

MARIA WOJCIECHOWSKA-MAZUREK, TERESA ZAWADZKA,
 KAZIMIERZ KARŁOWSKI, KRYSZYNA STARSKA,
 KAZIMIERA ĆWIEK-LUDWICKA, ELŻBIETA BRULIŃSKA-OSTROWSKA*

ZAWARTOŚĆ OŁOWIU, KADMU, RTĘCI, CYNKU I MIEDZI W OWOCACH Z RÓŻNYCH REGIONÓW POLSKI

LEAD, CADMIUM, MERCURY, ZINC AND COPPER CONTENT
 IN FRUIT FROM VARIOUS REGIONS OF POLAND

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny
 Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski

Oznaczono zawartość ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w różnych gatunkach krajowych owoców pochodzących z rejonów nie zanieczyszczonych tymi metalami przez obiekty przemysłowe i motoryzację. W latach 1989–1991 zbadano ponad tysiąc próbek owoców oraz ok. 300 próbek gleby.

Zanieczyszczenie środowiska, a tym samym i żywności metalami ciężkimi stanowi istotny problem zdrowotny. Ołów, kadm i rtęć zaliczane są do priorytetowych zanieczyszczeń żywności, tzn. stwarzających największe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego zarówno ze względu na ich właściwości toksykologiczne jak i powszechność występowania oraz aktualny stan narażenia populacji. Również miedź i cynk, pierwiastki, które w określonych ilościach są niezbędne do właściwego przebiegu procesów fizjologicznych w organizmach żywych, w ilościach nadmiernych stanowią zagrożenie dla zdrowia.

Podstawowym źródłem pobrania metali przez człowieka jest żywność. Zanieczyszczenie środowiska sprawia, że pomimo wdrażania do produkcji żywności zasad dobrej praktyki produkcyjnej i rolniczej, nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie obecności zanieczyszczeń chemicznych w żywności. Nie ma też możliwości całkowitego usunięcia ich z żywności – jedynie nieznaczną część, obecną np. na powierzchni warzyw i owoców, można usunąć przez staranne mycie i obieranie.

Metale kumulują się w organizmie, a objawy chorobowe uwidaczniają się z reguły po upływie szeregu miesięcy, lat, a nawet pokoleń. Są to przede wszystkim choroby

* oraz pracownicy Działów Higieny Żywności, Żywienia i Przedmiotów Użytku Wojewódzkich Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych: R. Augustyn, M. Borowska, A. Chorąży-Zarzecka, J. Czech, J. Fil, J. Graczyk, B. Jankiewicz, G. Jaworska, A. Kossakowska, G. Kowalczyk, J. Krzywańska, M. Łuczywek, Z. Mirska, M. Mrówka, M. Oklejewicz, E. Olejnik, M. Orłowski, K. Prokopowicz, Z. Pryl, W. Radłowska, J. Sadowy, S. Siekowska-Ircha, E. Smółka, M. Sulecka, L. Żebrowska.

sercowo-naczyniowe, nerek, układu nerwowego, kostnego, nieprawidłowy rozwój dzieci, zmiany mutagenne i teratogenne, alergię, jak również choroby nowotworowe.

Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Rakiem (IARC) zaliczyła w 1993 r. kadm i jego sole do grupy I – substancji rakotwórczych dla człowieka [8].

Komitet Ekspertów FAO/WHO d/s Substancji Dodatkowych do Żywności, zajmujący się również zanieczyszczeniami, obniżył w 1993 r. wartość PTWI – ustalonego tymczasowo tolerowanego przez człowieka pobrania tygodniowego dla ołowiu do $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ masy ciała, czyli do wartości równej przyjętej w 1986 r. dla dzieci [13, 19]. Ustalona w r. 1972 wartość PTWI dla osób dorosłych była dwukrotnie wyższa [18].

W związku z powyższym powinny zostać zrewidowane poziomy tego metalu dopuszczalne w poszczególnych produktach spożywczych. W ciągu ostatnich lat w wielu krajach miało miejsce znaczne obniżenie zawartości ołowiu w płodach rolnych, na co wpływ wywiera przede wszystkim coraz szersze stosowanie benzyny bezołowiowej [9, 13]. Komitet Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych do Żywności i Zanieczyszczeń rozpatruje obecnie możliwość znacznego obniżenia maksymalnych dopuszczalnych zawartości ołowiu w produktach spożywczych. Dla owoców proponowany jest limit $0,1 \text{ mg Pb}/\text{kg}$. Przy średnim dziennym spożyciu owoców szacowanym na $100\text{--}500 \text{ g}$ (śr. 200 g) pobranie ołowiu wraz z nimi wyniosłoby około $20 \mu\text{g}$ dziennie.

Dopuszczalna w Polsce zawartość ołowiu w owocach wynosi, zgodnie z Zarządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i zanieczyszczeń technicznych w środkach spożywczych i użytkach z dnia 31.03.1993 r. [23], $0,3 \text{ mg}/\text{kg}$; dla owoców jagodowych ustalono limit $0,4 \text{ mg}/\text{kg}$.

Również coraz więcej uwagi poświęca się badaniu zawartości kadmu w żywności. PTWI dla tego metalu wynoszące $7 \mu\text{g}/\text{kg}$ masy ciała, jest kilkakrotnie niższe niż dla ołowiu, a zawartości stwierdzane w żywności często wielokrotnie wyższe, lub tego samego rzędu.

Badania zawartości metali w owocach oraz glebie spod ich upraw wykonywano w latach 1989–1991, w ramach badań monitoringowych koordynowanych przez Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH. Była to kontynuacja badań z lat 1986–1989, obejmujących warzywa gruntowe i szklarniowe [25]. Próbkę pochodziły z rejonów uznanych za nie zanieczyszczone metalami przez przemysł i motoryzację. Wyniki uzyskane w ramach tych prac, obok danych z piśmiennictwa oraz tolerancji obowiązujących w innych krajach, wykorzystywane są przez resort zdrowia przy ustalaniu krajowych limitów zanieczyszczenia płodów rolnych metalami.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Przedmiot badań stanowiły następujące owoce: truskawki, maliny, porzeczki czerwone i czarne, wiśnie, śliwki węgierki, jabłka i gruszki, a również gleba, na której były one uprawiane. Próbkę do badań pobierano po osiągnięciu przez owoce pełnej dojrzałości wegetacyjnej: truskawki w czerwcu, porzeczki w czerwcu i lipcu, maliny i wiśnie w lipcu, gruszki we wrześniu, a jabłka i śliwki we wrześniu i październiku.

Próbki pobierane były w latach 1989–1991 przez Wojewódzkie Stacje Sanitarno-Epidemiologiczne na terenie następujących województw: białostockiego, bielsko-bialskiego, bydgoskiego, ciechanow-

skiego, katowickiego, krośnieńskiego, lubelskiego, łódzkiego, olsztyńskiego, poznańskiego, rzeszowskiego, skierniewickiego, suwalskiego, szczecińskiego i wrocławskiego, bezpośrednio u różnych producentów, w miejscach nie zanieczyszczonych bezpośrednio przez zakłady przemysłowe oraz odpowiednio oddalonych od szos o dużym natężeniu ruchu samochodowego.

Pobierano je w sposób losowy z 15–20 równomiernie oddalonych punktów (próbki „punktowe”), w zależności od powierzchni uprawy, a następnie łączono w próbkę połową o masie ok. 3 kg. Przewidywano pobieranie w ciągu 1 roku w każdym województwie 4–6 próbek połowych owoców, pochodzących z różnych miejscowości.

Dla każdej próbki połowej zbierano u producenta informacje, istotne dla oceny stanu zanieczyszczenia badanych owoców.

Dotyczyły one:

- rodzaju gleby spod upraw ww. owoców.
- rodzaju nawozów stosowanych w ciągu ostatnich 3 lat,
- producenta nawozów,
- ilości stosowanych nawozów (kg/ha),
- miejsca pobrania próbek (miejscowość) i użytkownika.

Z każdej próbki połowej przygotowywano próbkę laboratoryjną, nie później niż do 24 godzin od pobrania. Owoce dokładnie myto wodą (najpierw wodociągową, na końcu płukano wodą destylowaną). Następnie takie owoce jak: truskawki, porzeczki, maliny, wiśnie i śliwki dokładnie mieszano, pobierano 1/4 ich masy, usuwano części niejadalne, rozdrabniano oraz dokładnie mieszano w celu uzyskania jednorodnej próbki laboratoryjnej. W przypadku jabłek i gruszek z każdego owocu wycinano 1/4 część, usuwano części niejadalne, rozdrabniano i dokładnie mieszano.

Z tak przygotowanej jednorodnej próbki laboratoryjnej pobierano po 2 równoległe próbki analityczne po 50 g (do oznaczania rtęci po 10 g).

Do oznaczania zawartości metali zastosowano metody ASA. Zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku oznaczano techniką płomieniową po mineralizacji na sucho – Cu i Zn bezpośrednio z roztworu mineralizatu [24], Pb i Cd w fazie organicznej po ekstrakcji kompleksów metali z 1-pirolidynoditiokarbaminianem amonu [26]. Zawartość rtęci oznaczano po mineralizacji próbek na mokro techniką bezpłomieniową „zimnych par” [14].

Równoległe z częścią próbek owoców pobierano z tych samych miejsc próbki gleby oraz oznaczano w nich zawartość metali stosując metodykę opracowaną przez Instytut Medycyny Wsi w Lublinie* [16].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane wyniki badań zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w owocach, podane w postaci mediany, średniej arytmetycznej oraz wartości 90-ego percentyla, zebrano w tabelach I–III. W tabelach IV–VIII, dla wybranych owoców – truskawek, porzeczek czerwonych, jabłek i wiśni – przedstawiono rozkład zanieczyszczenia powyższymi metalami na terenie poszczególnych województw. Tabela IX obrazuje zanieczyszczenie badanej gleby.

Maksymalne dopuszczalne zawartości Pb, Cd, Hg, Cu, Zn w owocach według obowiązującego aktualnie ustawodawstwa krajowego obrazuje tabela X. Ponadto normowana jest zawartość arsenu, a także cyny w owocach przeznaczonych do produkcji przetworów dla niemowląt i dzieci [23].

* Autorzy dziękują pracownikom Działów Higieny Komunalnej Wojewódzkich Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych za wykonanie badań gleby.

Tabela I. Zawartość ołowiu i kadmu w owocach (mg/kg)
Content of lead and cadmium in fruit (mg/kg)

Owoce	Rok	Liczba próbek	Ołów			Kadm		
			Mediana	Średnia arytm.	90%*	Mediana	Średnia arytm.	90%*
Truskawki	1989	87	0,050	0,088	0,240	0,013	0,021	0,050
	1990	77	0,055	0,083	0,270	0,015	0,021	0,047
	1991	78	0,030	0,048	0,110	0,006	0,016	0,050
Maliny	1989	30	0,071	0,106	0,276	0,019	0,023	0,045
	1990	20	0,055	0,082	0,268	0,012	0,017	0,043
	1991	13	0,060	0,082	0,170	0,020	0,028	0,060
Porzeczki czerwone	1989	36	0,049	0,073	0,210	0,007	0,010	0,021
	1990	38	0,080	0,119	0,290	0,006	0,013	0,035
	1991	39	0,030	0,083	0,200	0,003	0,012	0,050
Porzeczki czarne	1989	53	0,090	0,148	0,550	0,005	0,011	0,030
	1990	26	0,078	0,064	0,125	0,002	0,002	0,008
	1991	31	0,063	0,114	0,280	0,004	0,019	0,040
Wiśnie	1989	37	0,049	0,065	0,162	0,005	0,013	0,035
	1990	38	0,037	0,073	0,230	<0,001	0,001	0,003
	1991	35	0,063	0,070	0,170	<0,001	0,007	0,030
Śliwki węgierki	1989	32	0,050	0,060	0,130	0,007	0,007	0,019
	1990	26	0,030	0,057	0,100	<0,001	0,002	0,003
	1991	31	0,040	0,075	0,180	<0,001	0,005	0,020
Jabłka	1989	78	0,050	0,086	0,230	0,003	0,006	0,016
	1990	87	0,013	0,045	0,150	0,001	0,002	0,005
	1991	62	0,061	0,081	0,160	<0,001	0,004	0,020
Gruszki	1989	20	0,075	0,089	0,145	0,002	0,004	0,011
	1990	9		0,010			0,001	
	1991	18	0,050	0,067	0,177	<0,001	0,002	0,011

* - wartość, poniżej której znajduje się 90% wyników

Otrzymane wyniki są w przeważającej większości znacznie niższe od tych wartości dopuszczalnych.

W przypadku ołowiu, dla wszystkich badanych gatunków krajowych owoców, mediana mieści się poniżej 0,1 mg/kg. Zawartości średnie przekraczają nieznacznie tę wartość jedynie dla malin w r. 1989 (0,106 mg/kg), porzeczek czarnych w latach 1989 i 1991 (0,148 i 0,114 mg/kg) oraz porzeczek czerwonych w r. 1990 (0,119 mg/kg). Wartości 90-ego percentyla, czyli obejmujące 90% wyników, są wyższe od 0,1 mg/kg; jednak wyłącznie dla porzeczek czarnych w r. 1989 wartość ta przekracza 0,3 mg/kg (0,550 mg/kg). Zawartości ołowiu były znacznie wyższe w owocach jagodowych; dla pozostałych owoców zawartości średnie mieściły się w zakresie 0,010–0,089 mg/kg, a 90% wyników, z wyłączeniem jabłek w 1989 r. i wiśni w 1990 r., znacznie poniżej 0,2 mg/kg.

Tabela II. Zawartość cynku i miedzi w owocach (mg/kg)
Content of zinc and copper in fruit (mg/kg)

Owoce	Rok	Liczba próbek	Cynk			Miedź		
			Mediana	Średnia arytm.	90%*	Mediana	Średnia arytm.	90%*
Truskawki	1989	87	1,14	1,75	2,23	0,32	0,34	0,51
	1990	77	1,32	1,60	3,50	0,28	0,33	0,52
	1991	78	1,22	1,48	2,40	0,37	0,40	0,56
Maliny	1989	30	3,10	4,02	5,90	0,74	0,86	1,53
	1990	20	2,79	2,83	3,98	0,69	0,69	0,99
	1991	14	3,80	3,76	4,56	0,56	0,71	1,07
Porzeczki czerwone	1989	36	1,44	1,67	2,88	0,53	0,52	0,79
	1990	38	1,97	2,35	3,74	0,66	0,73	1,00
	1991	39	1,84	2,00	3,27	0,52	0,50	0,76
Porzeczki czarne	1989	53	2,34	2,83	4,70	0,56	0,68	1,07
	1990	26	2,65	2,47	3,83	0,72	0,65	0,89
	1991	31	2,40	2,61	3,80	0,58	0,62	0,83
Wiśnie	1989	37	0,72	0,96	2,34	0,55	0,58	0,89
	1990	38	0,59	1,35	4,10	0,47	0,51	0,92
	1991	35	0,67	0,98	2,65	0,55	0,49	0,78
Śliwki węgierki	1989	32	1,01	1,06	1,40	0,36	0,39	0,82
	1990	26	1,17	1,77	2,52	0,36	0,38	0,64
	1991	31	1,30	1,64	2,79	0,30	0,42	0,75
Jabłka	1989	79	0,60	1,22	2,15	0,21	0,24	0,38
	1990	87	0,37	1,00	1,76	0,25	0,30	0,50
	1991	62	0,47	1,04	2,75	0,26	0,29	0,42
Gruszki	1989	20	0,85	1,28	2,46	0,37	0,37	0,59
	1990	9		0,76		0,45		
	1991	18	0,90	1,46	3,60	0,40	0,48	0,80

* - wartość, poniżej której znajduje się 90% wyników

Zawartość ołowiu w owocach z województwa katowickiego była z reguły nieznacznie wyższa od pozostałych, natomiast wyraźnie wyższa jest zawartość tego pierwiastka w glebie z województw katowickiego i bielsko-bialskiego.

W przypadku kadmu jeszcze wyraźniej zaznaczyła się różnica pomiędzy zawartością w owocach jagodowych i pozostałych; szczególnie wysoka była w truskawkach i malinach.

Dla wiśni, śliwek, jabłek i gruszek wartości median, jak również zawartości średnie w kolejnych latach, mieściły się poniżej 0,01 mg Cd/kg, jedynie średnia zawartość w wiśniach w r. 1989 była nieco wyższa – 0,013 mg/kg. Wartości 90-ego percentyla dla jabłek, gruszek i śliwek nie przekraczały 0,020 mg/kg, dla wiśni – 0,035 mg/kg. W tej grupie owoców stwierdzone zawartości kadmu można uznać za niskie.

Tabela III. Zawartość rtęci w owocach (mg/kg)
Content of mercury in fruit (mg/kg)

Owoce	Rok	Liczba próbek	Mediana	Średnia arytm.	90%*
Truskawki	1989	48	<0,001	0,002	0,003
	1990	40	0,001	0,001	0,003
	1991	43	<0,001	0,001	0,005
Maliny	1989	12	<0,001	0,002	0,007
	1990	11	<0,001	<0,001	0,001
	1991	7		<0,001	
Porzeczki czerwone	1989	17	0,002	0,003	0,012
	1990	22	<0,001	0,001	0,004
	1991	23	<0,001	0,001	0,001
Porzeczki czarne	1989	30	<0,001	0,002	0,008
	1990	15	<0,001	0,001	0,003
	1991	16	<0,001	0,001	0,002
Wiśnie	1989	26	0,001	0,001	0,003
	1990	20	<0,001	0,001	0,005
	1991	18	<0,001	0,001	0,006
Śliwki węgierki	1989	19	<0,001	<0,001	0,001
	1990	17	<0,001	<0,001	0,001
	1991	16	<0,001	0,001	0,003
Jabłka	1989	57	<0,001	0,002	0,007
	1990	62	<0,001	0,002	0,004
	1991	27	<0,001	0,002	0,003
Gruszki	1989	13	<0,001	0,002	0,009
	1990	7		<0,001	
	1991	10	<0,001	<0,001	<0,001

* – wartość, poniżej której znajduje się 90% wyników

Nieco wyższe zawartości stwierdzono w porzeczках czerwonych i czarnych – mediany poniżej 0,01 mg/kg, średnie w zakresie od 0,002 do 0,019 mg/kg, a wartości 90-ego percentyla od 0,008 do 0,050 mg/kg.

Natomiast zawartości średnie kadmu w malinach i truskawkach: 0,016–0,028 mg/kg, przy 10% wyników powyżej, w różnych latach odpowiednio, 0,043–0,060 mg/kg, mogą wydawać się niepokojące. Owoce te w znacznym stopniu pobierają i kumulują kadm zawarty w glebie, szczególnie przy niskim pH gleby. Najwyższe zawartości tego metalu stwierdzano w malinach, truskawkach i porzeczках z województw katowickiego, bielsko-bialskiego i krośnieńskiego. Łączyło się to ze znacznym zanieczyszczeniem gleby w dwóch pierwszych województwach (w latach 1990 i 1991 w województwie katowickim odpowiednio 4,5 i 3,3 mg Cd/kg, w r. 1991 w bielsko-bialskim 2,9 mg Cd/kg) oraz często z niskim pH gleb w województwie krośnieńskim (4,0–7,8).

Zawartość rtęci w badanych owocach była niska – najwyższa mediana (porzeczki czerwone w r. 1989) wynosiła 0,002 mg/kg, średnie arytmetyczne wyników w poszczególnych latach mieściły się w zakresie od <0,001 do 0,003 mg/kg. Jedynie w przypadku porzeczek czerwonych w roku 1989 wartość 90-ego percentyla nieznacznie

Tabela IV. Zawartość ołowiu w wybranych owocach na terenie różnych województw w latach 1989–1991 (mg/kg)
 Content of lead in selected fruit in various voivodships in 1989–1991 (mg/kg)

Województwo	Truskawki		Porzeczki czerwone		Jabłka		Wiśnie	
	liczba próbek	zakres średnich aryt.	liczba próbek	zakres średnich aryt.	liczba próbek	zakres średnich aryt.	liczba próbek	zakres średnich aryt.
białostockie	18	0,023–0,047	7	0,028–0,097	10	0,012–0,022	8	0,010–0,040
bielsko-bialskie	6	0,088	4	0,242	10	0,087	5	0,130
bydgoskie	24	0,131–0,366	1	0,200	31	0,051–0,128	9	0,070–0,156
ciechanowski	14	0,013–0,119	12	0,010–0,223	9	<0,010–0,156	7	0,083–0,193
katowickie	16	0,053–0,115	8	0,101–0,259	8	<0,010–0,133	1	0,150
krośnińskie	12	0,052–0,053	8	0,053–0,062			5	0,070
lubelskie	18	<0,010–0,055	13	0,014–0,170	30	0,006–0,078	14	<0,010–0,102
łódzkie	23	0,045–0,100	15	0,109–0,166	32	0,049–0,090	11	<0,010–0,160
olsztyńskie	21	0,016–0,051	2	0,018	22	0,008–0,074	7	0,080–0,121
poznańskie	27	0,023–0,050	15	0,010–0,038	23	0,046–0,180	19	<0,010–0,045
rzeszowskie	2	0,032			13	0,009–0,025		
skierniewickie	29	0,024–0,068	8	<0,010–0,083	19	0,022–0,090	11	0,033–0,081
suwalskie	7	0,036–0,240	7	0,035–0,120			2	0,096–0,177
szczeecińskie	9	0,035–0,076	4	0,045–0,190	11	0,147–0,300	5	0,047–0,090
wrocławskie	16	0,002–0,032	9	<0,010–0,023	9	0,022–0,050	11	<0,010–0,051

Tabela V. Zawartość kadmu w wybranych owocach na terenie różnych województw w latach 1989–1991 (mg/kg)
Content of cadmium in selected fruit in various voivodships in 1989–1991 (mg/kg)

Województwo	Truskawki		Porzeczki czerwone		Jabłka		Wiśnie	
	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.
białostockie	18	0,007–0,013	7	<0,001–0,005	10	<0,001–0,002	8	<0,001
bielsko-bialskie	6	0,062	4	0,051	10	0,016	5	0,032
bydgoskie	24	<0,001	1	<0,001	31	<0,001	9	<0,001
ciechanowskie	14	<0,001–0,034	12	<0,001–0,015	9	<0,001–0,014	7	<0,001–0,009
katowickie	16	0,044–0,100	8	0,030–0,037	8	<0,001–0,028	1	0,010
krośnieńskie	12	0,035–0,069	8	0,018–0,027			5	0,033
lubelskie	18	0,006–0,031	13	0,003–0,025	30	0,002–0,010	14	0,001–0,021
łódzkie	23	0,007–0,035	15	0,002–0,016	32	0,002–0,004	11	0,002–0,007
olsztyńskie	21	0,004–0,009	2	0,002	22	0,002–0,009	7	<0,001–0,035
poznańskie	27	0,006–0,018	15	0,002–0,004	23	<0,001–0,004	19	<0,001–0,007
rzeszowskie	2	0,040			13	0,001–0,030		
skierniewickie	29	0,010–0,019	8	<0,001	19	<0,001–0,004	11	<0,001–0,002
suwalskie	7	0,014–0,022	7	0,009			2	<0,001–0,005
szczecińskie	9	0,003–0,013	4	0,001–0,006	11	<0,001–0,002	5	<0,001–0,005
wrocławskie	16	<0,001–0,022	9	<0,001–0,010	9	<0,001–0,014	11	0,005–0,007

Tabela VI. Zawartość cynku w wybranych owocach na terenie różnych województw w latach 1989–1991 (mg/kg)
Content of zinc in selected fruit in various voivodships in 1989–1991 (mg/kg)

Województwo	Truskawki		Porzeczki czerwone		Jabłka		Wiśnie	
	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.
białostockie	18	1,14–1,31	7	2,09–4,01	10	0,21–0,41	8	0,58–0,79
bielsko-bialskie	6	0,69	4	3,10	10	0,69	5	0,56
bydgoskie	24	3,30–7,35	1	5,50	31	3,09–5,11	9	3,58–4,62
ciechanowskie	14	0,93–1,46	12	1,15–1,29	9	0,42–0,85	7	0,15–0,90
katowickie	16	1,90–2,40	8	2,10–3,06	8	0,95–1,19	1	0,51
krośnieńskie	12	0,83–0,88	8	1,34			5	0,64
lubelskie	18	0,96–1,18	13	1,43–2,11	30	0,32–0,64	14	0,48–2,40
łódzkie	23	0,94–1,79	15	1,53–2,16	32	0,29–0,41	11	0,51–0,75
olsztyńskie	21	1,14–1,68	2	2,55	22	0,34–0,61	7	0,48–1,10
poznańskie	27	1,26–1,57	15	1,32–2,25	23	0,43–0,57	19	0,82–1,00
rzeszowskie	2	1,21			13	0,33–0,54		
skierniewickie	29	1,15–1,28	8	1,15–1,22	19	0,04–0,20	11	0,27–0,48
suwalskie	7	1,07–1,28	7	1,63–2,08			2	0,95–2,34
szczecińskie	9	0,72–2,69	4	2,56–6,85	12	0,54–1,24	5	0,72–0,80
wrocławskie	16	0,85–1,15	9	1,63–2,20	11	0,29–3,45	11	0,64–1,44

Tabela VII. Zawartość miedzi w wybranych owocach na terenie różnych województw w latach 1989–1991 (mg/kg)
Content of copper in selected fruit in various voivodships in 1989–1991 (mg/kg)

Województwo	Truskawki		Porzeczki czerwone		Jabłka		Wiśnie	
	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.
białostockie	18	0,32–0,65	7	0,56–1,01	10	0,12–0,36	8	0,53–0,74
bielsko-bialskie	6	0,39	4	0,57	10	0,27	5	0,60
bydgoskie	24	0,13–0,82	1	0,25	31	0,18–0,56	9	0,30–0,46
ciechanowskie	14	0,21–0,27	12	0,27–0,47	9	0,24–0,37	7	0,20–0,65
katowickie	16	0,20–0,30	8	0,54–0,94	8	0,24–0,74	1	0,27
krośnieńskie	12	0,39–0,52	8	0,58–0,85			5	0,74
lubelskie	18	0,23–0,36	13	0,48–0,78	30	0,18–0,33	14	0,50–0,66
łódzkie	23	0,18–0,40	15	0,40–0,64	32	0,21–0,29	11	0,26–0,67
olsztyńskie	21	0,50–0,64	2	0,63	22	0,21–0,31	7	0,47–0,78
poznańskie	27	0,14–0,29	15	0,39–0,57	23	0,21–0,24	19	0,30–0,34
rzeszowskie	2	0,27			13	0,28–0,40		
skierniewickie	29	0,34–0,38	8	0,57–0,62	19	0,20–0,26	11	0,40–0,53
suwalskie	7	0,29–0,41	7	0,27–0,44			2	0,08–0,28
szczecińskie	9	0,30–0,40	4	0,70–0,87	12	0,19–0,34	5	0,42–0,73
wrocławskie	16	0,41–0,45	9	0,66–0,82	9	0,22–0,90	11	0,70–0,81

Tabela VIII. Zawartość rtęci w wybranych owocach na terenie różnych województw w latach 1989–1991 (mg/kg)
Content of mercury in selected fruit in various voivodships in 1989–1991 (mg/kg)

Województwo	Truskawki		Porzeczki czerwone		Jabłka		Wiśnie	
	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.	liczba próbek	zakres średnich arytm.
katowickie	16	<0,001	8	<0,001	5	<0,001	1	<0,001
lubelskie	18	<0,001	13	<0,001	30	<0,001	14	<0,001
łódzkie	23	<0,001–0,002	15	<0,001–0,002	32	0,001–0,004	11	<0,001–0,001
olsztyńskie	21	<0,001	2	<0,001	22	<0,001	7	<0,001
poznańskie	27	0,001–0,002	15	0,001	23	<0,001	19	<0,001–0,001
rzeszowskie	2	<0,001			13	<0,001		
szczecińskie	9	0,004–0,010	4	0,007–0,012	12	0,001–0,020	5	0,003–0,009
wrocławskie	16	0,001–0,019	9	0,001–0,003	9	0,001–0,010	11	0,002–0,006

Tabela IX. Zawartość metali w glebie (mg/kg)
Content of metals in soil (mg/kg)

Metal	Rok	Ilość	Mediana	Średnia	90%*
Ołów	1990	139	14,00	25,44	72,50
	1990**	122	12,90	14,07	25,00
	1991	144	19,25	32,50	75,40
	1991***	123	15,50	25,06	63,60
Kadm	1990	139	<0,01	0,79	3,00
	1990**	122	<0,01	0,27	1,00
	1991	144	<0,01	0,99	3,20
	1991***	123	<0,01	0,63	2,50
Rtęć	1990	20	0,058	0,069	0,175
	1991	33	0,021	0,122	0,588
Cynk	1990	124	37,40	82,59	212,50
	1990**	107	33,08	41,53	80,00
	1991	144	49,50	94,71	199,00
	1991***	123	40,00	72,44	163,50
Miedź	1990	139	8,33	10,39	23,50
	1990**	122	7,30	9,63	23,50
	1991	144	9,25	14,50	33,00
	1991***	123	8,00	12,79	31,10

* - wartość, poniżej której znajduje się 90% wyników

** - bez uwzględnienia województwa katowickiego

*** - bez uwzględnienia województwa katowickiego i bielsko-bialskiego

Tabela X. Maksymalne dopuszczalne zawartości Pb, Cd, Hg, Zn i Cu w owocach (mg/kg) zgodnie z Zarządzeniem MZiOS [23]

Maximum permitted content of Pb, Cd, Hg, Zn, Cu in fruit, as provided for in Ordinance of the Minister of Health and Human Welfare of March 31, 1993, (mg/kg) [23]

Rodzaj owoców	Pb	Cd	Hg	Zn	Cu
Owoce z wyjątkiem jagodowych	0,2	0,03	0,01	10,0	4,0
Owoce jagodowe	0,3	0,04	0,01	10,0	4,0
Owoce przeznaczone do produkcji przetworów dla niemowląt i dzieci	0,1	0,01	0,01	10,0	3,0

przekroczyła 0,01 mg/kg (0,012 mg/kg), pozostałe były znacznie niższe. Zawartość rtęci stwierdzona w badanych owocach i glebie nie stanowi zagrożenia zdrowotnego.

Zawartość cynku w badanych owocach była stosunkowo niska, z reguły nie przekraczała 3,0 mg/kg. Najwięcej tego metalu stwierdzono w malinach – średnio 2,83–4,02 mg/kg, wartości 90-ego percentyla 3,98–5,90 mg/kg oraz porzeczkach, szczególnie czarnych – średnio 2,47 – 2,83 mg/kg. Najniższa jego zawartość występowała w wiśniach, jabłkach i gruszkach, średnio rzędu 1,0 mg/kg.

Natomiast zawartości miedzi występujące w różnych gatunkach owoców można uznać za niskie, były one znacznie niższe od dopuszczalnej zawartości 4,0 mg/kg. Zawartości średnie nie przekraczały dla żadnego gatunku 1,0 mg/kg. Jedynie w przypadku malin w roku 1989 i 1991 oraz porzeczek czarnych w 1989 r. wyższa od 1,0 mg/kg była wartość obejmująca 90% wyników. Najniższe ilości miedzi stwierdzono w jabłkach – średnio 0,24–0,30 mg/kg i w truskawkach – średnio 0,33–0,40 mg/kg. Niskie są również zawartości tego pierwiastka w glebie.

Ogólnie można stwierdzić, że najbogatsze w miedź i cynk okazały się maliny i porzeczki, szczególnie czarne; jednak również w malinach stwierdzono najwyższą zawartość kadmu. Zawartości wszystkich badanych metali najniższe były w jabłkach i gruszkach.

Wśród województw objętych badaniami, stosunkowo najmniejsze zanieczyszczenie zarówno gleb, jak i owoców, wykazano w województwach białostockim, lubelskim, olsztyńskim, rzeszowskim i skierniewickim.

Natomiast, jak wspomniano poprzednio, w glebach województw katowickiego i bielsko-bialskiego stwierdzono wyraźnie wyższe zawartości metali, szczególnie ołowiu, kadmu i cynku, pomimo wyznaczenia do badań terenów oddalonych od obiektów przemysłowych. Zanieczyszczenie środowiska naturalnego na terenie całego województwa katowickiego, mieszczącego ok. 1000 zakładów przemysłowych jest znaczne; źródłem zanieczyszczenia gleby i plodów rolnych są również składowiska odpadów przemysłowych oraz wysypiska komunalne [7]. Średnia zawartość ołowiu w badanych glebach tego województwa w latach 1990 i 1991 wynosiła odpowiednio 107,1 i 75,7 mg/kg, kadmu 4,5 i 3,3 mg/kg, cynku 341,1 i 239,7 mg/kg. Są to wartości wielokrotnie przewyższające średnie krajowe podane w tabeli IX, przewyższające również dopuszczalne zawartości w glebach ornych na terenie Niemiec [12].

Dlatego też obliczono również przykładowo, dla niektórych gatunków owoców, zawartość metali bez uwzględniania próbek pobranych w tym województwie. I tak np. otrzymano średnią zawartość ołowiu w malinach w r. 1990 0,052 mg/kg, a wartość obejmująca 90% wyników wynosiła 0,136 mg/kg, czyli była dwukrotnie niższa od podanej w tabeli I. Podobnie w tym samym roku dla porzeczek czerwonych średnia zawartość ołowiu i kadmu wyniosła odpowiednio 0,093 i 0,008 mg/kg, a wartości 90-ego percentyla 0,220 i 0,020 mg/kg. Tutaj większa różnica w porównaniu z wartościami z tabeli I widoczna jest w przypadku kadmu. Dwukrotnie niższe wyniki otrzymano też dla porzeczek czarnych w r. 1989 – dla ołowiu i kadmu zawartości średnie 0,11 i 0,006 mg/kg, a 90% wyników odpowiednio poniżej 0,219 i 0,014 mg/kg. Takich przykładów można by podać więcej.

Generalnie można stwierdzić, że zanieczyszczenie owoców badanymi metalami jest wyraźnie mniejsze niż warzyw [25] i zbóż [11, 21]. Jednak około 10% zbadanych próbek owoców (a ok. 20% owoców jagodowych) wykazało zawartość kadmu wyższą od 0,03 mg/kg, a ok. 5% próbek – zawartość ołowiu powyżej 0,3 mg/kg. Trudniejsze niż w przypadku warzyw było znalezienie korelacji pomiędzy wartością pH gleby, a także stosowaniem nawozów fosforowych (często zanieczyszczonych kadmem) a zawartością metali w owocach; zaobserwowano to np. dla truskawek.

Zawartości metali w glebach spod upraw owoców w pozostałych województwach były stosunkowo niskie, rzędu podawanych przez *Kabatę-Pendias* zawartości w rejonach o małym stopniu zanieczyszczenia [10].

Wyniki otrzymane w ramach tej pracy w zakresie zanieczyszczenia krajowych owoców metalami szkodliwymi dla zdrowia są porównywalne z otrzymanymi w ostatnich latach przez innych autorów. Według Szymczaka i wsp. [15] zanieczyszczenie ołowiem owoców z woj. wrocławskiego i kaliskiego jest nieco niższe, np. truskawek średnio 0,05 mg/kg, jabłek – 0,03 mg/kg, malin – 0,02 mg/kg, natomiast kadmem bardzo zbliżone.

Podobne zawartości ołowiu, a nieco wyższe kadmu stwierdził *Zalewski i wsp.* [22] w tych samych latach dla owoców z okolic Siedlec, Węgrowa i Sokolowa Podlaskiego, natomiast *Zommer-Urbańska i wsp.* [27, 28], a także *Buliński i wsp.* [1] stwierdzali z reguły zawartości wyższe.

W piśmiennictwie zagranicznym przeważają wyniki zawartości kadmu – porównywalne z zaprezentowanymi w tej pracy, ołowiu – w niektórych krajach niższe [2, 4, 6, 17]. *Dabeka i Mc. Kenzie* [2] w truskawkach i jabłkach stwierdzali średnią zawartość ołowiu rzędu 0,01 mg/kg, *Tahvonon i Kumpulainen* [17] w jabłkach średnią zawartość ołowiu rzędu 0,002–0,003 mg/kg, natomiast w truskawkach 0,006–0,020 mg/kg; kadmu odpowiednio poniżej 0,001 oraz 0,008–0,050 mg/kg.

Owoce nie są grupą produktów wnoszącą do naszej diety duże ilości metali [5]; ich zanieczyszczenie jest stosunkowo niewielkie w porównaniu z innymi płodami rolnymi. Średni udział owoców w całkowitym pobraniu metali szkodliwych dla zdrowia z żywnością jest niewielki, np. w Finlandii wnoszą one średnio 3% dziennego pobrania kadmu i około 14% ołowiu [17]. Tak więc wysokie spożycie owoców nie wpływa istotnie na wzrost pobrania metali z żywnością.

WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych wyników badań zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w owocach i glebie, można stwierdzić, że:

1. Zanieczyszczenie owoców metalami szkodliwymi dla zdrowia jest znacznie niższe niż pozostałych płodów rolnych, szczególnie ziaren zbóż oraz warzyw korzeniowych.

2. Największe ilości ołowiu i kadmu stwierdza się w owocach jagodowych (ok. 20% próbek o zawartości kadmu przekraczającej 0,03 mg/kg). Najbardziej zanieczyszczone ołowiem okazały się maliny i truskawki, kadmem – również te owoce oraz porzeczki.

3. Zawartości wszystkich badanych metali okazały się najniższe w jabłkach i gruszkach.

4. Stwierdzone zawartości miedzi, a również cynku są niskie; najbogatsze w miedź i cynk są maliny i porzeczki, szczególnie czarne.

5. Zawartość rtęci w badanych owocach, średnio poniżej 0,003 mg/kg, nie stanowi zagrożenia zdrowotnego.

6. W województwach o dużym stopniu uprzemysłowienia gleba, a także często owoce pobrane z terenów nie narażonych bezpośrednio na zanieczyszczenie przez obiekty przemysłowe i motoryzację, wykazują wysokie zawartości metali szkodliwych dla zdrowia; nie jest możliwa na ich terenie uprawa roślin o dobrej jakości zdrowotnej.

7. Przedstawione wyniki badań wskazują, że proponowana przez Komitet Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych i Zanieczyszczeń dopuszczalna zawartość ołowiu w owocach 0,10 mg/kg byłaby trudna aktualnie do wprowadzenia w kraju. Można natomiast rozpatrywać możliwość przyjęcia w usta-

wodawstwie krajowym dla wszystkich owoców maksymalnej dopuszczalnej zawartości ołowiu na poziomie 0,20 mg/kg, a kadmu – 0,03 mg/kg dla owoców jagodowych i 0,02 mg/kg dla pozostałych.

8. Przedstawione wyniki wskazują również na możliwość uzyskania w naszym kraju owoców o niskim zanieczyszczeniu metalami, odpowiednich do produkcji przetworów przeznaczonych dla niemowląt i dzieci.

M. Wojciechowska-Mazurek, T. Zawadzka, K. Karłowski, K. Starska,
K. Ćwiek-Ludwicka, E. Brulińska-Ostrowska

LEAD, CADMIUM, MERCURY, ZINC AND COPPER CONTENT IN FRUIT FROM VARIOUS REGIONS OF POLAND

Summary

The content of lead, cadmium, mercury, zinc and copper was determined in various species of fruit gathered in Poland in the period 1989–1991. Samples for the determinations were taken from regions not directly exposed to air pollution from industrial plants and traffic. The content of Pb, Cd, Zn and Cu was determined after dry mineralization (at about 400°C) by the flame ASA technique: Cu and Zn were determined directly in mineralizate solution, Pb and Cd after extraction of their complexes with APDC; Hg after wet mineralization by flameless ASA „cold vapour” method. About 1000 samples of fruit and about 300 samples of soil from the sites where the fruit was collected were investigated. The highest lead levels were found in strawberries, raspberries and currants (about 0.1 mg/kg on average), cadmium in raspberries and strawberries (mean 0.02 mg/kg). Mercury, zinc and copper levels were low. The levels of all these metals were lowest in apples and pears (Pb – mean 0.010–0.089 mg/kg, Cd mean 0.001–0.006 mg/kg, Cu mean 0.001–0.006 mg/kg). The content of metals in fruit, but ever more in soil, from highly industrialized areas was significantly higher.

The authors suggest lowering in the Polish legislation of the maximal acceptable lead concentration in all types of fruit down to 0.20 mg/kg, and cadmium to 0.03 mg/kg for all types of berries and 0.02 mg/kg for the remaining fruit types.

PIŚMIENNICTWO

1. *Buliński R., Kot A., Bloniarz J., Koktyś N.*: Badanie zawartości niektórych pierwiastków śladowych w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. VII. Zawartość ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, wanadu i kobaltu w warzywach i owocach. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1986, 19, 21.
2. *Dabeka R.W., Mc Kenzie A.D.*: Total Diet Study of Lead and Cadmium in Food Composites: Preliminary Investigations. *J. AOAC International*, 1992, 75, 13.
3. *Dutkiewicz T., Świątczak J.*: Ołów w środowisku w Polsce. *Medycyna Pracy*, 1993, 44, Supl. 1, 53.
4. *Ellen G., van Loon J.W., Tolsma K.*: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1990, 190, 34.
5. GEMS, Assessment of Dietary Intake of Chemical Contaminants, UNEP/FAO/WHO, 1992.
6. GEMS, Joint FAO/UNEP/WHO Food Contamination Monitoring Programme, WHO, Geneva, 1991.
7. *Gzyl J.*: Lead and cadmium contamination of soil and vegetables in the Upper Silesia region of Poland. *Sc. Total Environ.* 1990, 96, 199.
8. International Agency for Research on Cancer. Biennial Report 1992–1993, Lyon, France, 1993.
9. *Jorhem L.*: Lower lead levels in blackcurrant growing along roads. *Var-Foda*, 1994, 46, 30.
10. *Kabata-Pendias A., Piotrowska M.*: Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów. IUNG, Puławy, 1987.

11. *Karłowski K., Urbanek-Karłowska B., Ludwicki J.K., Andrzejewska E., Gajda J., Góralczyk K., Postupolski J., Starska K., Ścieżyńska H., Windyga B., Wojciechowska-Mazurek M.*: Ocena jakości

zdrowotnej żywności na podstawie badań Państwowego Zakładu Higieny. Materiały źródłowe do raportu pilotowego o zanieczyszczeniach i skażeniach użytków rolnych, surowców żywnościowych i żywności w latach 1989–1992, red. W. Michna, Ministerstwo Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, Komitet Doradczy Monitoringu Żywności i Płodów rolnych, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, 1993, 2, 81. – 12. *Kloke A., Sauerbeck D.R., Vetter R.*: The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. *Changing Metal Cycles and Human Health*, ed. I.O. Nriagu, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo, 1984, 113. – 13. Lead in food. Health protection of the consumer. *Berg T.*, Council of Europe Press, 1994. – 14. *Ludwicki J.K.*: Oznaczanie zawartości rtęci całkowitej w żywności metodą bezplamieniowej spektrofotometrii atomowo-absorpcyjnej. Metody oznaczania substancji obcych w żywności, Wyd. Metod. PZH, 1990, 1. – 15. *Szymczak J., Iłow R., Regulska-Iłow B.*: Zawartość ołowiu i kadmu w warzywach, zbożach, owocach i glebie pochodzących z terenów o zróżnicowanym zanieczyszczeniu przemysłowym oraz szklarni. *Roczn. PZH*, 1993, 44, 331. – 16. *Umińska R.*: Ocena poziomu pierwiastków śladowych stanowiących potencjalne zagrożenie dla zdrowia w glebach Polski narażonych na zanieczyszczenie. Rozprawa habilitacyjna, Instytut Medycyny Wsi, Lublin-Warszawa, 1988. – 17. *Tahvonen R., Kumpulainen J.*: Lead and cadmium in berries and vegetables on the Finnish market 1987–1989, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1991, 340, 242. – 18. WHO Technical Report Series „Evaluation of certain food additives and contaminants”, WHO, Geneva, 1972, No. 505. – 19. WHO Technical Report Series „Evaluation of certain food additives and contaminants”, WHO, Geneva, 1987, No. 751. – 20. WHO Technical Report Series „Evaluation of certain food additives and contaminants”, WHO, Geneva, 1989, No. 776.

21. *Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., Zawadzka T., Karłowski K., Brulińska-Ostrowska E.*: Cadmium, copper, lead and zinc in cereals and their products from different regions of Poland. *Trace Elements in Man and Animals, TEMA 8, Proceedings of the Eighth International Symposium*, ed. Anke M., Meissner D., Mills C., 1993, 261. – 22. *Zalewski W., Oprządek K., Syrocka K., Lipińska J., Jaroszyńska J.*: Zawartość pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w owocach i warzywach uprawianych w województwie siedleckim. *Roczn. PZH*, 1994, 45, 19. – 23. Zarządzenie MZiOS w sprawie wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i zanieczyszczeń technicznych w środkach spożywczych i używkach z dnia 31.03.1993 r., M.P. Nr 22 z dn. 11.05.1993 r., poz. 233. – 24. *Zawadzka T.*, Oznaczanie zawartości cynku i miedzi w środkach spożywczych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej. Metody oznaczania metali w środkach spożywczych, Wyd. Metod. PZH, 1982, 5. – 25. *Zawadzka T., Mazur H., Wojciechowska-Mazurek M., Brulińska-Ostrowska E., Ćwiek K., Umińska R., Bichniewicz A.*: Zawartość metali w warzywach z różnych regionów Polski w latach 1986–1988. Cz. I. Zawartość ołowiu, kadmu i rtęci; Cz. II. Zawartość cynku i miedzi. *Roczn. PZH*, 1990, 41, 111 i 132. – 26. *Zawadzka T., Wojciechowska-Mazurek M.*: Oznaczanie ołowiu i kadmu w środkach spożywczych metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (po ekstrakcji kompleksów z APDC). Metody oznaczania metali w środkach spożywczych, Wyd. Metod. PZH, 1984, 1. – 27. *Zommer-Urbańska S., Bojarowicz H., Kukliński M.*: Wpływ emisji Huty Szkła „Sudety” w Szczytnej na zawartość ołowiu i fluoru w wybranych warzywach i owocach zebranych w 1989 roku. *Roczn. PZH*, 1991, 42, 127. – 28. *Zommer-Urbańska S., Topolewski P., Wojciech P., Świsłowska A.*: Badanie zawartości pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w wybranych warzywach i owocach uprawianych na terenie ogródków działkowych i w ogrodnictwie w Inowrocławiu, *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1992, 25, 185.

Dn. 1995.07.17

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24