w niskich stężeniach, poniżej dopuszczalnych limitów. Jedynie w mięśniach ryb słodkowodnych stwierdzono stężenia wyższe, ale nieprzekraczające limitów dopuszczalnej zawartości arsenu. Były one podobne do wartości otrzymanych przez autorów w badaniach wcześniejszych [Szkoda i in. 1999, Żmudzki 2008]. W badaniach kontrolnych ryb pochodzących z importu wykazano, że zawierają one znacznie większe stężenia arsenu niż

ryby słodkowodne hodowane w Polsce: łosoś – od 0,10 do 3,97 mg/kg; panga – od 0,04 do 0,08 mg/kg; pstrąg – od 0,98 do 1,54 mg/kg; węgorz – od 0,93 do 1,03 mg/kg; łupacz – od 6,48 do 27,53; dorsz – od 7,97 do 30,24 mg/kg. W świetle obowiązujących unormowań prawnych ryby, w których zawartość arsenu przekraczała 4 mg/kg zostały uznane jako nieprzydatne do spożycia.

Dla organizmów żywych najbardziej toksyczne są połączenia nieorganiczne arsenu, w tym trójwartościowe [EFSA 2005, Jain, Ali 2000, Ng i in. 2003]. W badaniach próbek materiału biologicznego prowadzonych przez wielu autorów [Enviro Health Link., Mcsheehy i in. 2003, Vahter 2002] zidentyfikowano występowanie kilkudziesięciu mniej toksycznych form organicznych arsenu. W moczu człowieka najczęściej występują metabolity kwasu monometyloarsenowego (MAMA) i dimetyloarsenowego (DMAA), u zwierząt występują głównie pochodne dimetylowe [Enviro Health Link].

Z kolei organiczne związki arsenu, takie jak arsenobetaina (AsB) czy arsenocholina (AsC), są dominującymi formami występującymi w organizmach morskich, zarówno roślinnych – glony, jak i zwierzęcych – ryby, skorupiaki, mięczaki. Mechanizm obronny tych organizmów polega na przekształcaniu nieorganicznych związków arsenu w mniej szkodliwe formy organiczne [Mcsheehy i in. 2003, Neff 2005, Vahter 2002]. Arsenobetaina stanowi od 75 do 95% całkowitej zawartości arsenu w rybach i jest łatwo oraz szybko absorbowana w układzie pokarmowym, a także szybko eliminowana z organizmu [Enviro Health Link].

Aktualnie większość laboratoriów dokonuje oceny zawartości arsenu w różnych elementach środowiska przez analizę jego całkowitej ilości. W celu zidentyfikowania form organicznych arsenu w materiale biologicznym jest niezbędne prowadzenie analizy specjacyjnej [Jain, Ali 2000, Koreňovska, Suhaj 2005, Mcsheehy i in. 2003]. W analizie specjacyjnej bardzo ważnym zagadnieniem jest właściwe przygotowanie próbki i ilościowa ekstrakcja arsenu. Do ekstrakcji najczęściej stosowana jest woda lub jej mieszanina z różnymi rozpuszczalnikami (metanol, etanol, acetonitryl). Do rozdzielenia poszczególnych związków arsenu natomiast stosowane są przeważnie techniki chromatograficzne, zwłaszcza technika wysokosprawnej chromatografii cieczowej [Jain, Ali 2000, Mcsheehy i in. 2003]. Ilościowe oznaczanie rozdzielonych związków organicznych będzie pomocne przy opracowaniu odpowiednich przepisów prawnych określających dopuszczalne zawartości arsenu w żywności zwierzęcego pochodzenia a szczególnie w rybach.

Zgodnie z zaleceniami Komitetu Ekspertów FAO/WHO tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie (PTWI) arsenu przez dorosłego człowieka nie powinno przekraczać 15 µg/kg m.c. Z prowadzonych badań nad całkowitą zawartością arsenu w nieprzetworzonej żywności zwierzęcego pochodzenia z uwzględnieniem dziennego spożycia wynika, że do organizmu wprowadzamy tylko nieznaczne ilości tego pierwiastka – 0,40 µg/dzień (wartość PTWI poniżej 1%). Obliczona wartość PTWI poniżej 1% wskazuje, że pobranie arsenu w Polsce jest podobne do pobrania tego pierwiastka w Wielkiej Brytanii czy Hiszpanii [Nasreddine, Parrent-Massin 2002, Report 2004]. Większe pobranie arsenu z żyw-

nością obserwuje się w Japonii (126–273 µg/dzień), Hiszpanii (224 µg/dzień) [Llobet i in. 2002, Delgado-Andrade i in. 2003] czy Chorwacji [Sapunar-Pastružnik i in. 1996]. Większy udział ryb (szczególnie ryb morskich pochodzących z importu) w diecie wskazuje na konieczność prowadzenia badań kontrolnych w Polsce oceniających stan zanieczyszczeń chemicznych żywności.

PIŚMIENNICTWO

- Arsenic.** 1992. RAIS. <http://risk.1sd.ornl.gov/tox/profiles/arsenic.shtml>.
- BAASTRUP R., SARENSEN M., BALSTREM T., FREDERIKSEN K., LARSEN C.L., TJENNELAND A., OVERVAD K., RAASCHOU-NIELSEN O. 2008. Arsenic in drinking water and risk for cancer in Denmark. *Envir. Health. Perspect.* 116: 231–237.
- CULIOLI J.L., CALENDINI S., MORI CH., ORSINI A. 2009. Arsenic accumulation in freshwater fish living in a contaminated river of Corsica, France. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72: 1440–1445.
- DELGADO-ANDRADE C., NAVARRO M., LÓPEZ H., LÓPEZ M.C. 2003. Determination of total arsenic levels by hydride generation atomic absorption spectrometry in foods from south-east Spain: estimation of daily dietary intake. *Food Addit. Contam.* 20: 923–932.
- Enviro Health LINK.** <http://sis.nlm.nih.gov/enviro/arsenicandhumanhealth.html>
- Environmental Health and Toxicology.** SIS Home.
- JAIN C.K., ALI I. 2000. Arsenic occurrence, toxic and speciation techniques. *Wat. Res.* 34: 4304–4312.
- KOREŃOVSKA M., SUHAJ M. 2005. Application of GF-AAS methods for As+3 and As+5 determination in fish products. *Hem. Pap.* 59: 153–156.
- LLOBET J.M., FALCÓ G., CASAS C., TEIXIDÓ A., DOMINGO J.L. 2002. Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. *J. Agric. Food Chem.* 51: 838–842.
- MAGDALAN J., SMOLAREK M., PORĘBSKA B., ZAWADZKI M., DYŚ P. 2007. Dwa przypadki ostrego zatrucia arsenikiem o różnym przebiegu klinicznym. *Przegl. Lek.* 64: 336–338.
- MCSHEEHY S., SZPUNAR J., MORABITO R., QUEVAUVILLER P. 2003. The speciation of arsenic in biological tissues and certification of reference materials for quality control. *Trends Anal. Chem.* 22: 191–209.
- NASREDDINE L., PARRENT-MASSIN D. 2002. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? *Toxicol. Let.* 127: 29–41.
- NEFF J.M. 2005. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *J. Environ. Toxicol. Chem.* 16: 917–927.
- NG J.C., WANG J., SHRAIM A. 2003. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52: 1353–1359.

- Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on request from the commission related to arsenic as undesirable substance in animal feed.** 2005. EFSA Journal 180, 1–35.
- RAHMAN M.A., HASEGAWA H., RAHMAN M.M., MIAH M.A.M., TASMIN A. 2008. Arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.): Human exposure through food chain. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 69: 317–324.
- Regulation (EC) No 882/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules.** OJ E L.165/1 30.4.2004.
- Reports on tasks for scientific cooperation March 2004.** Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the Eu Member States.
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.** Dz.Urz. L 364 z 20.12.2006.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 28 lipca 2006 r. w sprawie sposobu postępowania z substancjami niedozwolonymi, pozostałościami chemicznymi, biologicznymi, produktami leczniczymi i skażeniami promieniotwórczymi u zwierząt i w produktach pochodzenia zwierzęcego.** Dz.U. Nr 147, poz. 1067.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 23 stycznia 2007 r. w sprawie dopuszczalnych zawartości substancji niepożądanych w paszach.** Dz.U. Nr 20, poz. 119.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.** Dz.U. Nr 61, poz. 417.
- SAPUNAR-PASTRUŽNIK J., BAŽULIĆ D., KUBALA H. 1996. Estimation of dietary intake of arsenic in the general population of the Republic of Croatia. *Sci. Total. Environ* 191: 119–123.
- SZKODA J., ŻMUDZKI J. 2006. Determination of arsenic in biological material by hydride generation atomic absorption spectrometry method. *Bull. Vet. Inst. Pulawy* 4: 89–92.
- SZKODA J., ŻMUDZKI J., ŻELAŹNY J. 1999. Pierwiastki śladowe w tkankach karpia. *Bromat. Chem. Toksykol.* 32: 311–316.
- VAHTER M. 2002. Mechanism of arsenic biotransformation. *Toxicology* 181–182: 211–217.
- ŻMUDZKI J. 2008. Kontrola pozostałości chemicznych w tkankach zwierząt i żywności – ważny element w ochronie zdrowia publicznego. *Postępy Nauk Rolniczych, Zeszyty Naukowe PAN* 333: 49–59.
- ŻMUDZKI J., SZKODA J. 1994. Arsen i selen w tkankach zwierząt w Polsce. *Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i środowisko” PAN* 21: 120–125.