

Beata Bartodziejska*, Magdalena Gajewska*, Anna Czajkowska*

**OZNACZENIE POZIOMU ZANIECZYSZCZEŃ METALAMI CIĘŻKIMI
ŻYWNOCI POCHODZĄCEJ Z SAMODZIELNEJ PRODUKCJI ROLNEJ
TECHNIKĄ SPEKTROMETRII ABSORPCJI ATOMOWEJ**

**RESEARCH ON CONTENT OF HEAVY METALS CONTAMINATION
IN INDEPENDENT AGRARIAN PRODUCTION USING ATOMIC
ABSORPTION SPECTROMETRY TECHNIQUE**

Słowa kluczowe: owoce, warzywa, zanieczyszczenia żywności, metale ciężkie.

Key words: fruits, vegetables, food contaminants, heavy metals.

Food from independent agrarian production is allow to produce and sell without hygienic control (Decree of Minister of Health Dz.U. z 2007 r. nr 112, poz. 774). This decree refer to not modified vegetable products from farms (grain, fruits, vegetables) or freshly picked food like herbs and mashrooms. In this kind of food there is probably to find chemical elements dangerous for health.

Research has been carried to check of heavy metals in fresh fruits and vegetables from independent agrarian production in Lodz region. Results of research showed that most dangerous are fresh vegetables because of high content of cadmium and lead. It was discovered high content of this elements in cabbage, lettuce, cauliflower and beetroot. It recognized the necessity of control this products by adequate research organizations.

1. WPROWADZENIE

Z dniem 12 lipca 2007 r., weszło w życie rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie dostaw bezpośrednich środków spożywczych (Dz.U. z 2007 r. nr 112, poz. 774). Reguluje

* **Dr Beata Bartodziejska, mgr inż. Magdalena Gajewska, mgr Anna Czajkowska – Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa, Oddział Chłódnictwa i Jakości Żywności w Łodzi, Al. Marszałka Piłsudskiego 84, 92-202 Łódź; tel.: 42 636 55 72; e-mail: beabart@cobrcjlj.com.pl**

ono wymagania, jakie powinni spełniać rolnicy sprzedający własne produkty albo wstawiający je bezpośrednio do sklepów detalicznych.

Samodzielny wytwórca może handlować niewielką ilością nieprzetworzonych produktów roślinnych, pochodzących z własnego gospodarstwa (zboża, owoce, warzywa) albo samodzielnie zbieranych (ziola i grzyby). Działalność w ramach dostaw bezpośrednich środków spożywczych może być prowadzona na terenie województwa, w którym jest prowadzona produkcja pierwotna lub na terenie województw przyległych.

Żywność pochodząca z samodzielnej produkcji rolnej może być wprowadzana do sprzedaży bez obowiązku jej kontroli pod względem bezpieczeństwa zdrowotnego. Istnieje zatem możliwość występowania w niej czynników biologicznych i chemicznych, mogących mieć negatywny wpływ na zdrowie lub życie konsumenta. W żywności mogą też występować różnego rodzaju substancje chemiczne, stanowiące niezamierzone zanieczyszczenia, pochodzące ze środowiska naturalnego: pozostałości pestycydów, nawozów, metale ciężkie oraz zanieczyszczenia naturalnie występujące w żywności (mikotoksyny, toksyny bakteryjne, solanina).

W ciągu ostatnich kilkunastu lat obserwuje się w środowisku naturalnym, a w tym również w żywności, wzrost różnego rodzaju skażeń chemicznych [Rogóż i in. 2003]. Zanieczyszczenie środowiska sprawia, że pomimo wdrażania do produkcji żywności zasad dobrej praktyki produkcyjnej i rolniczej nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie obecności w niej zanieczyszczeń chemicznych [Sady i in. 2000].

Wśród wielu czynników skażających środowisko człowieka poważne niebezpieczeństwo stanowią metale ciężkie, zwłaszcza kadm, ołów i rtęć. Pierwiastki te są zaliczane do priorytetowych zanieczyszczeń żywności, ponieważ stwarzają największe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, zarówno ze względu na ich właściwości toksykologiczne, jak i powszechność występowania [Juszczak 2008]. Metale ciężkie kumulują się w organizmie, a objawy chorobowe uwiadcniają się na ogół po upływie wielu miesięcy, a nawet lat. Są to przede wszystkim: choroby sercowo-naczyniowe, choroby nerek, choroby układu nerwowego i kostnego, nieprawidłowy rozwój dzieci, zmiany mutagenne i teratogenne, alergie, a także choroby nowotworowe [Zglinicka 2002]. Z tego powodu ogromne znaczenie ma kontrola jakości produktów zanieczyszczonych tymi pierwiastkami.

2. CEL, MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Celem pracy było badanie poziomu zanieczyszczeń metalami ciężkimi wybranych grup asortymentowych produktów rolno-spożywczych, pochodzących z samodzielnej produkcji rolnej, dostępnych w handlu detalicznym regionu łódzkiego w latach 2008 – 2009.

Materiał badawczy stanowiły wybrane grupy artykułów rolno-spożywczych:

- 1) owoce: truskawka, śliwka, wiśnia, czarna porzeczka, czarna jagoda, jabłko antonówka,
- 2) warzywa: kapusta biała, sałata, burak ćwikłowy, kalafior, marchew, ogórek, pomidor.

Wszystkie produkty zostały zakupione na targowiskach z terenu aglomeracji łódzkiej, były świeże, niezwiędnięte i nienadpsute. Łącznie przebadano 130 próbek owoców oraz

130 próbek warzyw. Badania wykonano w świeżej masie części jadalnej, w czasie nieprzekraczającym 24 godzin po dokonaniu zakupu.

Zawartość kadmu i ołowiu w wymienionych próbkach oznaczano techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS), zgodnie z PN EN 14082:2004. *Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, żelaza i chromu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji suchej.* Parametry metody wynosiły:

- 1) granica oznaczalności ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$): Cd – 0,002; Pb – 0,02,
- 2) czułość metody ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$): Cd – 0,0025; Pb – 0,012.

Wyniki badań porównano z wymaganiami podanymi w rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalającym najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.

Rtęć w analizowanych próbkach oznaczono przy użyciu analizatora rtęci AMA 254.

Parametry metody wynosiły:

- 1) granica oznaczalności ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$): Hg – 0,0003,
- 2) czułość metody ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$): Hg – 0,0001.

Wyniki badań odniesiono do wymagań podanych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Dz. U. Nr 48, poz. 460) z dnia 24 lutego 2005 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań zawartości kadmu, ołowiu i rtęci w świeżych owocach przedstawiono w tabeli 1.

We wszystkich badanych owocach stwierdzono małą zawartość metali ciężkich. W żadnej z analizowanych próbek jednostkowych nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnych poziomów metali ciężkich. Zawartość ołowiu i rtęci kształtowała się na podobnym niskim poziomie. Najwięcej kadmu w stosunku do zawartości tego pierwiastka w innych badanych owocach kumulowały truskawki, w 11 procentach próbek tych owoców wykazano zawartość tego pierwiastka powyżej $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Porównywalne wyniki badań zanieczyszczenia owoców metalami ciężkimi – prowadzonych w latach 1989 – 1990 na terenie województwa łódzkiego – uzyskała Wojciechowska-Mazurek i in. [1995]. Autorzy ci wykazali np. w truskawkach średnie stężenie kadmu na poziomie $0,021 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a ołowiu $0,088 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; w wiśniach odpowiednio $0,013 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cd oraz $0,073 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pb, przy czym największe ilości kadmu również kumulowały truskawki. Jest to spowodowane tym, że owoce te w znacznym stopniu pobierają i kumulują kadm zawarty w glebie, szczególnie przy jej niskim pH. Większą kumulację pierwiastków toksycznych (Cd i Pb) w owocach, pochodzących z innych regio-

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w świeżych owocach w mg·kg⁻¹**Table 1.** The content of heavy metals in fresh fruits in mg·kg⁻¹

Badany metal	Zawartość			Dopuszczalny poziom*
	minimum	maksimum	średnia	
truskawka (20 próbek)				
Cd	0,002	0,018	0,008	0,05
Pb	< 0,02	0,02	–	0,10
Hg	0,0010	0,0030	0,0020	0,01
śliwka (25 próbek)				
Cd	< 0,002	0,002	–	0,05
Pb	< 0,02	0,02	–	0,10
Hg	0,0010	0,0020	0,0011	0,01
wiśnia (20 próbek)				
Cd	< 0,002	0,003	–	0,05
Pb	< 0,02	0,03	–	0,10
Hg	0,0010	0,0030	0,0012	0,01
czarna porzeczka (15 próbek)				
Cd	< 0,002	0,004	–	0,05
Pb	< 0,02	0,03	–	0,20
Hg	0,0010	0,0020	0,0011	0,01
czarna jagoda (30 próbek)				
Cd	< 0,002	0,002	–	0,05
Pb	< 0,02	0,02	–	0,20
Hg	0,0010	0,0020	0,0014	0,01
jabłko antonówka (20 próbek)				
Cd	< 0,002	0,006	–	0,05
Pb	< 0,02	0,02	–	0,10
Hg	0,0010	0,0030	0,0012	0,01

Objaśnienia: * Dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń: 1) Cd i Pb – zgodnie z wymaganiami podanymi w rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r.; 2) Hg – zgodnie z wymaganiami podanymi w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 24 lutego 2005 r.

nów Polski stwierdzili Zalewski i in. [1994], Kocjan i in. [2002] oraz Wojciechowska-Mazurek i in. [1995].

W owocach z okolic Siedlec, Katowic, Krosna, i Szczecina wykryto nawet 10-krotnie wyższe stężenia tych pierwiastków w porównaniu do wyników badań prezentowanych w niniejszej pracy. Można zatem stwierdzić, że owoce pochodzące z obszarów bardziej narażonych na ich zanieczyszczenie, mogą zawierać znacznie większe ilości metali ciężkich.

Ponieważ przyczyną skażenia owoców są zwykle pyły, dymy i gazy emitowane przez przemysł i motoryzację, prezentowane wyniki badań mogą świadczyć o mniejszym zanieczyszczeniu terenów województwa łódzkiego w stosunku do innych regionów kraju.

Określoną w trakcie badań zawartość metali ciężkich w świeżych warzywach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w świeżych warzywach (mg·kg⁻¹)

Table 2. The content of heavy metals in fresh vegetables (mg·kg⁻¹)

Badany metal	Zawartość			Dopuszczalny poziom*
	minimum	maksimum	średnia	
kapusta biała (20 próbek)				
Cd	0,014	0,279	0,092	0,20
Pb	0,02	0,40	0,12	0,30
Hg	0,0010	0,0030	0,0017	0,01
sałata (20 próbek)				
Cd	0,019	0,477	0,143	0,20
Pb	0,02	0,62	0,19	0,30
Hg	0,0010	0,0110	0,0039	0,01
burak ćwikłowy (15 próbek)				
Cd	0,008	0,112	0,023	0,10
Pb	0,02	0,18	0,04	0,10
Hg	0,0010	0,0030	0,0013	0,01
kalafior (15 próbek)				
Cd	0,009	0,337	0,096	0,20
Pb	0,02	0,49	0,09	0,30
Hg	0,0010	0,0050	0,0020	0,01
marchew (20 próbek)				
Cd	0,019	0,088	0,048	0,10
Pb	0,02	0,07	0,04	0,10
Hg	0,0010	0,0020	0,0011	0,01
ogórek (20 próbek)				
Cd	0,002	0,091	0,047	0,10
Pb	0,02	0,08	0,03	0,10
Hg	0,0010	0,0030	0,0012	0,01
pomidor (20 próbek)				
Cd	0,004	0,010	0,008	0,10
Pb	0,02	0,05	0,03	0,10
Hg	0,0010	0,0020	0,0011	0,01

Objaśnienia: * Dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń: 1) Cd i Pb – zgodnie z wymaganiami podanymi w rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r.; 2) Hg – zgodnie z wymaganiami podanymi w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 24 lutego 2005 r.

Najwyższe stężenia kadmu i ołowiu, przekraczające dopuszczalne poziomy, stwierdzono w 4% badanych próbek sałaty oraz 3% badanych próbek kalafiora. Maksymalne stężenia tych pierwiastków wynosiły:

- 1) sałata – Cd 0,477 mg·kg⁻¹, Pb 0,62 mg·kg⁻¹,
- 2) kalafior – Cd 0,337 mg·kg⁻¹, Pb 0,49 mg·kg⁻¹.

Mniejsze przekroczenia tych pierwiastków zanotowano w 3% próbek kapusty białej i 2% próbek buraka ćwikłowego. Maksymalne stężenia tych pierwiastków wynosiły:

- 1) kapusta biała – Cd 0,279 mg·kg⁻¹; Pb 0,40 mg·kg⁻¹,
- 2) burak ćwikłowy – Cd 0,112 mg·kg⁻¹; Pb 0,18 mg·kg⁻¹.

Małą zawartość kadmu i ołowiu, nieprzekraczającą dozwolonych limitów, wykazano w:

- 1) ogórku,
 - 2) marchwi,
- oraz
- 3) pomidorze.

Poziom rtęci we wszystkich badanych warzywach mieścił się w granicach dopuszczalnych.

Stopień skażenia płodów rolnych pochodzących z różnych regionów Polski opisano w wielu publikowanych pracach [Kucharzewski i in. 1996, Dudziak 1996, Bednarek i in. 2007]. Autorzy tych publikacji wykazali przekroczenia dopuszczalnych poziomów metali ciężkich również w sałacie, kapuście białej i buraku ćwikłowym.

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 2, można stwierdzić, że świeże warzywa mogą stanowić zagrożenie bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów. Jak wykazano w innych badaniach, metale ciężkie stanowią niebezpieczeństwo obniżenia jakości zdrowotnej wszystkich płodów rolnych, ale największe ilości toksycznych związków metali zawierają warzywa [Śmigiel 1994, Rogóż i in. 2003]. Największa zawartość metali ciężkich występuje w warzywach liściowych, nieco mniej jest ich w roślinach kapustnych i korzeniowych, a najmniej w warzywach, których część jadalną stanowią owoce [Gruca-Królikowska i in. 2006].

Ze względu na bezpieczeństwo konsumentów oraz na podstawie wyników badań własnych i danych literaturowych należy stwierdzić, że konieczne jest ciągłe monitorowanie poziomu metali toksycznych w płodach rolnych.

4. WNIOSKI

1. Owoce, w odróżnieniu do warzyw, kumulują znacznie mniejsze ilości pierwiastków toksycznych.
2. Zanieczyszczenie owoców metalami ciężkimi nie przekracza dopuszczalnych poziomów, zatem nie stanowią one zagrożenia bezpieczeństwa zdrowotnego. Spośród przebadanych owoców największe ilości kadmu kumulowała truskawka.
3. Przekroczenia dopuszczalnych limitów zawartości metali ciężkich stwierdzono w wielu warzywach, największe zawartości kadmu i ołowiu stwierdzono w kapuście białej, sałacie, kalafiorze i buraku ćwikłowym.
4. Żywność pochodząca z samodzielnej produkcji rolnej może, ze względu na możliwość występowania w niej zanieczyszczeń chemicznych (w tym metali ciężkich), stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumenta. Istnieje zatem potrzeba kontroli żywności przez odpowiednie jednostki kontrolujące, zwłaszcza produktów dostępnych na bazarach i targowiskach.

PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE

BEDNAREK W., TKACZYK P., DRESZER S. 2006. Zawartość metali ciężkich jako kryterium oceny jakości bulw ziemniaka. *Annales UMCS, sec. E*, 61: 121–131.

- BEDNAREK W., TKACZYK P., DRESLER S. 2007. Zawartość metali ciężkich jako kryterium oceny jakości kapusty białej. *Acta Agrophysica* 10 (1): 7–18.
- DUDZIAK S. 1996. Zawartość metali ciężkich w płodach rolnych regionu lubelskiego. *OSCHR Lublin*: 1–19.
- GRUCA-KRÓLIKOWSKA S., WACŁAWEK W. 2006. Metale w środowisku, Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia* R.11, 1–2: 41–56.
- JUSZCZAK L. 2008. Chemiczne zanieczyszczenia żywności i metody ich oznaczania, Cz. I. *Laboratorium* 3: 38–42.
- KOCJAN R., KOT A., PTASIŃSIŃSKI H. 2002. Zawartość chromu, cynku, miedzi, niklu, kadmu i ołowiu w warzywach i owocach z terenów Stalowej Woli. *Bromat. Chem. Toksykol.* (1): 31–38.
- KUCHARZEWSKI A., DĘBOWSKI M. 1996. Ocena stopnia skażenia płodów rolnych Dolnego Śląska metalami ciężkimi i siarką. *Zesz. Prob. Post. Nauk Roln.* (434): 777–786.
- ROGÓŻ A., OPOZDA-ZUCHMAŃSKA E. 2003. Właściwości fizykochemiczne gleb i zawartość pierwiastków śladowych w uprawianych warzywach, Cz. II. *Zesz. Prob. Post. Nauk Roln.* (493): 471–481.
- Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektóre zanieczyszczeń w środkach spożywczych** (Dz. Urz. WE. L. 364 z 20.12.2006).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 6 czerwca 2007 r. w sprawie dostaw bezpośrednich środków spożywczych** (Dz. U. nr 112, poz. 774).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 24 lutego 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości chemicznych środków ochrony roślin, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni** (Dz. U. Nr 48, poz. 460).
- SADY W., ROŻEK S., DOMAGAŁA-ŚWIĄTKIEWICZ I. 2000. Bioakumulacja kadmu w marchwi w zależności od wybranych właściwości gleb. *Zeszyty Naukowe AR im. H. Kołłątaja w Krakowie* (364): 171–173.
- ŚMIGIEŁ D. 1994. Kumulacja metali ciężkich (Pb, Cd) w wybranych warzywach różnych odmian. *Roczniki PZH* 45 (4): 279–584.
- WOJCIECHOWSKA-MAZUREK M., ZAWADZKA T., KARŁOWSKI K., STARSKA K., Cwiek-LUDWICKA K., BRULIŃSKA-OSTROWSKA E. 1995. Zawartość ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w owocach z różnych regionów Polski. *Roczniki PZH* 46 (3): 223–238.
- ZALESKI W., OPRZĄDEK K., SYROCKA K., LIPIŃSKA J., JAROSZYŃSKA J. 1994. Zawartość pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w owocach i warzywach uprawianych w województwie siedleckim. *Roczniki PZH* 45 (1-2): 19–26.
- ZGLINICKA A. 2002. Toksyczność kadmu i ołowiu. *Aura* (2): 30–31.