

Paulina Duma, Małgorzata Pawłos¹⁾, Mariusz Rudy

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W WYBRANYCH PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH WOJEWÓDZTWA PODKARPACKIEGO

Katedra Przetwórstwa i Towaroznawstwa Rolniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego

Kierownik: prof. dr hab. *M. Zin*

¹⁾Zakład Technologii Mleczarstwa

Kierownik: dr hab. inż. *A. Znamiorska*, prof. UR

Celem pracy była ocena stopnia bioakumulacji wybranych metali ciężkich (arsen, ołów, kadm, rtęć) w niektórych produktach spożywczych tj. w mleku, w tkance mięśniowej ryb i trzody chlewnej oraz w wątrobie.

Oznaczanie zawartości arsenu wykonano – metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z generacją wodorków HGAAS, wg PN-EN 14627:2005; ołowiu i kadmu – metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z atomizacją w piecu grafitowym FGAAS, wg PN-EN 14084:2004; rtęci – techniką zimnych par metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, wg PN-EN 13806:2003.

Przeprowadzone badania wskazują, że oceniane produkty pochodzenia zwierzęcego, nie stwarzają zagrożenia zdrowotnego, ponieważ dopuszczalne poziomy zawartości metali ciężkich nie zostały przekroczone. Ponadto zawartość tych pierwiastków w kolejnych latach badań nie wykazały tendencji wzrostowej.

Hasła kluczowe: metale ciężkie, mleko, mięso ryb, mięso wieprzowe, wątroby wieprzowe.

Key words: heavy metals, milk, fish muscle, pork, pork's liver.

Bezpieczeństwo i jakość żywności wzbudza dziś szczególne zainteresowanie zarówno instytucji zajmujących się szeroko rozumianym zdrowiem publicznym, jak i samych konsumentów. Obecność zanieczyszczeń chemicznych jest jednym z kryteriów oceny bezpieczeństwa produktów przeznaczanych do konsumpcji. Dlatego też od wielu lat prowadzi się szeroko zakrojony monitoring zawartości tych substancji w środkach spożywczych i porównuje ich zawartość z normami, aby określić jakość zdrowotną żywności. Badania takie stały się obecnie integralną częścią procesu wytwarzania żywności i nadzoru nad produkcją pasz dla zwierząt (1, 2, 3).

Szczególne miejsce zajmuje ocena zagrożenia dla ludzi i zwierząt ze strony substancji toksycznych w tym głównie metali ciężkich. Zanieczyszczenia te, należy zaliczyć do skażeń chemicznych powstałych w wyniku różnych procesów naturalnych, przetwórczych i migracji oraz przypadkowych skażeń.

Metale ciężkie należą obecnie do jednych z najgroźniejszych zanieczyszczeń środowiska. Do najbardziej toksycznych zaliczyć należy kadm (Cd), ołów (Pb), rtęć (Hg) oraz arsen (As). Pierwiastki te odznaczają się najwyższym współczynnikiem

kumulacji, który wynosi od 10 do 600% (4, 5). Oddziaływanie ich na organizm człowieka oraz poszczególne narządy, jest zróżnicowane i zależy od ilości wchłoniętej dawki, czasu trwania procesu skażenia oraz wieku konsumenta.

Zwierzęta w porównaniu do człowieka reagują nieco inaczej, dochodzi tu do zmian w funkcjonowaniu samego organizmu oraz zmian anatomopatologicznych w narządach wewnętrznych i tkankach, a w szczególności w układzie wydalniczym, naczyniowym i kostnym. W skrajnych przypadkach może doprowadzić do zaburzeń w funkcjonowaniu systemu nerwowego oraz układu rozrodczego. Literatura fachowa często donosi, iż produkty takie jak mięso, mleko i podroby mogą zawierać podwyższone ilości metali ciężkich, a w szczególności: kadmu, ołowiu i rtęci (6).

Celem pracy była ocena stopnia bioakumulacji wybranych metali ciężkich, w niektórych podstawowych produktach spożywczych tj. w mleku, w tkance mięśniowej ryb i trzody chlewnej oraz w wątrobie.

MATERIAŁ I METODY

Materiał doświadczalny stanowiły produkty spożywcze takie, jak: mleko, mięso wieprzowe i ryb oraz wątroba wieprzowa, które były pobierane w ilości 10 prób w każdym roku z wybranych gospodarstw indywidualnych województwa podkarpackiego przez 9 lat, tj. od 2002 do 2010 r.

Oznaczanie zawartości arsenu wykonano – metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z generacją wodorków HGAAS, wg PN-EN 14627:2005 (7); ołowiu i kadmu – metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z atomizacją w piecu grafitowym FGAAS, wg PN-EN 14084:2004 (8); rtęci – techniką zimnych par metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej, wg PN-EN 13806:2003 (9). Zawartość pierwiastków toksycznych w ocenianych próbkach wyrażono w mg/kg świeżej masy, biorąc pod uwagę wszystkie procesy ilościowe podczas przygotowania materiału badań oraz uwzględniając próby kontrolne.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badania własne (tab. I) wskazują na kumulację czterech podstawowych pierwiastków toksycznych w mięsie i wątrobie trzody chlewnej, w mięsie ryb oraz w mleku pochodzącym z terenu województwa podkarpackiego.

Należy stwierdzić, że mleko jest podstawowym napojem spożywanym każdego dnia przez wszystkie grupy wiekowe, w związku z tym powinno korzystnie wpływać na zdrowie konsumentów, a już na pewno nie powinno stanowić żadnego zagrożenia toksykologicznego. Jak podaje literatura w mleku występuje ok. 25 pierwiastków śladowych, ale nie powinno zawierać nadmiernych ilości substancji chemicznych w tym również metali ciężkich. Ponadto ich koncentracja jest zmienna i zależy od wielu czynników, głównie od zawartości danego pierwiastka w glebie, paszy, wodzie i powietrzu, stopnia ich bioprzyswajalności, a także zjawiska interakcji międzypierwiastkowej (10, 11).

Tabela I. Zawartość metali ciężkich w wybranych produktach spożywczych pozyskanych na terenie województwa podkarpackiego w poszczególnych latach (mg/kg)
 Table I. Content of heavy metals in selected food products collected in the Podkarpackie Province in different years (mg/kg)

Rok	Mleko				Mięso wieprzowe				Mięso ryb				Wątroba wieprzowa			
	As	Cd	Pb	Hg	As	Cd	Pb	Hg	As	Cd	Pb	Hg	As	Cd	Pb	Hg
2002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	0,002	0,034	0,002	0,014	0,003	0,022	0,009	0,002	0,112	0,100	0,003
2003	<0,05	0,002	0,006	<0,001	<0,05	0,004	0,03	0,001	<0,05	0,008	0,058	0,012	<0,05	0,01	0,01	0,002
2004	<0,05	0,001	0,004	<0,001	<0,05	0,008	0,046	0,001	<0,05	0,009	0,066	0,005	<0,05	0,099	0,088	<0,001
2005	<0,05	<0,001	0,003	<0,001	<0,05	0,009	0,047	<0,001	<0,05	0,019	0,053	0,016	<0,05	0,101	0,083	0,001
2006	<0,05	<0,001	0,005	<0,001	<0,05	0,013	0,045	<0,001	<0,05	0,01	0,052	0,017	<0,05	0,098	0,123	0,001
2007	<0,05	0,001	0,004	<0,001	<0,05	0,004	0,038	<0,001	<0,05	0,004	0,019	0,022	<0,05	0,103	0,037	0,001
2008	<0,05	<0,001	0,008	<0,001	<0,05	0,011	0,030	<0,001	<0,05	0,007	0,067	0,030	<0,05	0,129	0,046	0,001
2009	<0,05	<0,001	0,015	<0,001	<0,05	0,002	0,019	<0,001	0,014	0,003	0,111	0,009	<0,05	0,046	0,133	<0,001
2010	<0,001	0,001	0,003	<0,001	<0,001	0,010	0,072	<0,001	0,010	0,003	0,043	0,015	<0,001	0,039	0,268	<0,001
\bar{x}	0,0039	0,001	0,006	<0,001	0,039	0,007	0,040	0,001	0,037	0,007	0,055	0,015	0,039	0,092	0,110	0,001

Analiza wyników zamieszczonych w tab. I potwierdza wcześniej przedstawioną tezę, iż mleko zawiera stosunkowo niewielką ilość metali ciężkich w porównaniu do pozostałych surowców spożywczych analizowanych w pracy. Ponadto, w żadnym z oznaczanych pierwiastków nie zostały przekroczone limity dopuszczalnych poziomów stężeń, wręcz są dalekie do osiągnięcia wartości granicznych (tab. II). Dodatkowo należy stwierdzić, iż analiza danych liczbowych w poszczególnych latach badań nie wykazała wzrostu zawartości badanych pierwiastków w każdym kolejnym roku i układała się na niskim poziomie. W związku z tym należy stwierdzić, iż mleko pobrane w indywidualnych gospodarstwach województwa podkarpackiego, stanowi prozdrowotny napój i spożywanie jego w dużych ilościach nie stanowi żadnego zagrożenia dla zdrowia konsumentów. W celu porównania i wykazania małej koncentracji szkodliwych substancji w mleku można przytoczyć badania *Szkody i Żmudzkiego* (12), w których oznaczono zawartość tych pierwiastków na poziomie: Pb – 0,004 mg/kg, Cd – <0,001 mg/kg, As – 0,001 mg/kg, Hg – <0,001 mg/kg.

Tab e l a II. Najwyższe dopuszczalne stężenie metali ciężkich w środkach spożywczych (mg/kg) (14)

Table II. Maximum concentrations of heavy metals in foodstuffs (mg/kg)

Produkty	Metale ciężkie			
	Arsen	Kadm	Ołów	Rtęć
Mleko krowie	0,1	0,01	0,02	0,01
Mięso wieprzowe	0,02	0,05	0,1	0,02
Mięso ryb	4,0	0,05	0,2	0,5
Wątroba wieprzowa	0,5	0,5	0,5	0,5

Dalsza analiza wyników zamieszczonych w tab. I wskazuje, iż spośród trzech rodzajów tkanek pochodzenia zwierzęcego w największym stopniu metale ciężkie kumulowały się w wątrobie. Powszechnie wiadomo, że narządy wewnętrzne jako filtry związków chemicznych dostających się do organizmu, są w największym stopniu narażone na odkładanie się metali ciężkich. Szczególnie wysoką zawartość w tkance tego organu odnotowano dla kadmu i ołowiu, gdzie średnie stężenie wymienionych pierwiastków w całym okresie badań wynosiło odpowiednio: Cd – 0,092 mg/kg, Pb – 0,110 mg/kg. Pozostałe dwa pierwiastki tj. arsen i rtęć układały się na bardzo niskim poziomie (w porównaniu do mleka, mięsa ryb oraz trzody chlewnej) i wynosiły odpowiednio: As – 0,039 mg/kg, Hg – 0,001 mg/kg. Natomiast analiza ołowiu w poszczególnych latach wykazała, że pierwiastek ten odkłada się na zróżnicowanym poziomie. Na przykład w 2010 r. ilość ołowiu była bardzo wysoka i wynosiła 0,268 mg/kg, a w roku 2009 – 0,133 mg/kg. Przedstawione wartości są wysokie jak na surowiec pochodzenia wieprzowego (zwierzęta tego gatunku nie są długowiecznymi jak konie czy bydło), jednak przytoczone dane nie przekraczają wartości granicznych, które dla wątroby wynoszą 0,5 mg/kg (13). Natomiast w latach 2003, 2007, 2008 stężenie tego pierwiastka było minimalne i wynosiło odpowiednio: 0,01 mg/kg; 0,037 mg/kg; 0,046 mg/kg. Istotnym spostrzeżeniem w tej analizie jest fakt, iż w poszczególnych latach ilość tego pierwiastka nie wykazuje tendencji wzrostowej w każdym kolejnym roku, co mogłoby wskazywać na postępującą degradację

środowiska. Takiego rozkładu wyników w ciągu 9. lat nie stwierdzono ani w przypadku ołowiu, ani w pozostałych metalach ciężkich.

Należy zaznaczyć, że badania innych autorów wykazały, iż wątroba jest organem, który kumuluje duże ilości szkodliwych pierwiastków, a przede wszystkim ołowiu. *Krelowska-Kulas* (14) wykazała znacznie wyższą zawartość ołowiu w wątrobie pochodzącej od trzody chlewnej z okolic Krakowa (0,32 mg/kg), natomiast niższą z terenów rolniczych (0,03 mg/kg). Podobne wartości uzyskano również w badaniach prowadzonych przez *Kolacz* i współpr. (15), gdzie zawartość ołowiu w wątrobach wynosiła 0,338 mg/kg. Koncentrację na podobnym poziomie do wyników zamieszczonych w tab. I wykazał także *Rudy* (16), który oznaczył zawartość ołowiu w wątrobach trzody chlewnej pochodzącej z województwa podkarpackiego na poziomie 0,095 mg/kg.

W niniejszych badaniach analizie poddano również mięso wieprzowe pozyskiwane w województwie podkarpackim, które jest zwykle w mniejszym stopniu nośnikiem metali ciężkich w porównaniu z wątrobami badanych zwierząt. Analiza danych liczbowych zamieszczonych w tab. I wskazuje, że w surowcu tym, jedynie ołów w porównaniu do pozostałych metali ciężkich odkładał się w nieco większych ilościach, gdyż średnia za cały okres badań wynosiła 0,040 mg/kg. Ilość ta w porównaniu do wartości granicznej (najwyższe dopuszczalne stężenie dla ołowiu wynosi 0,1 mg/kg) jest bardzo mała i nie wykazuje tendencji wzrostowej w ciągu 9. lat. W roku 2000 *Kolacz* i współpr. (15) prowadzili badania na świniami z rejonu oddziaływania przemysłu miedzianego województwa lubuskiego. Autorzy ci stwierdzili, że poziom ołowiu w analizowanym mięsie był zróżnicowany, a największe stężenie tego pierwiastka wynosiło 0,054 mg/kg. W celu porównania należy przytoczyć również wyniki badań *Szkody* i *Zmudzkiego* (12), którzy wykazali, iż średnia zawartość ołowiu w mięsie świn kształtowała się na nieco niższym poziomie i wynosiła 0,023 mg/kg.

Kolejnym surowcem, który został przebadany w niniejszej pracy było mięso ryb, które stanowi istotny składnik w żywieniu człowieka. Dostarcza ono cennych składników odżywczych, szczególnie kwasów omega-3 (17). Poza prozdrowotnymi składnikami odżywczymi, mięso ryb i ich przetwory mogą zawierać również substancje niepożądane w żywieniu człowieka. W mięsie tym, wielu autorów wykazuje często podwyższoną zawartość metali ciężkich, a w szczególności rtęci. Dlatego też ryby bardzo często wykorzystywane są jako bioindykatory zanieczyszczenia środowiska substancjami toksycznymi czy szkodliwymi dla zdrowia konsumentów (18, 19).

Wyniki zamieszczone w tab. I wskazują, iż tkanka mięsna pozyskiwana od ryb z województwa podkarpackiego zawiera dużo więcej rtęci, niż w przypadku wcześniej analizowanych i omawianych produktach pochodzenia zwierzęcego, gdyż układała się na przeciętnym poziomie 0,015 mg/kg. Ten fakt potwierdza wcześniej opisane przypuszczenia, iż mięso ryb zawiera więcej rtęci w porównaniu do innych gatunków zwierząt pochodzących z badanego regionu. Najprawdopodobniej pierwiastek ten przedostaje się do wód śródlądowych za pośrednictwem ścieków melioracyjnych z pól uprawnych, na których rolnicy stosują duże ilości nawozów i środków ochrony roślin.

Należy również stwierdzić, że zawartość ołowiu u tego gatunku zwierząt była także nieco wyższa niż w mięsie wieprzowym czy w mleku i wynosiła średnio 0,055 mg/kg. Porównując wykazaną w tab. I zawartość ołowiu do wyników uzy-

skanych w przypadku ryb przez *Woroń* i *Danowską* (20) należy stwierdzić, iż w ich badaniach koncentracja tego pierwiastka układała się na bardzo podobnym poziomie i wynosiła 0,059 mg/kg. Do zbliżonych wniosków doszedł *Rudy* (16), który prowadził badania mięsa ryb pozyskiwanych z województwa podkarpackiego i określił zawartość ołowiu na poziomie 0,059 mg/kg. Należy stwierdzić, że wartość ta jest dużo niższa od maksymalnego dopuszczalnego stężenia ołowiu, które wynosi 0,2 mg/kg (tab. II).

WNIOSKI

Analiza uzyskanych wyników, pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Mleko pozyskane w badanym rejonie jest produktem spożywczym zawierającym najmniejszą ilość metali ciężkich.
2. Wątroba kumuluje największe ilości ołowiu i kadmu, jednak wartości te nie przekraczają dopuszczalnych stężeń granicznych.
3. W mięsie wieprzowym w największym stopniu z czterech badanych metali ciężkich odkładał się ołów, jednak jego poziom był dużo niższy od dopuszczalnych stężeń.
4. Mięso ryb odznaczało się największą ilością rtęci i ołowiu w porównaniu do mięsa wieprzowego i mleka.
5. Analizując zawartość metali ciężkich w kolejnych latach (od 2002 do 2010 r.), nie wykazano w poszczególnych surowcach spożywczych tendencji wzrostowej.

P. Duma, M. Pawłós, M. Rudy

CONTAMINATION OF SELECTED FOOD PRODUCTS BY HEAVY METALS IN THE PODKARPACKIE PROVINCE

Summary

The aim of this study was to determine the degree of bioaccumulation of selected heavy metals in some basic food products, such as milk, muscle tissue of fish and pigs, as well as in pork liver. Ten samples of food products specified above were collected each year during 2002–2010 from selected farms in the Podkarpackie Province. Determination of arsenic content was made by hydride generation atomic absorption spectrometry (HGAAS) according to PN-EN 14627:2005; levels of lead and cadmium were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (FGAAS), PN-EN 14084:2004, and cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) according to PN-EN 13806:2003 was applied to determine mercury content. The results show that the analyzed products do not present risk to human health because the content of heavy metals in the tested products did not exceed the maximum admissible values. Moreover, the contents of these elements in consecutive years of the study period do not show an upward trend.

PIŚMIENNICTWO

1. *Bijok B., Bijok F.*: Surowce i technologia żywności. WSiP, Warszawa, 2004. – 2. *Juszczak L.*: Chemiczne zanieczyszczenie żywności i metody ich oznaczania. Cz. I. Laboratorium. 2008; (3): 38-42. – 3. *Zajączkowska A.*: Podstawy przetwórstwa spożywczego. Format-AB, Warszawa, 1998. – 4. *Pyrz M.*: Transfer kadmu, ołowiu, cynku, miedzi i magnezu z organizmu potomstwa poprzez zdrowo i chorobowo zmieniony gruczoł mlekowy owiec. Wyd. AR, Lublin, 2006. – 5. *Seńczuk W.*: Tok-

sykologia współczesna. PZWL, Warszawa, 2005. – 6. *Dobrzański Z., Kolacz R., Bodak E.*: Metale ciężkie w środowisku zwierząt. *Med. Wet.*, 1996; (9): 570-574. – 7. PN-EN 14627 (2005). Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie całkowitej zawartości arsenu i seleniu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generacją wodorków (HGAAS) po mineralizacji ciśnieniowej. – 8. PN-EN 14084 (2004). Artykuły żywnościowe Oznaczanie pierwiastków śladowych Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi i żelaza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji mikrofalowej. – 9. PN-EN 13806 (2003). Artykuły żywnościowe Oznaczanie pierwiastków śladowych Oznaczanie zawartości rtęci techniką zimnych par. – 10. *Dobrzański Z., Górecka H., Opaliński S., Chojnacka K., Kolacz R.*: Zawartość pierwiastków śladowych i ultra śladowych w mleku i krwi krów. *Med. Wet.*, 2005; 61(3): 301-304.

11. *Górska A., Litwińczuk Z.*: Występowanie ołowiu i kadmu oraz substancji hamujących w mleku województwa siedleckiego. *Med. Wet.*, 1996; 52(9): 591-592. – 12. *Szkoda J., Żmudzki J.*: Ołów, kadm, rtęć i arsen w żywności pochodzenia zwierzęcego, ocena ryzyka. *Roczn. PZH*, 2003; T 54. – 13. Rozporządzenie Komisji WE NR 466/2002 z dnia 8 marca 2001. – 14. *Krelowska-Kulas M.*: Badanie zawartości metali w mięśniach i narządach wewnętrznych zwierząt rzeźnych. *Produkcja zwierzęca i przetwórstwo. Zeszyty Naukowe AR Kraków*, 1993; (329): 179-183. – 15. *Kolacz R., Dobrzański Z., Króliczewski B., Kolacz P.*: Zawartość metali ciężkich w tkankach świń z rejonu oddziaływania przemysłu miedziowego. *Roczniki Nauk Zootechnicznych*, 2000; (27,1): 341-349. – 16. *Rudy M.*: Zawartość zanieczyszczeń środowiskowych w tkankach w zależności od wieku zwierząt i składu chemicznego mięsa. *Wyd. UR Rzeszów*, 2010. – 17. *Kołodziejczyk M.*: Spożycie ryb i przetworów rybnych w Polsce – analiza korzyści i zagrożeń. *Roczn. PZH*, 2007; (58, 1): 287-293. – 18. *Portman J.E.*: The Levels of certain metals in fish from costal waters around England and Wales, *Aquaculture*, 1972; (1): 91-96. – 19. *Statham C.N., Melancon M.J., Lech J.J.*: Bioconcentration of xenobiotic in trout bile a proposed monitoring aid for some waterborne chemicals. *Science*, 1976; (193): 680-681. – 20. *Woroń J., Danowska B.*: Warunki środowiskowe polskiej sfery Południowego Bałtyku w 2001 roku. *Materiały Oddziału Morskiego IMGW, Gdynia*, 2004.

Adres: 35-601 Rzeszów, ul. Zelwerowicza 4.