

MONITORING ZANIECZYSZCZENIA ŻYWNOŚCI PIERWIASTKAMI SZKODLIWYMI DLA ZDROWIA.

CZĘŚĆ II. WODY MINERALNE, NAPOJE BEZALKOHOLOWE, OWOCE, ORZECHY, RYŻ, SOJA, RYBY I OWOCE MORZA

MONITORING OF CONTAMINATION OF FOODSTUFFS WITH ELEMENTS NOXIOUS TO HUMAN HEALTH.

PART II. MINERAL WATERS, SOFT DRINKS, FRUITS, NUTS, RICE, SOYBEANS, FISH AND SEAFOOD

*Maria Wojciechowska-Mazurek, Krystyna Starska, Monika Mania,
Elżbieta Brulińska-Ostrowska, Urszula Biernat, Kazimierz Karłowski*

Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

Słowa kluczowe: *bezpieczeństwo żywności, monitoring, wody mineralne, napoje bezalkoholowe, owoce, orzechy, ryż, soja, ryby, owoce morza, ołów, kadm, rtęć, arsen, cyna*

Key words: *food safety, monitoring, mineral waters, soft drinks, fruits, nuts, rice, soybeans, fish, seafood, lead, cadmium, mercury, arsenic, tin*

STRESZCZENIE

Omówiono wyniki 5-letniego (2004-2008) cyklu badań monitoringowych żywności w zakresie zanieczyszczenia pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia, obejmujących zawartość ołowiu, kadmu, rtęci, arsenu i cyny w wodach mineralnych i napojach bezalkoholowych (226 próbek), owocach i ich przetworach (467 próbek), ryżu (234 próbki), ziarnie sojowym (236 próbek), orzechach i orzechach ziemnych (237 próbek) oraz rybach i owocach morza (237 próbek). W badaniach uczestniczyły laboratoria Państwowej Inspekcji Sanitarnej oraz laboratorium referencyjne Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku NIZP-PZH. Stwierdzone zawartości metali nie stwarzają zagrożenia dla zdrowia, są z reguły znacznie niższe od limitów ustalonych w ustawodawstwie i porównywalne ze stwierdzanymi w innych krajach europejskich, w przypadku kadmu – niejednokrotnie niższe. Uwzględniając średnie zanieczyszczenie badanych grup środków spożywczych oraz ich spożycie w Polsce oceniono potencjalne zagrożenie dla zdrowia. Spośród badanych pierwiastków najwyższe pobranie w przeliczeniu na % tymczasowego tolerowanego pobrania tygodniowego (PTWI) ma miejsce dla rtęci w rybach, które wynosi średnio 3,2% PTWI. Celowe jest przestrzeganie zaleceń dotyczących kontrolowanego spożycia ryb, szczególnie przez dzieci, a także kobiety w ciąży, karmiące i potencjalne matki. Pobranie ołowiu i arsenu z napojami i wodami mineralnymi jest rzędu 15% całkowitego pobrania tych pierwiastków z żywnością.

ABSTRACT

Results of the 5-years cycle (2004-2008) monitoring investigations on food contamination with elements noxious to human health, involving testing of mineral waters and soft drinks (226 samples), fruits (467 samples), rice (234 samples), soybeans (236 samples), nuts and peanuts (237 samples), fish and seafood (237 samples) are discussed. The parties involved in testing were: laboratories of State Sanitary Inspection and the national reference laboratory of the Department of Food and Consumer Articles Research of National Institute of Public Health – National Institute of Hygiene. The reported metals contents did not give rise to health concerns, remaining generally below the levels set forth in food legislation and being comparable with contamination levels reported in other European countries; and for cadmium – often lower. Health hazard assessment was performed taking into account the mean contamination levels obtained and average domestic consumption of these food products groups in Poland. The highest intake expressed as the percentage of provisional tolerable weekly intake (PTWI) was obtained for mercury in fish, which has reached mean 3,2% PTWI. Controlled fish consumption recommendations should be adhered to by prospective mothers, pregnant women, breast-feeding women and young children. Lead and arsenic intake with mineral waters and soft drinks comprises approx. 15% of total intake of these elements with food.

Adres do korespondencji: Maria Wojciechowska-Mazurek, Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, 00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24, tel. 022 54 21 362, fax 022 54 21 225, e-mail: mwojciechowska@pzh.gov.pl

WSTĘP

W latach 2004-2008 przeprowadzono 5-letni cykl badań monitoringowych żywności w zakresie zanieczyszczenia pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia. Założenia, cel i organizację badań przedstawiono w I części opracowania [21]. Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego - Państwowego Zakładu Higieny (NIZP-PZH) koordynuje badania monitoringowe od szeregu lat. Corocznie opracowuje plany urzędowej kontroli i monitoringu środków spożywczych w zakresie metali szkodliwych dla zdrowia, realizowane przez laboratoria Państwowej Inspekcji Sanitarnej we współpracy z laboratorium Zakładu – krajowym laboratorium referencyjnym [12] oraz dokonuje oceny ryzyka w tym zakresie. Opracowywane przez Zakład wyniki przekazywane są w postaci raportów do Głównego Inspektoratu Sanitarnego.

Dobór grup środków spożywczych monitorowanych w kolejnych latach, poza systematyczną oceną zanieczyszczenia, podyktowany jest weryfikacją i ustalaniem kolejnych limitów zawartości metali w ustawodawstwie żywnościowym w ramach Komitetu Ekspertów Komisji Europejskiej ds. Środowiskowych i Przemysłowych Zanieczyszczeń Żywności oraz Komisji Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO.

Tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie (PTWI) dla człowieka, ustalone przez Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych (JECFA), wynosi aktualnie odpowiednio: Pb - 25; Cd - 7; As - 15 i Hg - 5 (związki organiczne Hg - 1,6) $\mu\text{g}/\text{kg}$ masy ciała i podlega ciągłej weryfikacji na podstawie badań toksykologicznych. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) w opinii z dnia 30 stycznia 2009 r. podaje dla kadmu 2,8-krotnie niższą wartość tolerowanego pobrania tygodniowego (TWI) wynoszącą 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ masy ciała, która uwzględnia ciągłe pobranie kadmu prowadzące do krytycznej zawartości w moczu 1 $\mu\text{g}/\text{g}$ kreatyniny w 90% populacji w wieku 50 lat [15].

MATERIAŁ I METODY

Badania monitoringowe w 2005 r. obejmowały oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, arsenu, rtęci i cyny (cyny tylko w przypadku produktów w opakowaniach metalowych ocynowanych) w następujących grupach środków spożywczych:

1. wody mineralne i napoje bezalkoholowe
2. owoce świeże i przetwory
3. ryż i przetwory
4. soja i przetwory
5. ryby, owoce morza i ich przetwory.

W roku 2005 badano również grzyby i ich przetwory, badania zostały jednak uzupełnione w latach następnych i zostaną omówione w kolejnej pracy.

Do niniejszego opracowania dołączono omówienie wyników badań orzechów z roku 2007, gdyż do niedawna wymagania w zakresie najwyższych dopuszczalnych poziomów pierwiastków szkodliwych w ustawodawstwie Unii Europejskiej (UE) podane dla owoców dotyczyły również tej grupy produktów.

Próbki środków spożywczych pobierane były na terenie całego kraju przez Stacje Sanitarно-Epidemiologiczne, w oparciu o plan opracowany przez Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku NIZP-PZH, uwzględniający m.in. liczbę ludności w regionie oraz udział próbek krajowych (pobieranych odpowiednio z obrotu handlowego i od producentów) i z importu, co zapewnia reprezentatywność wyników.

Zasady pobierania próbek były zgodne z podanymi w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. wdrażającym dyrektywę Komisji 2001/22/WE ustanawiającą metody pobierania próbek i metody analiz do celów urzędowej kontroli poziomów ołowiu, kadmu, rtęci i 3-MCPD w środkach spożywczych (Dz. Urz. WE L 77 z 16.03.2001)¹ oraz w Wydawnictwach Metodycznych Państwowego Zakładu Higieny [23].

Stosowano zwalidowane metody analityczne spełniające kryteria podane w ustawodawstwie dla metod zalecanych w urzędowej kontroli żywności [10, 23]. W ramach kontroli jakości stosowano materiały odniesienia o certyfikowanej zawartości oznaczanych metali. Laboratoria sprawdzały też swoją biegłość w tym zakresie poprzez udział w badaniach międzylaboratoryjnych. Laboratoria Państwowej Inspekcji Sanitarnej w badaniach biegłości organizowanych przez Laboratorium Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku NIZP-PZH [16], Laboratorium Zakładu - w badaniach organizowanych przez *UK Food Science Laboratory (FAPAS)*, *Swedish National Food Administration (Trace Elements in Food)* oraz laboratorium referencyjne *UE Joint Research Centre - Institute for Reference Materials and Measurements*, Belgia.

Zawartość ołowiu i kadmu oznaczano metodami AAS - płomieniową (FAAS), zgodnie z Wydawnictwami Metodycznymi PZH z 1996 r. lub bezpłomieniową z atomizacją elektrotermiczną (GFAAS); arsenu - metodą AAS płomieniową z generowaniem wodoroków (HGAAS) i rtęci - metodą „zimnych par” (CVAAS).

¹ Rozporządzenie to zostało zastąpione rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 27 kwietnia 2006 r. (Dz. U. 2006 nr 85 poz. 591, zm. Dz. U. 2006 nr 181 poz. 1336), a od dnia 1 czerwca 2007 r. obowiązuje w tym zakresie wprost rozporządzenie Komisji (WE) nr 333/2007 [10].

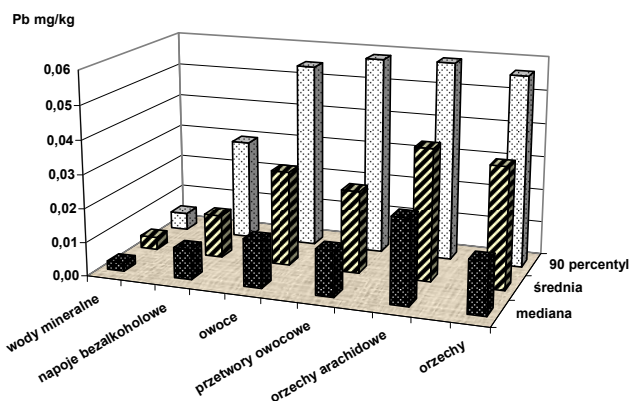
WYNIKI I DISKUSJA

Badania przeprowadzone w 2005 r. obejmowały: 1399 próbek środków spożywczych, w tym 226 próbek wód mineralnych i napojów bezalkoholowych (odpowiednio 95 i 131 próbek), 232 próbki owoców świeżych (w tym 83 owoców jagodowych i innych małych, tj. malin, truskawek, porzeczek, jeżyn, agrestu, żurawin, borówek i winogron) i 235 przetworów (w tym 127 z owoców małych), 234 próbki ryżu i przetworów, 236 próbek ziarna sojowego i przetworów oraz 237 próbek ryb, owoców morza i przetworów (204 ryb i przetworów, 33 owoców morza i przetworów), a także zbadanych w 2007 r. 104 próbek orzechów oraz 133 próbek orzechów ziemnych.

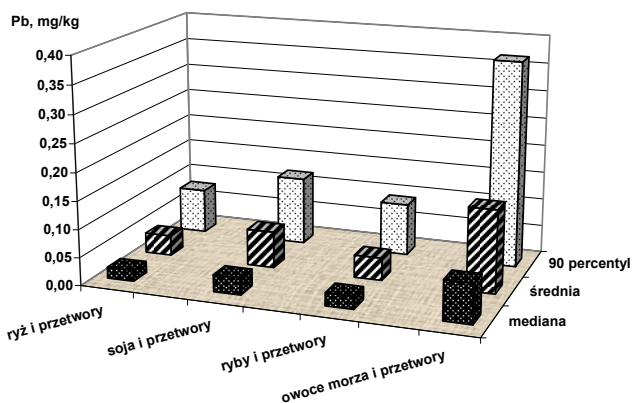
Zgodnie z założeniem, próbki produktów krajowych stanowiły około 2/3 (65%) zbadanych próbek, środki spożywcze wyprodukowane w innych krajach Unii Europejskiej - około 20%, a pozostałe około 15% - próbki pochodzące spoza UE.

W opracowaniu uwzględniono wyniki zawartości ołowiu w 1635, kadmu w 1636, arsenu w 1593 i rtęci w 1596 próbkach środków spożywczych oraz cyny w 114 próbkach produktów w opakowaniach metalowych ocynowanych.

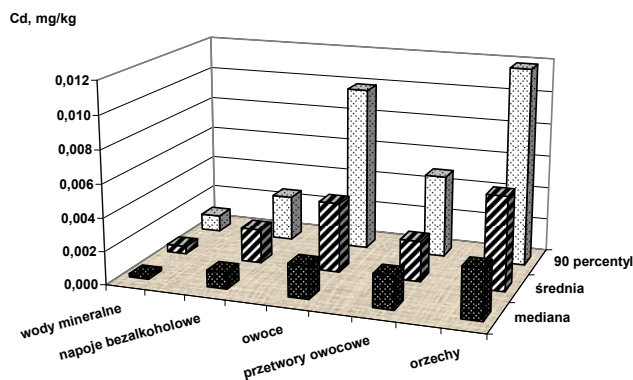
W celu ujednoczenia z danymi innych krajów Unii Europejskiej, biorącymi udział w programie SCOOP (*Scientific Cooperation on Questions Relating to Food*),



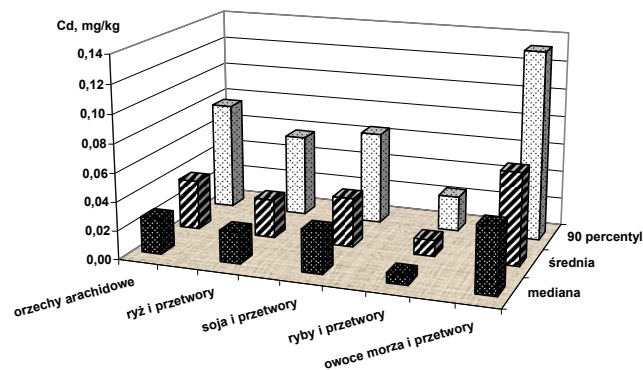
Ryc.1. Zawartość ołowiu w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Lead content in selected groups of foodstuffs, mg/kg



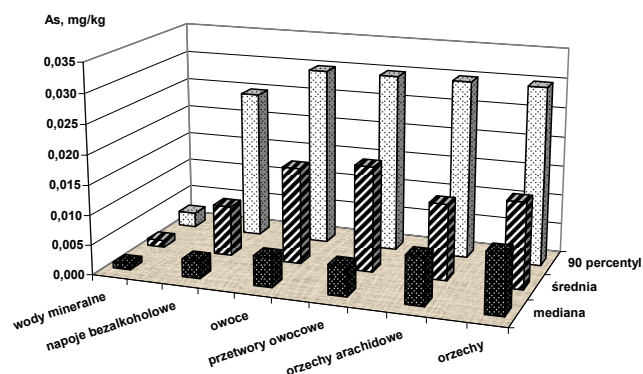
Ryc.2. Zawartość ołowiu w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Lead content in selected groups of foodstuffs, mg/kg



Ryc.3. Zawartość kadmu w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Cadmium content in selected groups of foodstuffs, mg/kg



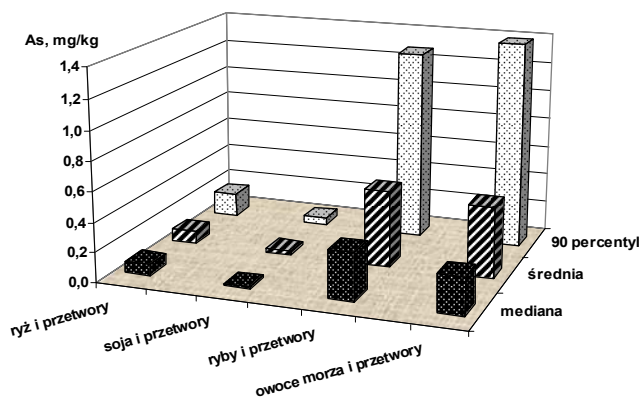
Ryc.4. Zawartość kadmu w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Cadmium content in selected groups of foodstuffs, mg/kg



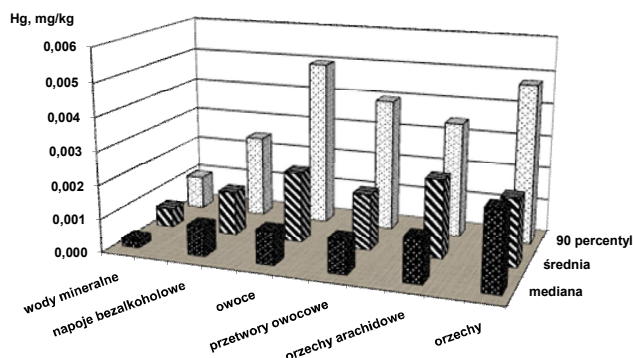
Ryc.5. Zawartość arsenu w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Arsenic content in selected groups of foodstuffs, mg/kg

w przypadku wyników poniżej granicy wykrywalności do obliczeń brano połowę tej wartości (np. dla wyniku $<0,01$ mg/kg do obliczeń brano wartość $0,005$ mg/kg) [5, 14].

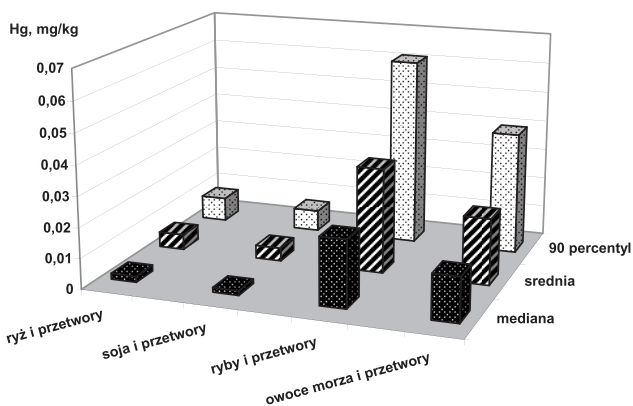
Wyniki badań przedstawiają ryciny 1 – 9.



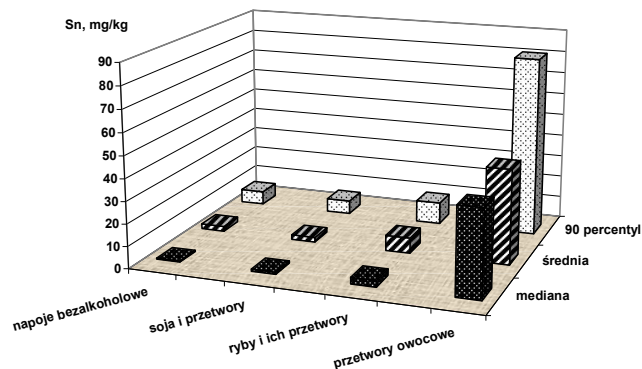
Ryc.6. Zawartość arsenu w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Arsenic content in selected groups of foodstuffs, mg/kg



Ryc.7. Zawartość rtęci w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Mercury content in selected groups of foodstuffs, mg/kg



Ryc.8. Zawartość rtęci w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Mercury content in selected groups of foodstuffs, mg/kg



Ryc. 9. Zawartość cyny w wybranych grupach środków spożywczych, mg/kg
Tin content in selected groups of foodstuffs, mg/kg

Wody mineralne i napoje bezalkoholowe

Wody mineralne i napoje bezalkoholowe stanowią grupę produktów o niskim zanieczyszczeniu. Poziomy pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w wodach mineralnych nie mogą przekraczać limitów zanieczyszczenia wody przeznaczonej do picia przez ludzi i są określone w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dn. 29.04.2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych (Dz. U. Nr 120 z 2004 r., poz. 1256). Dopuszczalne zanieczyszczenie napojów bezalkoholowych nie zostało dotąd określone w rozporządzeniu (WE) nr 1881/2006, a jest ono często istotne, gdyż wynika zarówno z zanieczyszczenia wody, jak i często stosowanych substancji dodatkowych; w krajach takich jak Wielka Brytania, Belgia, Dania, Norwegia napoje wnoszą około 50% całkowitego pobrania ołowiu [14]. Produkcja i spożycie napojów bezalkoholowych wykazuje w Polsce systematyczną tendencję wzrostową.

Średnia zawartość ołowiu w tej grupie produktów wynosiła $0,009$ mg/kg, dla wód mineralnych była ona znacznie niższa: $0,004$ przy medianie $0,0025$ mg/kg; dla napojów wartości te wynosiły odpowiednio $0,013$ i $0,009$ mg/kg. Wartość 90-ego percentyla (P90) dla wód mineralnych: $0,005$ mg/kg nie przekraczała obowiązującego od 1.01.2006 r. limitu $0,010$ mg/kg; dla napojów bezalkoholowych wartość P90 była wyższa: $0,030$ mg/kg. Żaden wynik nie przekroczył $0,1$ mg/kg. Zawartości kadmu, rtęci i arsenu były również wyższe w przypadku napojów, średnie nie przekraczały dla wód mineralnych $0,001$ mg/kg, a dla napojów odpowiednio $0,002$, $0,001$ i $0,008$ mg/kg i nie stwarzały zagrożenia dla zdrowia. Sporadycznie stwierdzano jednak wysokie zanieczyszczenie: kadm - $0,073$ mg/kg napoju oraz rtęcią - $0,019$ mg/kg wody mineralnej i napoju owocowego.

We Francji stwierdzono podobne zanieczyszczenie tej grupy produktów [8], w Wielkiej Brytanii od wielu lat stwierdzane jest zanieczyszczenie niższe, szczególnie ołowiem [3, 4].

Owoce i przetwory

Owoce stanowią jedną z podstawowych grup środków spożywczych, ich spożycie w Polsce jest rzędu 3,5 kg miesięcznie [6], a w wielu krajach europejskich jest wyższe. Wyniki krajowych badań monitoringowych opublikowane w 1995 r. [22] wykazały znacznie wyższe zanieczyszczenie kadmem i ołowiem owoców małych, takich jak maliny, truskawki, porzeczki, w porównaniu z pozostałymi. Najwięcej ołowiu zawierały porzeczki czarne średnio 0,063 - 0,090 mg/kg, kadmu maliny 0,017 - 0,028 mg/kg. Zgodnie z rozporządzeniem Komisji (WE) nr 1881/2006 [9], jak i poprzedzającym je nr 466/2001, zawartość ołowiu w owocach świeżych i mrożonych nie powinna przekraczać 0,10 mg/kg, a w jagodowych i innych małych - 0,20 mg/kg. Limit zawartości kadmu ustalono na jednym poziomie 0,05 mg/kg.

Średnie zanieczyszczenie ołowiem zbadanych owoców wynosiło 0,028 mg/kg, przetworów 0,024 mg/kg (przy jednakowej medianie 0,014 mg/kg), w tym owoców małych (truskawki, maliny, porzeczki) 0,026 mg/kg, pozostałych 0,029 mg/kg. Owoce krajowe charakteryzowały się zanieczyszczeniem podobnym do importowanych, natomiast zanieczyszczenie ołowiem przetworów krajowych, szczególnie owoców jagodowych i innych małych, było znacznie niższe (0,020 mg/kg).

Średnie zanieczyszczenie ołowiem owoców w innych krajach europejskich i USA jest niskie: rzędu 0,002 (Wielka Brytania) – 0,049 (Francja, owoce małe) mg/kg [3, 4, 8, 14, 19, 20].

Zawartość kadmu wynosiła średnio 0,004 mg/kg w owocach świeżych i 0,002 mg/kg w przetworach, w tym w owocach jagodowych i ich przetworach odpowiednio 0,007 i 0,003 mg/kg. Zanieczyszczenie kadmem badanych przetworów krajowych, importowanych z innych krajów Unii i spoza UE nie różniło się istotnie. Zanotowano natomiast wyraźnie wyższe zanieczyszczenie kadmem owoców jagodowych: średnia 0,007, P90 0,012 mg/kg w porównaniu z pozostałymi, odpowiednio średnia 0,003 i P90 0,006 mg/kg. Zanieczyszczenie było znacznie niższe od obowiązującego limitu, za wyjątkiem zakwestionowanych partii poziomek o zawartości kadmu $0,088 \pm 0,018$ mg/kg i malin – $0,068 \pm 0,014$ mg/kg. Średnie zanieczyszczenie kadmem owoców w krajach UE na podstawie danych przekazanych EFSA (4300 próbek) wynosi 0,0039 mg/kg przy medianie 0,0005 mg/kg i P90 0,009 mg/kg [15].

Zanieczyszczenie arsenem i rtęcią było niskie i nie stwarzało zagrożenia dla zdrowia. Zawartość arsenu w żadnej ze zbadanych próbek nie przekroczyła 0,20 mg/kg przy średniej 0,017 mg/kg, natomiast rtęci 0,03 mg/kg przy zawartości średniej 0,002 mg/kg. Publikowane wyniki badań zanieczyszczenia rtęcią owoców w innych krajach, poza Francją, są niższe, może to jednak

wynikać z niższych granic wykrywalności stosowanych metod analitycznych.

Stwierdzone w 2005 r. zanieczyszczenie owoców ołowiem i kadmem jest niższe niż opisane w latach 90-tych, a rtęci porównywalne [22].

Średnia zawartość cyny w zbadanych próbkach przetworów owocowych w opakowaniach metalowych ocynowanych wyniosła 42,8 mg/kg przy medianie 39,3 mg/kg i P90 81,5 mg/kg. Występowanie istotnej migracji cyny świadczy o niewłaściwej jakości opakowań; w większości były to produkty importowane.

Orzechy i orzechy arachidowe (ziemne)

Orzechy, zgodnie z rozporządzeniami (WE) nr 1881/2006 [9] i 396/2005 [13], objęte były początkowo dopuszczalnymi poziomami ołowiu i kadmu takimi jak dla owoców: Pb 0,10 mg/kg; Cd 0,05 mg/kg. Rozporządzenie (WE) nr 629/2008 [11] zmieniające rozporządzenie nr 1881/2006 w zakresie metali szkodliwych dla zdrowia, wyłączyło orzechy z tej interpretacji.

Orzechy ziemne (arachidowe) kumulują kadm. W krajach Unii Europejskiej stwierdzano zanieczyszczenie tym pierwiastkiem dochodzące do 0,55 mg/kg. Rozpatrywane było ustalenie dopuszczalnej zawartości Cd w ustawodawstwie Wspólnoty na poziomie 0,20/0,30 mg/kg, jednakże dotąd limit taki nie został zatwierdzony.

W badaniach krajowych wśród orzechów drzewnych najwyższą zawartość kadmu 0,096 mg/kg stwierdzono w orzechach włoskich pochodzących z Chin. Orzechy krajowe charakteryzowały się niższym zanieczyszczeniem kadmem, różnice nie były jednak duże. Wartość P90: 0,012 mg/kg wskazuje, że właściwe byłoby ustalenie w ustawodawstwie limitu na poziomie 0,05 mg/kg. Zawartość kadmu jako średnia z 1418 próbek zbadanych w krajach UE i przekazanych do EFSA jest jednak znacznie wyższa: 0,043 mg/kg, mediana 0,014 mg/kg była ponad 2-krotnie wyższa od krajowej, a wartość P90: 0,120 mg/kg – 10-krotnie wyższa [15], a m.in. w ramach monitoringu w Anglii stwierdzona średnia zawartość kadmu wyniosła 0,065 mg/kg [4].

Średnia zawartość kadmu w orzechach ziemnych wynosiła 0,035 mg/kg, mediana 0,025 mg/kg, P90 0,076 mg/kg. Najwyższą zawartość tego pierwiastka 0,140 mg/kg stwierdzono w orzechach ziemnych pochodzących z Chin. W 6 próbkach, w tym 3 orzeszków prażonych, zawartość kadmu przekraczała 0,10 mg/kg. W badaniach amerykańskich średnie zanieczyszczenie kadmem orzechów ziemnych było wyższe: 0,056 mg/kg [19].

Średnie zanieczyszczenie ołowiem zbadanych orzechów drzewnych wynosiło 0,036 przy medianie 0,016 mg/kg, 90% wyników mieściło się poniżej 0,057 mg/kg. Najwyższą zawartość ołowiu: 0,725 mg/kg zanotowano w krajowych orzechach włoskich; najwyższe

zanieczyszczenie orzechów laskowych to 0,130 mg/kg w orzechach pochodzących z Gruzji. Zanieczyszczenie ołowiem orzechów we Francji i Wielkiej Brytanii było niższe [3, 4, 8].

Istotne ze zdrowotnego punktu widzenia zanieczyszczenie ołowiem orzechów ziemnych: 0,54 i 0,13 mg/kg oraz rtęcią 0,042 i 0,020 mg/kg stwierdzono w pojedynczych próbkach pochodzących z Chin i Indii. Niskie zanieczyszczenie arsenem (średnio 0,014 mg/kg) i rtęcią (średnio 0,002 mg/kg) wskazuje na brak kumulowania tych pierwiastków przez orzechy, zarówno ziemne jak i drzewne.

Zanieczyszczenie pierwiastkami szkodliwymi orzechów obecnych aktualnie na rynku krajowym jest porównywalne, a w przypadku kadmu niższe od zanieczyszczenia obserwowanego w innych krajach europejskich.

Wśród wyników badań orzechów drzewnych, badanych ostatnio w Wielkiej Brytanii, Słowacji i Francji, jedynie w 2 próbkach na 80 zbadanych zawartość kadmu przekroczyła 0,05 mg/kg. W ramach Komitetu Ekspertów ds. Środowiskowych i Przemysłowych Zanieczyszczeń Żywności dyskutowano ustalenie dopuszczalnego poziomu kadmu 0,05 mg/kg dla orzechów drzewnych, za wyjątkiem orzeszków piniowych, dla których proponowany poziom kadmu wynosi 0,50 mg/kg.

Zanieczyszczenie orzechów ziemnych kadmem, 6-krotnie wyższe niż w przypadku orzechów drzewnych, okazało się istotne ze zdrowotnego punktu widzenia. Zanieczyszczenie ołowiem, arsenem i rtęcią nie stwarzało zagrożenia dla zdrowia. Celowe wydaje się wprowadzenie dyskutowanych wcześniej propozycji limitów zawartości kadmu 0,20/0,30 mg/kg w orzechach ziemnych.

Ryż i przetwory

Zbadanie zawartości metali, a szczególnie kadmu w ryżu i przetworach było bardzo istotne w świetle toczącej się na forum Komitetu Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO ds. Zanieczyszczeń dyskusji dotyczącej podwyższenia dopuszczalnego poziomu tego toksycznego, rakotwórczego pierwiastka w ryżu aż do 0,4 mg/kg. Niestety zakończyła się ona sukcesem krajów azjatyckich wnioskujących podwyższenie limitu, pomimo sprzeciwu krajów UE.

Średnia zawartość kadmu w zbadanych próbkach ryżu i przetworów wyniosła 0,027 mg/kg, mediana 0,022 mg/kg, a najwyższy wynik 0,147 mg/kg jest znacznie niższy od limitu wynoszącego zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1881/2006 0,20 mg/kg [9]. 90% wyników znajduje się poniżej 0,058 mg/kg, co wskazywałoby nawet na możliwość obniżenia, a nie podwyższenia obowiązującego limitu. Stwierdzone zanieczyszczenie kadmem ryżu obecnego na rynku

krajowym jest zbliżone do stwierdzanego w innych krajach UE. Średnia wyników dla 1000 próbek ryżu wyniosła 0,025 mg/kg, mediana 0,020, wartość P90 0,056 mg/kg, natomiast najwyższy wynik 0,134 mg/kg [15]. W USA średnie zanieczyszczenie ryżu kadmem jest rzędu 0,007 mg/kg [19].

Produkty sprowadzane do Polski spoza UE, głównie z krajów azjatyckich, charakteryzowały się wyższym zanieczyszczeniem tym pierwiastkiem niż produkty europejskie, 90% wyników dla próbek ryżu azjatyckiego mieściło się jednak poniżej 0,075 mg/kg. Natomiast średnia zawartość kadmu w ryżu na Dalekim Wschodzie, na podstawie danych z Japonii i Chin zamieszczonych w opracowaniu GEMS/Food jest znacznie wyższa i wynosi 0,070 mg/kg. Lokalnie stwierdza się tam wysokie zanieczyszczenie gleb oraz uprawianego na nich ryżu, w niektórych regionach Japonii zawartość kadmu w ryżu przekracza 0,35 mg/kg [7], co było argumentem do podwyższenia przez KKŻ FAO/WHO ds. Zanieczyszczeń limitu zawartości kadmu w ryżu do 0,4 mg/kg.

Stwierdzenie w 2 próbkach ryżu sprowadzonego spoza Unii Europejskiej bardzo wysokiej zawartości rtęci, przekraczającej 0,1 mg/kg: 0,12 i 0,13 mg/kg, wskazuje na celowość ustalenia limitu zawartości tego neurotoksycznego pierwiastka w ryżu tym bardziej, że ryż stanowi istotny surowiec do produkcji przetworów dla niemowląt i dzieci do lat 3. Średnia zawartość tego pierwiastka była niska i wynosiła 0,005 mg/kg.

Stwierdzone zawartości ołowiu i arsenu, średnie odpowiednio 0,036 i 0,087 mg/kg nie stanowią zagrożenia zdrowotnego, jednak najwyższy wynik zawartości ołowiu, otrzymany dla płatków ryżowych błyskawicznych (produkt krajowy): 0,286 mg/kg, przekracza obowiązujący limit (0,20 mg/kg). Średnie zanieczyszczenie ryżu arsenem we Francji (0,016 mg/kg) [8] i USA (0,071 mg/kg) [19] jest również niskie.

Soja i przetwory

Zawartość badanych pierwiastków w przeważającej ilości zbadanych próbek ziarna sojowego i przetworów nie przekraczała limitów określonych w ustawodawstwie. Średnie zawartości wynosiły: ołowiu 0,065; kadmu 0,035; arsenu 0,024 i rtęci 0,004 mg/kg. Zawartość kadmu w jednej próbce ziarna sojowego importowanego spoza UE: 0,22 mg/kg przekroczyła maksymalny dopuszczalny poziom 0,20 mg/kg [9, 11]. Zanieczyszczenie 90% zbadanych próbek (0,066 mg/kg) mieści się jednak znacznie poniżej limitu obowiązującego w kraju przed uzyskaniem członkostwa w Unii Europejskiej - 0,10 mg/kg. Zawartość kadmu w produktach importowanych spoza Unii, w tym głównie azjatyckich, jest nieznacznie wyższa: zawartość średnia 0,043, wartość P90 0,077 mg/kg. Autorzy japońscy

podają zanieczyszczenie soi w tym kraju na poziomie 0,128 mg/kg [7].

Celowe jest rozważenie możliwości obniżenia obowiązującego aktualnie limitu, co byłoby szczególnie istotne w przypadku ziarna sojowego stanowiącego surowiec do produkcji przetworów przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci.

Najwięcej zastrzeżeń budzi zanieczyszczenie tej grupy produktów ołowiem, jednakże dotyczy ono przede wszystkim produkowanych w kraju przetworów sojowych, w których zanieczyszczenie pochodzi najprawdopodobniej od innych składników poza ziarnem i białkiem sojowym. Średnia zawartość ołowiu w produktach przetworzonych krajowych wynosząca 0,079 mg/kg jest znacznie wyższa od zawartości tego pierwiastka w produktach z innych krajów Unii Europejskiej: 0,043 czy spoza UE: 0,045 mg/kg.

Stwierdzono pojedynczy bardzo wysoki wynik zawartości rtęci w izolacie białka sojowego: 0,277 mg/kg, przy średniej zawartości tego pierwiastka w grupie produktów sojowych 0,004 i medianie 0,0015 mg/kg.

Poziomy metali stwierdzone w ryżu i ziarnie soi korespondują z zanieczyszczeniem obecnych na rynku krajowym przetworów dla niemowląt i małych dzieci, badanych w roku 2004 [21]. Produkty sojowe, zalecane w żywieniu niemowląt z nietolerancją laktozy i białek mleka krowiego oraz zaburzeniami metabolizmu galaktozy i fruktozy, charakteryzowały się najwyższą zawartością kadmu: średnia 0,007 mg/kg, P90 0,014 mg/kg. W produktach ryżowych zawartość średnia wyniosła 0,003 mg/kg, a najwyższe zawartości tego pierwiastka stwierdzono w kleiku i kaszce ryżowej: odpowiednio 0,033 i 0,025 mg/kg (w produktach handlowych). Konsekwencją pobierania przez niemowlęta i małe dzieci nawet śladowych ilości kadmu, ołowiu czy rtęci są nieodwracalne zmiany w mózgu. Surowce do produkcji żywności dla tej najbardziej wrażliwej grupy populacji powinny spełniać najsurowsze wymagania zdrowotne.

Ryby, owoce morza i ich przetwory

Średnia zawartość ołowiu w rybach i przetworach wynosiła 0,04 mg/kg, mediana 0,02 mg/kg, 90% wyników mieściło się poniżej 0,09 mg/kg. Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1881/2006 [9] zawartość ołowiu w mięsie ryb nie powinna przekraczać 0,30 mg/kg, do roku 2006 w niektórych gatunkach dopuszczano jednak zawartość tego pierwiastka do 0,4 mg/kg. Najwyższą zawartość ołowiu stwierdzono w sałatce rybnej z pieczarkami: 0,29 mg/kg. Średnia zawartość ołowiu w grupie ryb (i przetworów) z gatunków o dopuszczalnym uprzednio wyższym zanieczyszczeniu (makreła, sardynka, ostrobok, sola) wyniosła 0,04 mg/kg, nie różniła się więc istotnie od zawartości w pozostałych rybach.

Zanieczyszczenie ryb ołowiem stwierdzone we Francji czy Wielkiej Brytanii było jeszcze niższe [4, 8].

Średnia zawartość kadmu w tej grupie środków spożywczych wyniosła 0,011 mg/kg, mediana 0,006 mg/kg, a 90% wyników nie przekraczało odpowiednio 0,025 mg/kg. Wszystkie wyniki były znacznie niższe od limitów zróżnicowanych w zależności od gatunku ryb, określonych na poziomie 0,05; 0,10; 0,20 i 0,30 (sardela, włócznik) mg/kg [11]. Średnia z 6393 wyników krajów UE przekazanych EFSA była wyższa: 0,0137 mg/kg przy medianie 0,0050 mg/kg i wartości P90 0,030 mg/kg [15]. W grupie ryb o dopuszczalnym zanieczyszczeniu 0,10 mg/kg średnia zawartość kadmu w badaniach krajowych (tuńczyk, ostrobok, sola) wyniosła 0,019 mg/kg, natomiast w innych krajach UE i USA była wyższa [4, 8, 15].

Średnia zawartość rtęci wyniosła 0,035 mg/kg, mediana 0,023 mg/kg, wartość P90 0,062 mg/kg. W grupie ryb drapieżnych, dla których dopuszczalna zawartość tego pierwiastka wynosi 1,0 mg/kg (tuńczyk, grenadier) zawartość średnia wyniosła 0,124 mg/kg, a najwyższą zawartość 0,488 mg/kg, stwierdzono w tuńczyku w sosie własnym. Biorąc pod uwagę, że ponad 90% związków rtęci występuje w rybach w postaci znacznie bardziej toksycznych połączeń organicznych, zanieczyszczenie to przy dużym spożyciu byłoby istotne dla zdrowia. W innych krajach stwierdzone jest z reguły jeszcze wyższe zanieczyszczenie tym pierwiastkiem, średnio 0,05 – 0,07 mg/kg [3, 4, 8]; w USA średnia wyniosła 0,003 mg/kg, natomiast w tuńczyku 0,163 mg/kg [19].

Zawartość arsenu, nie limitowana dotychczas w ustawodawstwie Unii Europejskiej, wynosiła średnio 0,52 mg/kg (mediana 0,33 mg/kg, P90 1,31 mg/kg). Zanieczyszczenie stwierdzone w innych krajach jest wyższe (0,736 mg/kg – USA [19], 2,237 mg/kg – Francja [8], 3,99 mg/kg – Wielka Brytania [4]). Są to również głównie związki organiczne, arsenobetaina i arsenocukry, jednakże w przypadku tego pierwiastka toksyczność połączeń organicznych jest niższa niż nieorganicznych, dla których Połączony Komitet Ekspertów FAO/WHO (JECFA) wyznaczył tymczasowo tolerowane tygodniowe pobranie (PTWI) na poziomie 0,015 mg/kg masy ciała, biorąc pod uwagę działanie rakotwórcze.

Stwierdzone w rybach zawartości ołowiu i kadmu są porównywalne, a rtęci i arsenu niższe od stwierdzanych w większości innych krajów UE.

Zanieczyszczenie rtęcią ryb, szczególnie ryb drapieżnych, znajdujących się na szczycie łańcucha pokarmowego, jest istotne. Wzrasta ono wraz z wiekiem ryby i jej ruchliwością. Stwierdzono niższe od dopuszczalnego, zgodnie z ustawodawstwem, zanieczyszczenie rtęcią gatunków ryb obecnych na rynku krajowym. Budzi ono jednak obawy ze zdrowotnego punktu widzenia, ze względu na zalecanie przez diete-

tyków wysokiego spożycia ryb, będących dobrym źródłem pełnowartościowego białka, wielonienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3, witamin, składników mineralnych i mikroelementów. Komisja Europejska, a także niektóre kraje o dużym spożyciu ryb, np. USA, Kanada, Australia, Nowa Zelandia wydały odpowiednie zalecenia odnośnie kontrolowanego spożycia ryb, szczególnie przez kobiety w ciąży, karmiące i dzieci. Zgodnie z zaleceniami Komisji Europejskiej potencjalne matki, kobiety w ciąży, kobiety karmiące oraz dzieci nie powinny spożywać tygodniowo więcej niż 100 g mięsa dużych ryb drapieżnych takich jak miecznik, rekin, marlin, szczupak (w przypadku takiego spożycia nie jest wskazane jedzenie w tym czasie innych ryb) oraz tuńczyka częściej niż 2 razy w tygodniu [1].

Wśród zbadanych 36 próbek owoców morza większość stanowiły małże i krewetki. Stwierdzone w nich zawartości ołowiu i kadmu były znacznie wyższe niż w rybach: Pb średnio 0,14 mg/kg, Cd 0,062 mg/kg, jednakże nawet najwyższe wyniki (Pb 0,93, Cd 0,281 mg/kg, stwierdzone w małżach) nie przekroczyły bardzo wysokich limitów podanych w ustawodawstwie – w skorupiakach ołów 0,50 mg/kg; kadm 0,50 mg/kg; w małżach ołów 1,5 mg/kg; kadm 1,0 mg/kg. Średnia zawartość kadmu w skorupiakach badanych w innych krajach UE wyniosła 0,0929 mg/kg (P90 0,240 mg/kg), w mięczakach 0,3797 mg/kg (1,000 mg/kg) [15]. Zanieczyszczenie rtęcią, średnia 0,022 mg/kg, było podobne do stwierdzonego we Francji, natomiast w przypadku arsenu niższe: średnia 0,48 mg/kg, P90 1,40 mg/kg [8].

Zawartość cyny w zbadanych 72 próbkach przetworów ryb i owoców morza nie przekraczała obowiązującego limitu 200 mg/kg i nie stanowi zagrożenia dla zdrowia: zawartość średnia wyniosła 6,7 mg/kg, najwyższy wynik to 154 mg/kg (szprot w sosie pomidorowym).

Produkty pochodzenia morskiego są grupą środków spożywczych stanowiącą przedmiot największej liczby, ok. 20% powiadomień, głównie alarmowych, w ramach Systemu Wczesnego Ostrzegania o Niebezpiecznej Żywności i Paszach (RASFF) działającego w krajach Unii Europejskiej na mocy rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 178/2002. Z kolei ok. 20-25% tych powiadomień dotyczyło w ostatnich latach przekroczeń dopuszczalnych poziomów metali szkodliwych dla zdrowia, przede wszystkim rtęci [18].

Uwzględniając średnie zawartości metali uzyskane dla badanych w monitoringu grup produktów spożywczych oraz dane GUS dotyczące spożycia tych grup produktów spożywczych w Polsce, pobranie metali przez osobę dorosłą o masie ciała 60 kg jest rzędu:

- z produktami rybnymi Pb - 0,28% (0,63%), Cd - 0,27% (0,62%), As - 5,8% (14,4%), Hg - 3,2% (5,6%) PTWI,

- z produktami ryżowymi Pb - 0,2% (0,45%); Cd - 0,6% (1,3%); As - 0,9% (1,6%) i Hg - 0,5% (0,8%) PTWI,
- z owocami i przetworami Pb - 1,4% (3,1%); Cd - 0,58% (1,36%); As - 1,54% (2,72%) i Hg - 0,79% (1,98%) PTWI,
- z napojami bezalkoholowymi i wodami mineralnymi Pb - 2,6% (5,45%); Cd - 0,82% (2,06%); As - 2,16% (5,09%) i Hg - 0,83% (1,66%) PTWI.

W nawiasach podano pobranie odpowiadające spożyciu produktów o zanieczyszczeniu rzędu P90.

W przypadku uwzględnienia dla kadmu 2,8-krotnie niższej wartości TWI podanej przez EFSA: 2,5 µg/kg masy ciała [15], pobranie tego pierwiastka należałoby ocenić jako:

- z produktami rybnymi – 0,76% (1,74%) TWI;
- z produktami ryżowymi – 1,7% (3,6%) TWI;
- z owocami i przetworami – 1,6% (3,8%) TWI;
- z napojami – 2,3% (5,8%) TWI.

Pobranie badanych pierwiastków z pozostałymi grupami środków spożywczych: orzechami czy produktami sojowymi, z powodu niewielkiego spożycia, jest znacznie niższe, rzędu dziesiątych, a nawet setnych części % PTWI, najwyższe dla kadmu w orzechach arachidowych: P90 0,65% PTWI (1,8% TWI EFSA).

Należy podkreślić, że w przypadku dzieci o kilkakrotnie niższej masie ciała, pobranie metali wyrażone jako % PTWI jest znacznie wyższe.

Obliczone powyżej pobranie ołowiu i arsenu z napojami i wodami mineralnymi jest rzędu 15% całkowitego pobrania tych pierwiastków z żywnością. Ryby i owoce morza pomimo stosunkowo niskiego spożycia w Polsce wnoszą ponad 30% całkowitego pobrania rtęci, natomiast pobranie arsenu (5,8% PTWI) odniesione zostało do tolerowanego pobrania arsenu nieorganicznego; uwzględniając, że ponad 90% związków arsenu w rybach to połączenia organiczne, zagrożenie dla zdrowia jest znacznie niższe.

WNIOSKI

1. Zawartości metali szkodliwych dla zdrowia (Pb, Cd, Hg, As, Sn) w środkach spożywczych badanych w ramach badań monitoringowych są z reguły znacznie niższe od limitów ustalonych w ustawodawstwie. Nie ma też istotnych różnic w zanieczyszczeniu produktów krajowych i pochodzących z innych krajów Unii Europejskiej, a zanieczyszczenie kadmem jest w wielu przypadkach niższe.
2. Celowe jest rozważenie możliwości wprowadzenia do ustawodawstwa unijnego limitów zawartości metali w orzechach, a także rtęci w ryżu i ziarnie sojowym.
3. Zanieczyszczenie rtęcią ryb i owoców morza budzi

obawy zdrowotne, uwzględniając zalecane przez dietetyków wysokie spożycie tych produktów. Celem jest zatem przestrzeganie zaleceń dotyczących kontrolowanego spożycia ryb, szczególnie przez potencjalne matki, kobiety w ciąży, karmiące i dzieci.

PIŚMIENNICTWO

1. European Commission, Health and Consumers Directorate-General: Information Note, Subject: Methyl mercury in fish and fishery products. 2008, D/530286.
2. Falco G., Llobet J.M., Bocio A., Domingo J.L.: Daily Intake of Arsenic, Cadmium, Mercury and Lead by Consumption of Edible Marine Species. *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 6106-6112.
3. Food Standards Agency. 2000 Total Diet Study of 12 elements. FSIS 48/04, 2004.
4. Food Standards Agency. Survey of metals in a variety of foods. FSIS 01/07, 2007.
5. Global Environment Monitoring System, Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food), Instructions for Electronic Submission of Data on Chemical Contaminants in Food and Diet, Food Safety Department, WHO, Geneva, 2003.
6. Główny Urząd Statystyczny. Informacje i opracowania statystyczne, Budżety gospodarstw domowych w 2007 r., Warszawa 2008.
7. Kikuchi Y., Nomiyama T., Kumagai N., Uemura T., Omae K.: Cadmium concentration in current Japanese Foods and Beverages. *J. Occup. Health* 2002, 44, 240-247.
8. Leblanc J-C., Guerin T., Noël L., Calamassi-Tran G., Volatier J-L., Verger P.: Dietary exposure estimates of 18 elements from the 1st French Total Diet Study. *Food Addit. Contam.* 2005, 22, 624-641.
9. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE L 364*, 20.12.2006.
10. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 333/2007 z dnia 28 marca 2007 r. ustanawiające metody pobierania próbek i metody analiz do celów urzędowej kontroli poziomów ołowiu, kadmu, rtęci, cyny nieorganicznej, 3-MCPD i benzo[a]pirenu w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE L 88* z 29.03.2007.
11. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 629/2008 z dnia 2 lipca 2008 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE L 173*, 3.7.2008.
12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 26 kwietnia 2004 r. w sprawie wykazu laboratoriów referencyjnych. *Dz. U.* 2004 nr 97, poz. 976.
13. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 396/2005 z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz na ich powierzchni, zmieniające dyrektywę Rady 91/414/EWG. *Dz. Urz. UE L 70* z 16.3.2005, ze zmianami.
14. SCOOP (Scientific Co-operation on Questions Relating to Food). Assessment of dietary exposure to arsenic, cadmium, lead, mercury of the population of the European Union Member States. 2004.
15. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food. *The EFSA Journal* 2009, 980, 1-139.
16. Starska K., Wojciechowska-Mazurek M., Brulińska-Ostrowska E., Plewa M., Karłowski K.: Badania biegłości w zakresie oznaczania zawartości pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w żywności organizowane przez Państwowy Zakład Higieny. Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Jakość w Chemii Analitycznej 3”, Warszawa 2006, 17.
17. The GEMS/Food Consumption Cluster Diets, WHO, 2007.
18. The Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF). Annual Reports 2002-2008, European Communities, 2003-2009.
19. U.S. Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition: Total Diet Study Statistics on Element Results, 2007.
20. Weeks C.A., Brown S.N., Vazquez I., Thomas K., Baxter M., Warriss P.D., Knowles T.G.: Multi-element survey of allotment produce and soil in the UK. *Food Addit. Contam.* 2007, 24, 877-885.
21. Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., Brulińska-Ostrowska E., Plewa M., Biernat U., Karłowski K.: Monitoring zanieczyszczenia żywności pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia. Część I. Produkty zbożowe pszenne, warzywne, cukiernicze oraz produkty dla niemowląt i dzieci (rok 2004). *Roczn. PZH* 2008, 59, 251-266.
22. Wojciechowska-Mazurek M., Zawadzka T., Karłowski K., Starska K., Ćwiek-Ludwicka K., Brulińska-Ostrowska E.: Zawartość ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w owocach z różnych regionów Polski. *Roczn. PZH* 1995, 46, 224-238.
23. Zasady pobierania próbek środków spożywczych w celu kontroli zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, arsenu i 3-MCPD. Przygotowanie próbek i kryteria wyboru metod analitycznych stosowanych do oznaczania zawartości metali szkodliwych dla zdrowia i 3-MCPD w środkach spożywczych. Wydawnictwa Metodyczne Państwowego Zakładu Higieny, Warszawa, 2003.

Otrzymano: 07.08.2009

Zaakceptowano do druku: 04.12.2009

