Grzegorz Zając*, Joanna Szyszlak-Bargłowicz*

OCENA ZAWARTOŚCI WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W MĄKACH CHLEBOWYCH

ESTIMATION OF SELECTED HEAVY METALS CONTENT IN BREAD FLOURS

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia żywności, metale ciężkie.
Key words: food contaminants, heavy metals.

Cereal products including flour and bread are some of the main sources of heavy metals in human's food. Due to the above, certain attempts of assessing their contamination level in food are taken. In studies were examined the content of cadmium, lead and copper in wheat and rye flours of different types. The elements were determined, after a prior dry digestion by inversion voltammetry. The results presents that the tested products contain a low, not dangerous for health, the concentration of mentioned metals.

1. WPROWADZENIE

Metale ciężkie są szeroko rozpowszechnione w środowisku. W grupie metali ciężkich występują zarówno pierwiastki niezbędne do prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu, jak i metale zbędne dla procesów życiowych człowieka. Do pierwszej grupy w postaci tzw. mikroelementów zaliczamy m.in.. cynk, miedź, żelazo. Druga grupa to przede wszystkim kadm, ołów i rtęć. Zarówno niedobór, jak i nadmiar mikroelementów jest niekorzystny dla zdrowia, dlatego powinny one występować w ściśle określonych ilościach. Natomiast dostanie się do organizmu człowieka takich metali, jak kadm, rtęć czy ołów może stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia i życia.

Toksyczność związków metali ciężkich wynika głównie z ich trwałości w środowisku, kumulacji w organizmie żywym, trudności w ich wydalaniu z organizmu oraz wybiórczego

* ***Dr inż. Grzegorz Zając, dr inż. Joanna Szyszlak-Bargłowicz – Katedra Energetyki i Pojazdów, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Poniatowskiego 1, 20-060 Lublin; tel.: 81 538 83 14; e-mail: grzegorz.zajac@up.lublin.pl***

działania na niektóre układy [Warchlewski 1993, Walker i in. 2002], jaka może być zmetabolizowana w organizmie ludzkim, jest uzależniona nie tylko od podaży żywności, ale także od diety, gdyż prawidłowy stan odżywiania, poza działaniem w kierunku normalizacji przemiany materii, ma działanie ochronne w narażeniach na metale ciężkie. Określenie dopuszczalnych bezpiecznych dawek metali ciężkich w żywności jest jednak dużym problemem, bowiem granica między ilością niezbędną a szkodliwą jest niekiedy bardzo wąska, a o adsorpcji, wydalaniu, metabolizmie decydują często wzajemne interakcje między pierwiastkami [Smoczyński 1988, Smoczyński i in. 1986, Śmiechowska 2002].

W świetle obecnego stanu wiedzy kadm uważany jest za jeden z najbardziej szkodliwych pierwiastków dla zdrowia człowieka. Nie wykazuje on żadnej pożytecznej funkcji biologicznej, a jego obecność w tkankach odzwierciedla kontakt organizmu ze środowiskiem. Do organizmu ludzkiego kadm dociera przez układ oddechowy i pokarmowy wraz z zanieczyszczonym powietrzem i żywnością.

Ołów jako mikroelement znajduje się we wszystkich materiałach biologicznych: glebie, roślinach, wodzie i organizmach żywych. W organizmie człowieka ołów z pożywieniem przenika najpierw do organów wewnętrznych, po czym kumuluje się w tkance kostnej, najczęściej w stawach, zębach, we włosach oraz w wątrobie [Nikonorow 1987].

Występowanie w tkankach ołowiu niezwiązanego powoduje poważne zakłócenia metaboliczne, a mianowicie: ograniczenie aktywności niektórych enzymów, zaburzenia syntezy białek oraz gospodarki innymi pierwiastkami metalicznymi. Wątroba i nerki są głównymi organami, w których ołów, występując w komórkach, powoduje zaburzenia funkcji biologicznych.

Miedź jest bardzo rozpowszechniona w przyrodzie – należy do pierwiastków biogennych. W organizmie człowieka występuje przede wszystkim w postaci związków organicznych. Odgrywa istotną rolę w procesach krwiotwórczych, pobudzając powstawanie hemoglobiny. Jako koenzym reguluje metabolizm kolagenu i transport żelaza. Miedź występująca w nadmiarze w diecie człowieka wywołuje niekorzystne zmiany metaboliczne. Może kumulować się w wątrobie, nerkach i mięśniu sercowym, prowadząc do zmian patologicznych. Do surowców spożywczych miedź przenika za pośrednictwem powietrza atmosferycznego, wody oraz gleby [Smoczyński i in. 1986].

Produkty zbożowe, w tym mąka i pieczywo, odgrywają istotną rolę w żywieniu człowieka, gdyż stanowią podstawę codziennej diety, ale są także jednym z głównych źródeł pobrania kadmu i ołowiu (31 i 33% dziennej dawki tego pierwiastka). Z tych względów podejmowane są próby oceny stopnia zanieczyszczenia tych produktów. Opierają się one w dużej mierze na wynikach badań monitorowych przeprowadzanych w różnych krajach w tym, w Polsce oraz przez organizacje międzynarodowe. Dostarczają one informacji o poziomie metali w żywności i ich zmianach w czasie.

Celem pracy było zbadanie poziomu zanieczyszczeń metalami ciężkimi – kadmem, ołowiem i miedzią – wybranych grup mąk wykorzystywanych w zakładzie piekarniczym do produkcji pieczywa żytniego, pszennego wyborowego i mieszanego.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał do badań otrzymano z Przedsiębiorstwa Piekarniczego Sp. z o. o. w Lublinie, Piekarnia nr 1 przy ul. Zemborzyckiej 96. Badaniami objęto:

1) mąki pszenne – typ 500 i typ 850

oraz

2) mąki żytnie – typ 720 i typ 2000.

Badania zawartości metali ciężkich w badanych surowcach prowadzono przy zastosowaniu techniki woltamperometrii inwersyjnej, na mikrokomputerowym analizatorze woltamperometrycznym.

Oznaczanie metali ciężkich było poprzedzone czynnościami mającymi na celu odpowiednie przygotowanie próbek i urządzenia pomiarowego. Przygotowanie próbek polegało na zniszczeniu matrycy organicznej poprzez mineralizację metodą suchą i doprowadzeniu próbki do postaci ciekłej. Próbki (2-3 g badanego produktu) mineralizowano przez spopielenie w piecu muflowym. Proces spopielania był poprzedzony suszeniem w celu uzyskania stałej wilgotności. Suszenie odbywało się trzyetapowo w temperaturach 60, 100 i 120°C, po czym określano suchą masę w próbce. Tak przygotowaną próbkę umieszczano w piecu muflowym i prowadzono spopielanie przy zachowaniu następujących parametrów: 150°C – 2 godz., 250°C – 2 godz., 350°C – 3 godz., 450°C – 6 godz. Temperaturę podnoszono powoli (50°C/godz.), aby nie dopuścić do zapalenia się próbki.

Otrzymany popiół zalewano 1 cm^3 wody redestylowanej, a następnie 3 cm^3 ultraczystego stężonego kwasu azotowego (65%). Podgrzewano na płytce do całkowitego rozpuszczenia i przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 10 cm^3 i uzupełniano wodą redestylowaną. Roztwór wykonywano przed samym pomiarem.

Metale oznaczano metodą ASV z dwukrotnym dodawaniem standardów. Etap zatężania prowadzony był na błonkowej elektrodzie rtęciowej na podłożu z węgla szklistego. Próbka w czasie cyklu pomiarowego była odtleniana i mieszana argonem. W celu wykonania oznaczenia do naczynka odmierzano 2 cm^3 roztworu mineralizatu i 10 cm^3 elektrolitu. Przygotowany roztwór w naczynku umieszczano w stanowisku pomiarowym i włączano przepływ gazu. Po wprowadzeniu parametrów pomiaru uruchamiano pomiar i wykonywano serię pomiarową dla próbek bez standardu, z jednokrotnym dodatkiem standardów i dwukrotnym dodatkiem standardów. Standardy dozowano za pomocą mikropiety automatycznej, ilości dodanego wzorca wprowadzano do programu. Po zarejestrowaniu krzywej woltamperometrycznej ręcznie wyznaczano podstawę piku, po czym program podawał wynik zawartości badanego metalu. Pomiary prowadzono w dwudziestu powtórzeniach dla każdego materiału. Wyniki analizy otrzymane z komputerowego analizatora mikrośladów, podane w mg, zostały – po odjęciu tzw. ślepej próby – przeliczone na zawartość w produkcie w $mg \cdot kg^{-1}$.

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Wyniki badań zawartości ołowiu, kadmu i miedzi w badanych mąkach w postaci średnich i zakresu z 20 powtórzeń w mg·kg^{-1}produktu przedstawiono w tabeli.

Jak można zauważyć, zawartość metali ciężkich w badanych mąkach jest dość zróżnicowana. W mąkach pszennych stwierdzono znacznie większe zawartości kadmu, ołowiu i miedzi niż w mąkach żytnich.

Tabela. Zawartość kadmu, ołowiu i miedzi w badanych próbkach

Table. Cadmium lead and copper content in the tested samples

Lp.	Produkt	Zawartość kadmu, mg·kg^{-1} Zakres wartość średnia	Zawartość ołowiu, mg·kg^{-1} Zakres wartość średnia	Zawartość miedzi, mg·kg^{-1} Zakres wartość średnia
1	Mąka pszenna typ 500	0,0123–0,0543 0,0372	0,0238–0,0781 0,0573	0,0851– 0,0991 0,0894
2	Mąka pszenna typ 850	0,01872–0,04716 0,0314	0,0149–0,06495 0,0442	0,0589–0,9787 0,0781
3	Mąka żytnia typ 720	0,0129–0,04246 0,0198	0,0196–0,1168 0,0463	0,0558–0,0805 0,04045
4	Mąka żytnia typ 2000	0,0085–0,0238 0,0123	0,0149–0,0467 0,0398	0,0428–0,0509 0,03721

Uzyskane wartości nie przekraczają dopuszczalnych wartości podawanych przez ustawodawstwo. Aktualnie obowiązujące limity zawartości kadmu i ołowiu dla środków spożywczych są podane w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 1881/2006 dnia 19 grudnia 2006 r. Rozporządzenie to w odniesieniu do ołowiu i kadmu nie podaje dopuszczalnych wartości dla mąki, a jedynie dla zbóż, ustalając limity na poziomie 0,2 mg·kg^{-1} Pb i 0,1 mg·kg^{-1} Cd. Należy jednak zwrócić uwagę, że otrzymane wyniki są również mniejsze od limitów obowiązujących przed wejściem Polski do Unii Europejskiej.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. dopuszczalna zawartość kadmu w pieczywie wynosiła 0,05 mg/kg, a ołowiu – 0,3 mg/kg. Natomiast dla miedzi brak jest limitów.

Wyniki badań dotyczących zawartości Pb i Cd w polskich produktach zbożowych m.in. mąkach, pieczywie, makaronach, kaszach można również znaleźć w pracach innych autorów [Kot, Zaręba 2007, Wojciechowska-Mazurek i in. 2008b, Falandysz i in. 1987]. Średnie zawartości ołowiu i kadmu oznaczone w pracy są na poziomie zbliżonym do średnich ilości tych metali w większości produktów zbożowych.

W mąkach pochodzących z terenu Lubelszczyzny zawartość kadmu i ołowiu w mąkach pszennych wynosiła średnio: 0,028 mg·kg^{-1} – kadmu i 0,049 mg·kg^{-1} – ołowiu, w mąkach żytnich|: 0,018 mg·kg^{-1} – kadmu i 0,063 mg·kg^{-1} – ołowiu [Kot 2003].

Znacznie mniej jest doniesień dotyczących zawartości miedzi w mąkach, szczególnie mąkach żytnich. Zawartość miedzi w mąkach pszennych typu 500 była badana przez Krelowską-Kulas [1992] – w mące wrocławskiej wynosiła ona średnio 1,22 $mg \cdot kg^{-1}$, a w poznańskiej – 1,16 $mg \cdot kg^{-1}$.

Podawane przez licznych autorów [Buliński i in.1990, 1992, Kot 2003, Kot, Zaręba 2007, Fiłon, Karczewski 2010, Wojciechowska-Mazurek i in. 2008a] stężenia Cd i Pb w pieczywie były zbliżone do oznaczonych w mąkach żytnich i pszennych. Wyższa zawartość metali ciężkich w mące pszennej może przekładać się na końcową zawartość w produkcie. Kot [2003] zaobserwował w pieczywie żytnim razowym znacznie mniejszą zawartość kadmu (0,01445 $mg \cdot kg^{-1}$) i ołowiu (0,0672 $mg \cdot kg^{-1}$) niż w pieczywie z większą zawartością mąki pszennej – 0,04177 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd i 0,07766 $mg \cdot kg^{-1}$ Pb dla bułek i 0,05228 $mg \cdot kg^{-1}$ Cd, 0,0917 $mg \cdot kg^{-1}$ Pb dla chleba mieszanego. W chlebie razowym stwierdzono 0,044 $mg \cdot kg^{-1}$ Cu w chlebie mieszanym zaś – 0,064 $mg \cdot kg^{-1}$ Cu.

4. WNIOSKI

1. Ciągły rozwój przemysłu, motoryzacji oraz zwiększająca się chemizacja w każdej dziedzinie gospodarki powodują wprowadzenie do otoczenia nadmiernych ilości trujących związków. Wśród nich znajdują się także metale ciężkie, które później są pobierane przez rośliny, a tym samym stanowią pierwsze główne źródło zanieczyszczeń produktów spożywczych, w tym mąk.
2. Mąki pszenne charakteryzowała większa zawartość badanych pierwiastków śladowych w stosunku do mąk żytnich.
3. Przeprowadzona ocena zawartości kadmu, ołowiu i miedzi w mąkach pozwala na stwierdzenie, że badane produkty zawierają niskie, niebudzące zaostrzeń zdrowotnych, stężenia oznaczanych metali.
4. Na podstawie danych literaturowych i wyników badań własnych należy stwierdzić, że konieczne jest ciągłe monitorowanie poziomu metali toksycznych w produktach spożywczych.

PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE

BULIŃSKI R., KOT A., BŁONIARZ J. 1992. Badania zawartości niektórych pierwiastków w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. Cz. XII. Ocena skażeń szkodliwymi metalami krajowego pieczywa. Bromat. Chem. Toksykol. 25 (2): 193–196.

BULIŃSKI R., KOT A., BŁONIARZ J.,WYSZOGRODZKA-KOMA L. 1990. Badania zawartości niektórych pierwiastków w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. Cz. XI. Ocena skażeń szkodliwymi metalami przetworów zbożowych. Bromat. Chem. Toksykol. 23 (3-4): 105–108.

FALANDYSZ J., LORENC-BIAŁA H., CENTKOWSKA D. 1987. Zawartość metali w niektórych środkach spożywczych. Roczn. PZH 38(4-5): 344–346.

FIŁON J., KARCZEWSKI J. 2010. Próba oceny zagrożenia zdrowia w oparciu o stężenia Pb i Cd w produktach zbożowych w rożnych regionach woj. podlaskiego. Bromat. Chem. Toksykol. 2: 158–162

KOT A., ZARĘBA S. 2007. Zawartość kadmu i ołowiu w produktach zbożowych. Żyw. Człow. 34(3/4): 889–895.

KOT A. 2003. Produkty zbożowe źródłem kadmu i ołowiu. Żyw. Człow. 30(3/4): 1097–1103.

KRELOWSKA-KULAS M. 1992. Studies on trace elements content in some cereal products. Die Nahrung 36(3): 269–272.

NIKONOROW N. 1987. Toksykologia żywności. PZWL, Warszawa.

Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.

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. z 2003 r. Nr 37, poz. 326).

SMOCZYŃSKI S. 1988. Chemiczne skażenie żywności. WNT, Warszawa.

SMOCZYŃSKI S., DAMICZ W., AMAROWICZ R. 1986. Chemiczne aspekty higieny żywności. PWN, Warszawa.

ŚMIECHOWSKA M. 2002. Studia nad produkcją, jakością i konsumpcją żywności ekologicznej. Akademia Morska w Gdyni.

WALKER C.H., HOPKIN S.P., SIBLY R.M., PEAKALL D.B. 2002 Podstawy ekotoksykologii. PWN, Warszawa.

WARCHLEWSKI J. B. 1993. Kiedy żywność stanowi zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka, PTTŻ, Poznań.

WOJCIECHOWSKA-MAZUREK M., STARSKA K., BRULIŃSKA-OSTROWSKA E., PLEWA M., BIERNAT U., KARŁOWSKI K. 2008a. Monitoring zanieczyszczenia żywności pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia Część I. Produkty zbożowe pszenne, warzywne, cukiernicze oraz produkty dla niemowląt i dzieci (rok 2004). Roczniki PZH 59(3): 251–266.

WOJCIECHOWSKA-MAZUREK M., STARSKA K., BRULIŃSKA-OSTROWSKA E. PLEWA M., KARŁOWSKI K. 2008b. Ocena zanieczyszczenia żywności pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia. Bromat. Chem. Toksykol., 41(3): 468–474.