

DOROTA SAWILSKA-RAUTENSTRAUCH, MAŁGORZATA JĘDRA, MONIKA FONBERG-BROCZEK, PAWEŁ BADOWSKI, BOGUMIŁA URBANEK-KARŁOWSKA

FLUOR W WARZYWACH I ZIEMNIAKACH Z RYNKU WARSZAWSKIEGO

FLUORINE IN VEGETABLES AND POTATOES FROM WARSAW MARKET PLACE

Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku, Państwowy Zakład Higieny
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24
Kierownik: doc. dr hab. K. Karłowski

Oznaczono zawartość fluoru w warzywach, których spożycie jest najwyższe: kapuście, marchwi, burakach ćwikłowych, cebuli oraz ziemniakach. Wyniki porównano z danymi piśmiennictwa krajowego dotyczącymi warzyw uprawianych na terenach skażonych przemysłową emisją fluoru. Zaniepokojenie może budzić poziom fluoru w ziemniakach, z racji ich wysokiego spożycia w Polsce.

WSTĘP

W wyniku rozwoju przemysłu i przetwarzania przez człowieka znacznej ilości surowców mineralnych, powstaje lotny związek fluoru SiF oraz pyły przemysłowe zawierające związki fluoru, które wraz z opadami atmosferycznymi osiadają na powierzchni gleby i przenikają, do jej głębszych warstw stając się źródłem fluoru dla roślin, a pośrednio dla zwierząt i ludzi. Ocenia się, że zawartość fluoru w żywności wzrosła w XX wieku kilkadziesiąt razy [6, 12]. Wielu badaczy porównując zawartość tego pierwiastka w roślinach rosnących w pobliżu i z dala od zakładów przemysłowych wnioskuje, że zawartość fluoru w roślinach zarówno dziko rosnących jak uprawnych może być wskaźnikiem przemysłowego skażenia środowiska [4, 9, 16].

Ze wszystkich niezbędnych dla człowieka pierwiastków śladowych fluor charakteryzuje się najwęższym marginesem bezpieczeństwa [8], wobec czego istotne jest oszacowanie jego spożycia przez ludzi, a szczególnie przez dzieci na terenach, gdzie spodziewana jest jego wysoka zawartość w środowisku. Aglomeracja warszawska jest jednym z najgęściej zaludnionych i zanieczyszczonych terenów kraju, a zarówno w obrębie miasta jak i na jego obrzeżach znajdują się gospodarstwa rolne dostarczające warzywa na rynek.

Celem niniejszej pracy było oznaczenie zawartości fluoru w warzywach, których spożycie jest najwyższe: kapuście, marchwi, burakach ćwikłowych, cebuli oraz ziemniakach.

MATERIAŁ I METODYKA

Próbki warzyw i ziemniaków pobierano na targowiskach w centrum Warszawy w sezonach jesienno-zimowych 1994/1995 i 1995/1996. Przygotowywano je jak do spożycia tzn. myto pod

wodą bieżącą, obierano i płukano. Po osuszeniu bibułą rozdrabniano na tarce jarzynowej, suszono w temp. 60°C, do uzyskania stałej masy próbki, ucierano w moździerz i przesiewano przez sito. Do badań z każdej próbki suszu sporządzano po 6 naważek 0,25 g.

Próbki przygotowywano wg metody zalecanej przez AOAC [1]. Naważkę wytrząsano przez 20 min. z 20 ml 0,05N HNO₃, neutralizowano przez dodanie 20 ml 0,1 N KOH a następnie dodawano 5 ml 0,4 M cytrynianu sodowego zawierającego 1 mg/litr fluoru oraz 5 ml 0,2 N HNO₃. Równolegle przygotowywano próbki kontrolne odczynnikowe oraz próbki fortyfikowane znaną ilością fluorku sodowego.

Próbki sączono na sączkach bibułowych firmy Filtrak i w przesączu oznaczano zawartość fluoru przy użyciu fluorkowej elektrody jonoselektywnej na aparacie firmy Orion Research Inc., model 920A. Wykrywalność tej metody wynosi 10⁻⁶ mola/l, a przy jej zastosowaniu do oznaczeń w fortyfikowanych próbkach suszu warzywnego w zakresie od 2 do 20 mg/kg s.m., odzysk wyniósł 95 ± 5%.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń zawartości fluoru w 65 próbkach warzyw i ziemniaków przedstawiono w tabeli I.

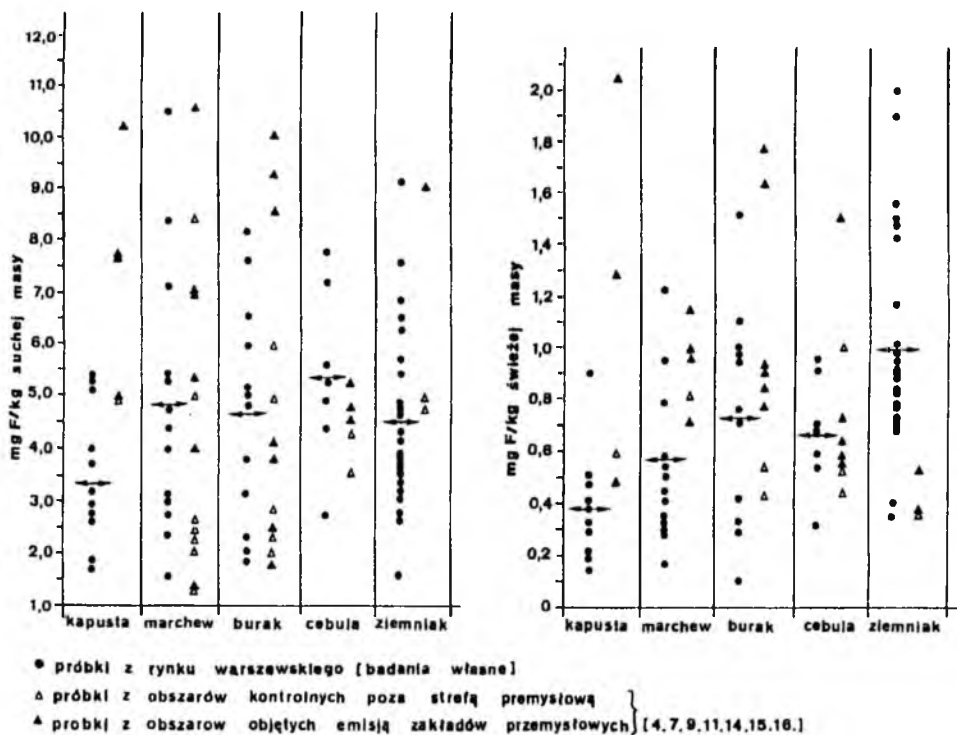
Tabela I. Zawartość fluoru w wybranych gatunkach warzyw i ziemniakach.
The content of fluorine in chosen vegetables and potatoes.

Warzywo	Liczba próbek	Zawartość fluoru			
		mg/kg suchej masy		mg/kg świeżej masy	
		x ± SD	zakres	x	zakres
Kapusta	10	3,36 ± 1,26	1,70 – 5,34	0,38	0,14 – 0,90
Marchew	13	4,83 ± 2,55	1,62 – 10,50	0,57	0,17 – 1,28
Burak	12	4,68 ± 2,13	1,85 – 8,13	0,73	0,10 – 1,51
Cebula	7	5,37 ± 1,70	2,69 – 7,75	0,67	0,31 – 0,95
Ziemniak	23	4,54 ± 1,78	1,56 – 9,12	1,02	0,35 – 2,01

W przeliczeniu na suchą masę w próbkach kapusty stwierdzono najniższą zawartość fluoru, średnio 3,36 mg/kg. Nieco wyższy średni poziom fluoru stwierdzono w ziemniakach – 4,54 mg/kg, w burakach – 4,68 mg/kg, w marchwi – 4,83 mg/kg, a najwyższy w cebuli – 5,37 mg/kg. Po przeliczeniu tych wartości na świeżą masę warzyw stwierdzono, że kapusta zawierała średnio 0,38 mg/kg fluoru, a ziemniaki, ze względu na dużą zawartość suchej masy, – średnio 1,02 mg/kg. Średnia zawartość fluoru w próbkach kapusty (0,38 mg/kg) była zbliżona do podanej w piśmiennictwie [5].

Na ogół przyjmuje się, że warzywa liściaste łatwiej ulegają skażeniu fluorem znajdującym się w powietrzu i opadach atmosferycznych i oznaczany w nich poziom fluoru jest wyższy niż w warzywach korzeniowych [3]. Jednakże główki kapusty znajdujące się w handlu w okresie zimowym pozbawione są, zewnętrznych liści, które w próbkach pobieranych jesienią, bezpośrednio na polu, są najbardziej narażone na skażenie fluorem pochodzącym z zanieczyszczeń powietrza. Mogłoby to tłumaczyć wyniki uzyskane w próbkach kapusty pobieranych w zimie, wskazujące na mniejszą zawartość fluoru w kapuście niż w marchwi, burakach i ziemniakach. Różnic w średniej zawartości fluoru w poszczególnych warzywach i ziemniakach nie można uznać za istotne ze względu na duże wahania jego poziomu w badanych produktach. Dla pełniejszego

zobrazowania uzyskanych wyników, na rycinie 1 przedstawiono zawartości fluoru stwierdzone dla poszczególnych próbek (każda wartość jest średnią z 6 oznaczeń). Dodatkowo na rycinie uwidoczniiono dla porównania dane uzyskane przez innych autorów [4, 7, 9, 11, 14, 15, 16], którzy oznaczali zawartość fluoru w warzywach pochodzących z terenów skażonych przez przemysłową emisję fluoru oraz z terenów kontrolnych położonych z dala od źródeł skażenia (Ryc. 1).



Ryc. 1. Zawartość fluoru w świeżej i suchej masie próbek warzyw i ziemniaków.

The content of fluorine calculated for fresh and dry weight in the samples of vegetables and potatoes.

W piśmiennictwie często podawana jest zawartość fluoru w przeliczeniu na suchą masę lub w warzywach świeżych – przez co wyniki trudne są do porównania ze względu na zmienną zawartość suchej masy w warzywach w zależności od odmiany, pory zbioru i okresu przechowywania. Ponadto do przygotowania i oznaczania zawartości fluoru stosowane są różne metody, co dodatkowo utrudnia porównanie.

Uwzględniając te trudności można jednak ocenić, że stwierdzone w niniejszej pracy średnie zawartości fluoru w badanych warzywach mieszczą się w górnej granicy zawartości oznaczonych w roślinach nie narażonych na emisję fluoru. Jednakże próbki o zawartości fluoru choćby nieznacznie większej niż średnia, mogą być oceniane jako zawierające nadmiar fluoru ponieważ takie poziomy fluoru stwierdzano w roślinach na terenach przemysłowo skażonych. W pracy oceniającej zawartość fluoru w diecie ludności z rejonów Tybetu, a więc obszaru czystego pod względem ekologicznym, zawartość fluoru w warzywach wyniosła $0,56 \pm 0,19$ mg/kg świeżej masy [2]. 44,6% badanych w niniejszej pracy próbek warzyw i ziemniaków pobranych z rynku warszawskiego nie przekraczało takiej zawartości fluoru.

W piśmiennictwie jest niewiele danych dotyczących zawartości fluoru w ziemniakach. Być może duża zawartość skrobi sprawia trudności analityczne, utrudniając uzyskanie dostatecznej powtarzalności wyników. W badaniach próbek ziemniaków pobranych w rejonie Konina [7] określono zawartość fluoru na 8,9 mg/kg s.m. w odróżnieniu od 4,7 mg/kg s.m. w próbkach ziemniaków z terenów kontrolnych, poza strefą przemysłową. Średnia zawartość fluoru w oznaczanych w niniejszej pracy próbkach ziemniaków wynosiła 4,5 mg/kg s.m. i odpowiednio około 1 mg/kg świeżej masy (Tabela 1) i jest porównywalna z poziomem fluoru w ziemniakach na terenie kontrolnym. Poza 6 próbkami, w których zawartość wahała się w granicach 1,4–2 mg/kg świeżej masy w pozostałych poziomach fluoru wynoszący 0,3–1,0 mg/kg jest zbliżony do oznaczonego w warzywach.

Mimo, że dotychczas nie ustalono dopuszczalnej zawartości fluoru w środkach spożywczych w ustawodawstwie krajowym i międzynarodowym to jednak biorąc pod uwagę, że według danych opublikowanych przez WHO w 1972 roku [5] ziemniaki obrane zawierały średnio 0,07 mg/kg, co w przybliżeniu odpowiada 0,35 mg/kg suchej masy, oznaczony w niniejszej pracy wysoki poziom fluoru w ziemniakach (1,02 mg/kg świeżej masy) jak i wartości oznaczone na niektórych obszarach zarówno pozostających poza strefą przemysłową jak i objętych emisją zakładów przemysłowych [11], (Rycina 1), mogą budzić zaniepokojenie. Dzielne zapotrzebowanie na fluor zalecane przez National Academy of Science USA [10] i przyjęte również w kraju przez Instytut Żywności i Żywienia w opracowaniu pt. „Normy żywienia dla ludności w Polsce” [13], wynosi dla dorosłych 1,5 – 4,0 mg, a dla młodzieży 2,5 mg [13]. Uwzględniając tradycyjnie duże spożycie ziemniaków w Polsce, ziemniaki zawierające ponad 1 mg fluoru/kg mogą być poważnym źródłem tego pierwiastka w diecie.

WNIOSKI

1. Wykonano oznaczenia zawartości fluoru w 65 próbkach warzyw i ziemniaków, pobranych z rynku warszawskiego, metodą AOAC przy użyciu elektrody jonoselektywnej. Średnie zawartości fluoru 3,36 do 5,37 mg/kg suchej masy stwierdzone w badanych warzywach pobranych z rynku warszawskiego mieszczą się w górnej granicy zawartości fluoru oznaczanych w roślinach nie narażonych na emisję fluoru.

2. Zaniepokojenie może budzić poziom fluoru w ziemniakach, z racji ich wysokiego spożycia w Polsce.

D. Sawilska-Rautenstrauch, M. Jędra, M. Fonberg-Broczek,
P. Badowski, B. Urbanek-Karłowska

FLUORINE IN VEGETABLES AND POTATOES FROM WARSAW MARKET PLACE

Summary

In 65 samples of vegetables: cabbages, carrots, beetroots, onions and potatoes, of whose consumption is the highest in Poland, fluorine content was determined. The samples were prepared according to AOAC method, and fluorine concentration was determined in the filtrate by the potentiometric method using a Fluoride – selective electrode – model 920A of Orion Research Inc. The recovery rate of fluorine was $95 \pm 5\%$. The average level of soluble fluorine ranged from 3,36 mg/kg of dry weight of cabbage to 5,37 mg/kg of dry weight of onion and from 0,38 mg/kg of fresh weight of cabbage to 1,02 mg/kg of fresh weight of potatoes.

In over 50% of the investigated samples fluorine content exceeded 0,56 mg/kg of fresh weight, which is the upper limit value of fluorine content found in the vegetables from the areas ecologically clean.

PIŚMIENICTWO

1. AOAC Official Methods Analysis, 1990, 51.
2. Cao J., Zhao Y., Liu J.W., Bai X.X., Zhou D.Y., Fang S.L., Jia M., Wu J.S.: Fluorine Intake of a Tibetan Population. Food Chem. Toxicol. 1996, 34, 7, 55.
3. Environmental Health Criteria 36. Fluorine and Fluorides. WHO, Geneva 84.
4. Fedorowska Z., Librowska B., Wojtowicz Z.: Badanie zawartości fluoru w roślinnych produktach spożywczych uprawianych w zasięgu emisji związków fluoru przez Zakłady Przemysłu Nieorganicznego „Bonarka” w Krakowie. Bromat. Chem. Toksykol. XI, 1978, 3, 253.
5. Fluor et Sante. Organisation mondiale de la Sante. 1972. Geneve.
6. Machoy Z.: Znaczenie badań związków fluoru na terenie Pomorza Zachodniego. Materiały III Sympozjum Fluorowego, Szczecin, 1986, 5.
7. Majewska B., Stankiewicz Z.: Fluor w pożywieniu ludności wiejskiej z rejonu Konina. Materiały Zjazdu PT Bioch. I Szczec. Tow. Nauk. „Metabolizm Fluoru 88”. Szczecin, 114.
8. Nikonorow M.: Zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne w żywności. W.N-T. Warszawa 1980, 183.
9. Pawlus A., Machoy Z., Samujło-Rokicka D., Wdowczyk D.: Zawartość fluoroków w warzywach jako wskaźnik skażenia środowiska przez emisje przemysłowe. Metabolizm fluoru PWN, Warszawa-Poznań, 1982, 205.
10. Recommended Dietary Allowances 10th edition National Academy Press Washington D.C. 1989, 235.
11. Szymczak J., Grajeta H.: Zawartość fluoru w produktach roślinnych z terenów przemysłowych. Bromat. Chem. Toksykol. 1982, XV, 45.
12. Valach R.: Rise in fluorine contents of foodstuffs and consequences thereof. Materiały III Sympozjum Fluorowego. Szczecin 1986, 51.
13. Ziemiański Ś., Bułhak-Jachymczyk B., Budzyńska-Topolewska J., Panczenko-Kresowska B., Wartanowicz M.: Normy żywienia dla ludności w Polsce. Nowa Medycyna 1995, 5, 1.
14. Zommer-Urbańska S., Topolewski P., Kuczyńska I., Wojciech P.: Badania zawartości fluoru i ołowiu w wybranych warzywach i owocach uprawianych w zasięgu emisji tych pierwiastków przez Hutę Szkła Gospodarczego „Irena” w Inowrocławiu. Roczn. PZH, 1989, 40, 208.

15. *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.
16. *Zommer-Urbańska S., Bojarowicz H., Kuczyńska I.*: Zawartość fluoru i ołowiu w wybranych warzywach uprawianych w zasięgu emisji związku tych pierwiastków przez hutę szkła gospodarczego (HSG) „Irena” w Inowrocławiu. Roczn. PZH, 1994, 45, 13.