

Elżbieta Tońska, Joanna Łuczyńska, Beata Paszczyk

POZIOM WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH (OŁÓW, KADM I RTĘĆ) W MARCHWI EKOLOGICZNEJ W ZALEŻNOŚCI OD KRAJU POCHODZENIA

Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności,
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie
Kierownik: prof. dr hab *E. Gujska*

Celem badań było ustalenie średnich zawartości pierwiastków toksycznych, takich jak kadm, ołów i rtęć w próbkach marchwi, pochodzącej z upraw ekologicznych różnych krajów, dostępnej na rynku polskim. Oznaczone średnie zawartości poszczególnych pierwiastków okazały się zróżnicowane, w zależności od pochodzenia marchwi. Największą ilością kadmu (0,0036 mg/kg) i ołowiu (0,0084 mg/kg) odznaczała się marchew pochodząca z Niemiec. Oznaczono również niewielkie ilości rtęci; najwięcej znajdowało się w marchwi pochodzącej z Holandii (0,0005 mg/kg).

Słowa kluczowe: marchew, kadm, ołów, rtęć, ekologia.

Key words: carrots, cadmium, lead, mercury, ecology.

Wzrasta wciąż zainteresowanie konsumentów surowcami roślinnymi znajdującymi się na rynku, ich jakością, pochodzeniem i ceną. Spośród wielu surowców roślinnych na szczególną uwagę zasługuje marchew, która należy do najczęściej spożywanego warzywa, praktycznie przez wszystkich konsumentów, niezależnie od wieku. Marchew należy do warzyw, do których z gleby mogą przenikać różne związki szkodliwe (1). Do najbardziej szkodliwych dla zdrowia konsumentów, obecnych w marchwi składników mineralnych zalicza się rtęć, kadm, ołów, a także arsen, chrom i nikiel. Obecność ich w surowcach roślinnych, między innymi w marchwi, w dużym stopniu zależy od miejsca uprawy, składu gleby oraz od zawartości tych związków w nawozach mineralnych. Na zawartość szkodliwych składników mineralnych wpływa również infrastruktura przemysłowa kraju, rozwój dróg i transportu, a także występujące blisko upraw ścieki komunalne i rolnicze. Najsilniejszy wpływ na zawartość związków metali ciężkich mają czynniki nawozowo-glebowe: typ gleby, skład granulometryczny, zawartość substancji organicznej, właściwości sorpcyjne, odczyn oraz potencjał oksydo-redukcyjny. Do nawozów mineralnych najbardziej zanieczyszczonych metalami ciężkimi, w kolejności należą: fosforowe, wapniowe, potasowe i azotowe (2, 3, 4). Zagrożenie dla zdrowia ze strony metali ciężkich wynika z ich toksyczności. Takie pierwiastki jak: kadm, ołów, rtęć czy arsen nie spełniają pożytecznej roli w organizmie, odznaczają się wyłącznie szkodliwym działaniem, które może być tolerowane przez zdrowego człowieka w ściśle określonych granicach. Działanie toksyczne tych metali wynika z ich trwałości w środowisku,

kumulacji ich w tkankach miękkich i w kościach, jak również wybiórczego działania na niektóre układy, między innymi oddechowy, pokarmowy czy odpornościowy. Uważane są za szczególnie niebezpieczne dla organizmów młodych, które często są konsumentami znacznych ilości tego warzywa. Metale wpływają bardzo szkodliwie na płodność i zdolności rozrodcze. Wiele metali ciężkich wykazywać może oddziaływania kancerogenne, teratogenne czy mutagenne (5, 6).

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiła marchew pochodząca z upraw ekologicznych, zakupiona w supermarketach. Opakowania opatrzone były etykietą, która zawierała między innymi: nazwę artykułu, masę, kraj pochodzenia oraz znak zgodności z Rozporządzeniem UE (Rolnictwo Ekologiczne). Badania prowadzono przez dwa lata. Łącznie zakupiono 36 opakowań marchwi, które stanowiły próbki do badań, w tym 18 opakowań pochodziło z Holandii, 12 z Włoch oraz 6 z Niemiec. Z każdego opakowania przygotowano próbkę średnią.

Korzenie marchwi po oczyszczeniu i rozdrobnieniu naważono do parownic kwarcowych. W celu mineralizacji próbek suszono je w temp. 105°C, następnie zwęglano na płytkach elektrycznych i spopieliano w piecach elektrycznych w temp. 480°C, do uzyskania białej barwy popiołu. Otrzymany popiół roztwarzano w 5 cm³ kwasu azotowego (Suprapur) o stęż. 5 mol/dm³, następnie przenoszono ilościowo do kolb miarowych, uzupełniając wodą dejonizowaną. Z próbkami badanymi sporządzono jednocześnie próby odczynnikowe. Wykonano również analizę certyfikowanego materiału odniesienia o znanej zawartości pierwiastków. Zawartość kadmu i ołowiu w próbkach marchwi objętej doświadczeniem oznaczono metodą bezplamieniowej spektrometrii atomowej, przy zastosowaniu atomizera elektrotermicznego (pieca grafitowego GFAAS) w spektrometrze iCE 3000 SERIES –THERMO – Anglia, wyposażonego w stację danych GLITE, odpowiednie lampy katodowe oraz korekcję tła (Zeemana). Pomiarów dokonano przy następujących długościach fal (nm): Cd – 288,8 i Pb – 217,0. Zawartość rtęci oznaczono przy zastosowaniu aparatu DMA 80, wyposażonego w niskociśnieniową lampę rtęciową. Pomiarów dokonano przy dł. fali – 253,65 nm, w zakresie pomiarowym 0 – 15 ng. Obliczeń statystycznych otrzymanych wyników zawartości ołowiu, kadmu i rtęci w marchwi objętej doświadczeniem dokonano za pomocą pakietu Statistica 10. Wyliczone wyniki przedstawiono w mg/kg mokrej masy marchwi (tab I).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Przeprowadzone badania wykazały, że najmniejszą ilość kadmu oznaczono w marchwi ekologicznej pochodzącej z Holandii, która wynosiła 0,0016 mg/kg i różniła się istotnie ($p \leq 0,05$) od zawartości kadmu w marchwi z Włoch – 0,0029 mg/kg i Niemiec – 0,0036 mg/kg. *Leszczyńska* (7) wykazała zdecydowanie większe zawartości kadmu w marchwi ekologicznej – 0,04 mg/kg. W badaniach prowadzonych przez *Śmiechowską* i *Florek* (8), wykazano zawartość kadmu w ilości

0,010 mg/kg. Zdecydowanie wyższe poziomy w marchwi ekologicznej oznaczyły *Kawecka* i współpr. (9). Średnia zawartość tego pierwiastka stwierdzona przez powyższe autorki wynosiła – 0,30 mg/kg. W korzeniach marchwi zawartość tego pierwiastka oznaczył *Smoleń* (2) i wyniosła ona od 0,027 (uprawa polowa) do 0,050 mg/kg (uprawa wazonowa). *Bednarek* i współpr. (10) wykazali, że średnia zawartość kadmu w marchwi konwencjonalnej z różnych regionów wynosiła 0,057 mg/kg. Natomiast *Śmigiel* (6) w wybranych odmianach marchwi, pochodzącej z różnych poletek uprawnych wykazała, że zawartość kadmu wahała się w zakresie od 0,05 do 0,08 mg/kg. *Bartodziejska* i współpr. (11) prowadzili badania, w wyniku których otrzymali średnio 0,048 mg kadmu w kilogramie świeżej marchwi, pochodzącej z samodzielnej produkcji rolnej. Wielu autorów wykazało, że zawartość kadmu w marchwi przekraczała dopuszczalny poziom ($> 0,1$ mg/kg) (12). W marchwi pochodzącej z upraw działkowych *Szwalec* i *Mundała* (13) oraz *Właśniewski* i *Hajduk* (14) oznaczyli średnie zawartości tego pierwiastka, wynoszące odpowiednio: 0,13 mg/kg i 0,29 mg/kg. Badania przeprowadzone przez *Nedelescu* i współpr. (15) również wykazały przekroczenie dopuszczalnych norm na zawartość kadmu w marchwi, pochodzącej z dwóch obszarów przemysłowych Rumunii (0,27 mg/kg i 0,37 mg/kg). *Kugonić* i *Grčman* (16) prowadzili badania zawartości kadmu w marchwi uprawianej w różnych odległościach od terenów zanieczyszczonych (Słowenia), które mieściły się w granicach 0,3–0,8 mg/kg.

Tabela 1. Średnie zawartości pierwiastków toksycznych w marchwi ekologicznej z różnych krajów UE (mg/kg mokrej masy)

Table 1. Mean levels of toxic elements in organic carrots from different EU countries (mg/kg wet weight)

Pierwiastek	Holandia (n = 18)	Włochy (n = 12)	Niemcy (n = 6)
Cd	0,0016 ^b ± 0,0008	0,0029 ^a ± 0,0009	0,0036 ^a ± 0,0015
Pb	0,0051 ^b ± 0,0023	0,0019 ^c ± 0,0005	0,0084 ^a ± 0,0013
Hg	0,0005 ^a ± 0,0001	0,0003 ^b ± 0,00005	0,0004 ^{a,b} ± 0,00004

a, b, c – statystycznie istotne różnice ($p \leq 0,05$)

Zawartość ołowiu w badanej marchwi z różnych krajów była zróżnicowana statystycznie ($p \leq 0,05$). Najmniejszą zawartość wykazano w marchwi z Włoch (0,0019 mg/kg), ponad 2,5 razy więcej ołowiu zawierała marchew z Holandii (0,0051 mg/kg), a ponad cztery razy więcej marchew z Niemiec (0,0084 mg/kg). Otrzymane wyniki zawartości ołowiu nie przekraczały najwyższych dopuszczalnych poziomów (17). Podobne badania oznaczania ołowiu w marchwi ekologicznej prowadzili między innymi: *Leszczyńska* (7), *Śmiechowska* i *Florek* (8), *Kawecka* i współpr. (9). Wykazali oni średnie zawartości tego pierwiastka odpowiednio: 0,18; 0,08; 0,03 mg/kg. Zbliżone poziomy, lecz wyższe od wykazanych w badaniach własnych otrzymali między innymi: *Bednarek* i współpr. (10) w marchwi konwencjonalnej – 0,049 mg/kg, *Orzeł* i współpr. (18) w marchwi z rejonu huty – 0,046 mg/kg, *Bartodziejska* i współpr. (11) w marchwi pochodzącej z samodzielnej produkcji – 0,040 mg/kg oraz *Szwalec* i *Mundała* (13) w marchwi z upraw działkowych – 0,040 mg/kg. Według *Larsena* i współpr. (19) zawartość ołowiu w marchwi dostępnej na rynku duńskim wynosiła 0,020 mg/kg i była zbliżona do stężenia tego pierwiastka w marchwi

pochodzącej z Włoch. Wartość przekraczającą dopuszczalny poziom ołowiu (12) w różnych odmianach marchwi pochodzących z upraw konwencjonalnych wykazała *Śmigiel* (6) (od 0,17 do 0,33 mg/kg), jak również *Nedelescu* i współpr. (15) (0,11 do 0,54 mg/kg).

W badanej marchwi oznaczono niewielkie ilości rtęci. Zawartość tego pierwiastka w marchwi holenderskiej różniła się statystycznie od zawartości w marchwi włoskiej ($p \leq 0,05$). Wynosiły one odpowiednio: 0,0005 mg/kg i 0,0003 mg/kg. W marchwi niemieckiej oznaczono 0,0004 mg/kg. Badania prowadzone przez *Wykę* i współpr. (20) dotyczące zawartości rtęci w marchwi, pochodzącej z gospodarstw rolnych z rejonu oddziaływania huty wykazały niższy jej poziom, który wynosił 0,0002 mg/kg. Badania *Bartodziejskiej* i współpr. (11) wykazały w świeżej dojrzałej marchwi, zakupionej na targowiskach średnio 0,0011 mg Hg/1 kg.

WNIOSKI

1. W przeprowadzonych badaniach oznaczone poziomy poszczególnych pierwiastków toksycznych w marchwi ekologicznej z różnych krajów Unii Europejskiej okazały się zróżnicowane.
2. Wykazano występowanie metali ciężkich (kadmu, ołowiu i rtęci) we wszystkich próbkach marchwi, jednak ich zawartości były zdecydowanie niższe od wielkości uznawanych za dopuszczalne.
3. Największą zawartością kadmu i ołowiu charakteryzowała się marchew pochodząca z Niemiec, natomiast rtęci marchew pochodząca z Holandii.

E. Tońska, J. Łuczyńska, B. Paszczyk

LEVELS OF SOME HEAVY METALS IN ORGANIC CARROTS DEPENDING ON THE COUNTRY OF ORIGIN

Summary

The aim of the study was to determine the average content of toxic elements, such as cadmium, lead and mercury in samples of carrots from organic farming from different countries available in the Polish market. The determined average content of individual elements varied, depending on the origin of the carrots. The highest amounts of cadmium (0.0036 mg/kg) and lead (0.0084 mg/kg) were determined in carrots from Germany. Amounts of mercury were found to be small, with the highest amounts in carrots from the Netherlands (0.0005 mg/kg).

PIŚMIENNICTWO

1. *Szpyrka E., Sadlo S., Jazwa A.*: Incydentalne przypadki wykrywania pozostałości DDT w materiale roślinnym i w glebie. Post. w Ochr. Roślin, 2007; 47(4): 95-98. – 2. *Smoleń S., Sady W., Ledwożyw-Smoleń I.*: Quantitative relations between the content of selected trace elements in soil extracted with 0.03 M CH_3COOH or 1 M HCl and its total concentration in carrot storage roots. Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus, 2010; 9(4): 3-12. – 3. *Brzeziński M., Sosulski T.*: Wpływ wieloletniego nawożenia na zawartość ruchomych form manganu i żelaza w glebie lekkiej. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2009; 541: 73-79. – 4. *Bielińska E. J.*: Wpływ ryzوسفery na zawartość kadmu i ołowiu w glebach i roślinach warzywnych z terenów o zróżnicowanej antropopresji. J. Res. Appl. Agric. Engng., 2009; 54(3): 16-20. – 5. *Kondej D.*:

Metale ciężkie – korzyści zagrożenia dla zdrowia i środowiska. *Bezp. Pracy.*, 2007; 2: 25-27. – 6. *Śmigiel D.*: Kumulacja metali ciężkich (Pb, Cd) w wybranych warzywach różnych odmian. *Roczn. PZH*, 1994; 45(4): 279-284. – 7. *Leszczyńska T.*: Porównanie zawartości wybranych metali ciężkich w warzywach pochodzących ze sklepów z żywnością ekologiczną oraz placów targowych Krakowa. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999; 32(2): 191-196. – 8. *Śmiechowska M., Florek A.*: Zawartość metali ciężkich w wybranych warzywach z uprawy konwencjonalnej, ekologicznej i działkowej. *J. Res. Appl. Agric. Engng.*, 2011; 56(4): 152-156. – 9. *Kawecka W., Rychlik E., Rachtan-Janicka J., Wrońska A.*: Obecność kadmu i ołowiu w warzywach i zbożach pochodzących z uprawy konwencjonalnej i ekologicznej. *J. Ecol. Health*, 2013; 17(1): 18-21. – 10. *Bednarek W., Tkaczyk P., Dresler S.*: Zawartość metali ciężkich, jako kryterium oceny jakości marchwi. *Acta Agr.*, 2006; 8(4): 779-790.

11. *Bartodziejska B., Gajewska M., Czajkowska A.*: Oznaczanie poziomu zanieczyszczeń metalami ciężkimi żywności pochodzącej z samodzielnej produkcji rolnej techniką spektrometrii absorpcji atomowej. *Ochr. Środ. i Zasob. Natur.*, 2010; 43: 38-44. – 12. *Rozporządzenie Komisji (WE) nr (UE) nr 488/2014 z dnia 12 maja 2014 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów kadmu w środkach spożywczych.* – 13. *Szwalec A., Mundała P.*: Zawartość Cd, Pb, Zn i Cu w warzywach korzeniowych uprawianych w wybranych ogrodach Krakowa. *Ochr. Środ. i Zasob. Natur.*, 2012; 53: 31-40. – 14. *Właśniewski S., Hajduk E.*: Akumulacja kadmu w glebach i wybranych warzywach uprawianych w ogrodach działkowych Rzeszowa. *Roczn. Gleboz.*, 2012; 48(1): 55-60. – 15. *Nedelescu M., Bălălău D., Baconi D., Jula M., Morar D., Gligor A., Bălălău C.*: Preliminary assessment of heavy metals content of vegetables grown in industrial areas in Romania. *Farmacia*, 2015; 63(2): 296-300. – 16. *Kugonič N., Grčman H.*: The accumulation of cadmium, lead and zinc by different vegetables from Zasavje (Slovenia). *Phyton (Austria)*, 1999; 39(3): 161-165. – 17. *Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.* – 18. *Orzel D., Bronkowska M., Figurska-Ciura D., Styczyńska M., Wyka J., Żechalko-Czajkowska A., Biernat J.*: Ocena zanieczyszczenia rtęcią produktów roślinnych z rejonu legnicko-głogowskiego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010; 44(1): 79-85. – 19. *Larsen E.H., Andersen N.L., Møller A., Petersen A., Mortensen G.K., Petersen J.*: Monitoring the content intake of trace elements from food in Denmark. *Food Add. Contam.*, 2002; 19(1): 33-46. – 20. *Wyka J., Orzel D., Figurska-Ciura D., Bronkowska M., Styczyńska M., Żechalko-Czajkowska A., Biernat J.*: Ocena zanieczyszczenia rtęcią produktów roślinnych z rejonu legnicko-głogowskiego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009; 42(2): 189-193.

Adres: ul. 10-957 Olsztyń, ul. Heweliusza 6