

Zawartość kadmu i ołowiu w mleku spożywczym z wybranych regionów Polski

Cadmium and lead contents in drinking milk from selected regions of Poland

Renata Pietrzak-Fiećko^(a, b, c), Sylwia Bakuła^(d, e), Dominika Jakubowska^(c),
Stefan S. Smoczyński^(f)

Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Kierownik Katedry: dr hab. inż. E. Gujska, prof. UWM

^(a) koncepcja pracy i wykonanie części badawczej

^(b) opis metodyki

^(c) statystyczna analiza wyników

^(d) treść publikacji

^(e) kompletowanie literatury

^(f) wskazówki merytoryczne

STRESZCZENIE

Wstęp. Kadm i ołów zaliczane są do metali toksycznych. Przypisuje się im niekorzystny wpływ na organizm człowieka, dlatego zawartość tych pierwiastków monitorowana jest zarówno w środowisku jak i w żywności. Prowadzone przez wielu naukowców badania wskazują, że więcej kadmu i ołowiu kumuluje się w produktach pochodzenia roślinnego, ale żywność pochodzenia zwierzęcego również nie jest wolna od obecności tych związków. Celem pracy było oznaczenie zawartości kadmu i ołowiu w mleku konsumpcyjnym pochodzącym od czterech wybranych producentów z dwóch różnych województw. **Metody.** Łącznie przebadano 28 próbek mleka. Materiał badany poddano mineralizacji na sucho. Do oznaczenia zawartości badanych pierwiastków zastosowano metodę płomieniowej spektrometrii absorpcji atomowej. Nie wykazano istotnych różnic w zawartości oznaczanych metali ciężkich między analizowanymi próbkami mleka. **Wyniki.** W żadnej próbce nie stwierdzono przekroczenia najwyższych dopuszczalnych zawartości oznaczanych pierwiastków. **Wnioski.** Pobranie kadmu i ołowiu wraz z badanym mlekiem konsumpcyjnym nie stwarza zagrożenia dla zdrowia człowieka

Słowa kluczowe: kadm, ołów, mleko, regiony

SUMMARY

Background. Cadmium and lead are classified as toxic metals. Toxicity is attributed to the adverse effect on the human body, and therefore the content of these elements is analyzed in the environment and in food products. Studies conducted by many researchers indicate that more of cadmium and lead accumulate in products of plant origin, however, food products of animal origin are also not free from these compounds. The aim of this study was to determine the content of cadmium and lead in drinking milk originating from four selected milk producers from two different regions. **Methods.** A total of 28 milk samples were tested. The tested material was mineralized dry. To determine the content of the analyzed elements the Flame Atomic Absorption Spectrometry method was used. There were no significant differences in the content of heavy metals in the analyzed samples of milk. **Results.** None of the samples revealed the exceedance of the highest permissible level of these elements. **Conclusions.** Cadmium and lead content in tested drinking milk does not pose a threat to human health.

Key words: cadmium, lead, milk, regions

WSTĘP

W związku z istniejącym zanieczyszczeniem środowiska do żywności mogą przenikać różne związki chemiczne, w tym także szkodliwe pierwiastki takie jak kadm i ołów. W Polsce, podobnie jak w całej Unii Europejskiej, określono limit poziomu tych

metali w środkach spożywczych i wprowadzono ograniczenia w ich emisji [1–3]. Śladowe zawartości kadmu i ołowiu wykrywalne są w produktach spożywczych, między innymi w mleku i jego przetworach [4–8]. Zawartość tych metali w żywności jest ściśle powiązana ze stopniem zanieczyszczenia środowiska, dlatego uznawane są one za indykatory

zanieczyszczenia środowiska oraz żywności. Koncentracja ich w produktach spożywczych zmienia się w zależności od: zawartości danego pierwiastka w glebie, paszy, wodzie i powietrzu, stopnia bioprzyswajalności, a także zjawiska interakcji międzypierwiastkowej [4, 5].

Mleko jest ważnym elementem w diecie człowieka, zaspokaja jego zapotrzebowanie na białko, jak również na większość witamin i składników mineralnych. Tłuszcz mlekowy jest źródłem cennych dla zdrowia krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych, niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (kwas linolowy omega-6 i linolenowy omega-3 występują, w mleku w optymalnych proporcjach) oraz sprzężonego kwasu linolowego (CLA) o działaniu antynowotworowym [9, 10]. Występowanie różnych substancji obcych w mleku obniża jego walory zdrowotne oraz wykazuje niekorzystny wpływ na zdrowie konsumenta. Metale ciężkie, pomimo występowania w niewielkich ilościach, stanowią poważne zagrożenie dla organizmu, powodując m.in. niedokrwistość, zmiany neurologiczne, osłabienie pamięci, ośpienie umysłowe, zaburzenia psychiczne, hamowanie aktywności enzymów, zaburzenia we wchłanianiu żelaza, osteoporozę, uszkodzenia nerek, zanik mięśni, a także nowotwory: płuc, gruczołów rodnych, jamy ustnej [11–14]. Ich działanie toksyczne zależy od wielu czynników, między innymi rodzaju metalu, pobranej dawki czy postaci chemicznej. Pierwiastki te nie ulegają biodegradacji, przez co bardzo długo utrzymują się w środowisku, gromadząc się w łańcuchach troficznych i przedostają się do organizmu ludzkiego. Wieloletnie badania nad skażeniem żywności pochodzenia zwierzęcego potwierdzają, że w przypadku ołowiu i kadmu najczęściej dochodziło do przekroczeń dopuszczalnych zawartości [15, 16].

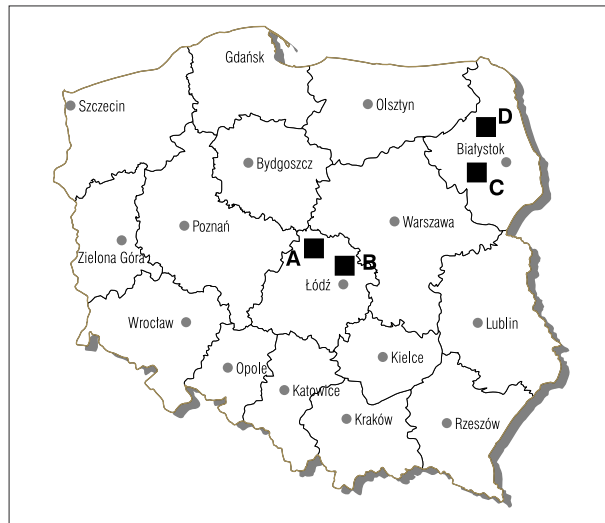
Toksyczność i zdolność do kumulacji w organizmie metali ciężkich zmusza do prowadzenia badań monitorujących zawartość tych pierwiastków w żywności.

Celem badań było określenie zawartości kadmu i ołowiu w spożywczym mleku krowim, pochodzącym z wybranych regionów Polski.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badany stanowiły próbki mleka krowiego UHT dostępnego na rynku olsztyńskim. Mleko krowie pochodziło z czterech wybranych zakładów mleczarskich położonych na terenie dwóch województw: łódzkiego i podlaskiego. Próbkę mleka zakupiono w sklepach wielkopowierzchniowych

w Olsztynie we wrześniu 2010 roku i bezpośrednio poddano analizie. Ogółem przebadano 28 próbek mleka konsumpcyjnego, w tym producentów A, B, C, D odpowiednio 6, 8, 6, 8. (ryc. 1)



Ryc. 1. Płożenie zakładów mleczarskich – producentów badanych próbek mleka

Fig. 1. Location of dairy plants – producers of milk samples tested

Próbki mleka o objętości 30 cm³ poddano suszeniu, spopieleniu oraz mineralizacji „na sucho”. Próbki umieszczono w kwarcowych tyglach i suszono w temperaturze 105° C, a następnie zwęglono. Po zwęgleniu próbki zostały poddane procesowi wstępnego spopielenia w piecu elektrycznym przez okres 6 godzin w temp. 330° C, następnie spopieleno w temp. 450° C, do momentu powstania szaro-białego popiołu. Popiół rozpuszczono na ciepło w 1M roztworze kwasu azotowego. Przygotowano również próbki odczynnikowe. Wykonano po dwa równoległe powtórzenia.

Kadm i ołów zostały oznaczone (bezpośrednio) metodą płomieniową spektrometrii absorpcji atomowej, z wykorzystaniem spektrometru iCE 3000 SERIES – THERMO (Anglia) wyposażony w stację danych GLITE, korekcję tła (lampa deuterowa) oraz odpowiednie lampy katodowe. Zakres roboczy metody badawczej dla kadmu i ołowiu ustalono na poziomie najniższego i najwyższego wzorca użytego do kalibracji i wynosił on dla kadmu 0,02–0,40 µg/cm³ a dla ołowiu 0,10–0,80 µg/cm³.

Obliczono wartość średnią i odchylenie standardowe wykorzystując program Microsoft Excel oraz zastosowano test Duncana do określenia różnic statystycznych na poziomie istotności p ≤ 0,05 używając programu Statistica 9.1 PL.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Przeprowadzone badania wykazały obecność kadmu i ołowiu w mleku spożywczym. Średnia zawartość kadmu kształtowała się na poziomie 0,0079 mg/kg mleka. Ołowiu w badanym mleku było o 37,3% więcej niż kadmu. Średnia zawartość tego pierwiastka wynosiła 0,0126 mg/kg mleka. Wszystkie badane próbki mleka spożywczego nie różniły się między sobą statystycznie pod względem zawartości Pb i Cd (tab. I.)

Tab. I. Zawartość kadmu i ołowiu w mleku spożywczym pochodzącym od czterech wybranych producentów z dwóch różnych województw (mg/kg mleka)

Tab. I. Cadmium and lead contents in drinking milk from the four selected milk producers from two different provinces (mg/kg of milk)

Województwo	Próbki	n	Kadm		Ołów	
			\bar{x}_{sr}	SD	\bar{x}_{sr}	SD
łódzkie	A	6	0,0082a	0,0015	0,0119a	0,0040
	B	8	0,0091a	0,0013	0,0133a	0,0035
podlaskie	C	6	0,0064a	0,0044	0,0123a	0,0061
	D	8	0,0078	0,0011	0,0126a	0,0035
łódzkie podlaskie	A, B, C, D	28	0,0079a	0,0022	0,0126a	0,0038

Objaśnienia (explanations): a – brak różnic istotnych statystycznie (no statistically significant differences), n – liczebność próby (sample size)

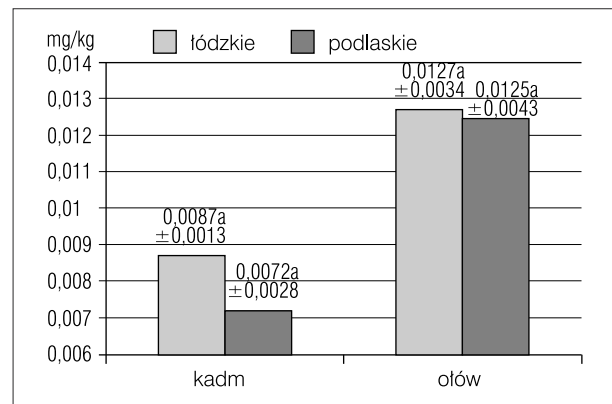
Oznaczona średnia zawartość kadmu kształtowała się na poziomie znacznie wyższym niż wynika to z badań innych autorów [6, 16], według których kadmu w badanym przez nich mleku występował w ilości niższej bądź równej 0,001 mg/kg. Taki sam poziom skażenia kadmem mleka przedstawia również raport dotyczący monitoringu jakości gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych z 2000 r. [17]. Badania Górskiej i wsp. [7], Szkody i wsp. [16] oraz Żmudzkiego i wsp. [18] wykazały także mniejsze ilości kadmu w mleku, odpowiednio: 0,0039 mg/kg, <0,001 mg/kg, 0,003 mg/kg. Znacznie niższy poziom kadmu oznaczono w mleku z Austrii – 0,0007 mg/kg, Hiszpanii – 0,00047 mg/kg i Włoch – 0,00002 mg/kg [19–21].

W Polsce, w latach 1998–1999, o średnie zanieczyszczenie mleka ołowiem wynosiło 0,005 mg/kg, a w 2000 r. obniżyło się ono do 0,004 mg/kg [17]. W latach 2002–2010 średnia zawartość ołowiu kształtowała się na poziomie 0,006 mg/kg mleka [6]. Na przestrzeni tych lat inni autorzy stwierdzali też mniejsze ilości ołowiu w mleku, odpowiednio: 0,003 mg/kg [7, 16], 0,021 mg/kg [18]. W innych

państwach niż Polska, oznaczono następujące zawartości ołowiu w mg/kg mleka: Austria – 0,0065, Litwa – 0,08, Turcja – 0,0335, Hiszpania – 0,0018, Włochy – 0,0013, Słowenia – 0,05 [19–24].

Duże zróżnicowanie zawartości kadmu i ołowiu w próbkach mleka może być uwarunkowane też miejscem pochodzenia tego surowca [8]. Wiąże się to z różnicami w stopniu zanieczyszczenia środowiska na danych obszarach.

W mleku produkowanym na terenie województwa łódzkiego oznaczono większą zawartość kadmu (0,0087 mg/kg) niż w mleku z województwa podlaskiego (0,0072 mg/kg). Różnica ta nie była jednak istotna statystycznie. Zwiększenie akumulacji kadmu w glebie, a poprzez to w żywności, oprócz zanieczyszczeń przemysłowych, komunalnych czy motoryzacyjnych może być spowodowane powszechnym stosowaniem nawozów, czego nie obserwuje się w przypadku ołowiu [25]. Średnia zawartość ołowiu w mleku z obu województw była zbliżona i wynosiła 0,0127 mg/kg w mleku z łódzkiego oraz 0,0125 mg/kg w mleku z podlaskiego. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach podaje, że gleby w Polsce jedynie w niewielkim stopniu zanieczyszczone są metalami ciężkimi, co pozwala je zakwalifikować do gleb o dużej wartości rolniczej. Obszary zdegradowane przemysłowo występują głównie na południu Polski [26] (ryc. 2).



Ryc. 2. Średnia zawartość kadmu i ołowiu w mleku spożywczym produkowanym na terenie województw łódzkiego i podlaskiego [mg/kg]

Fig. 2. The average cadmium and lead contents in drinking milk produced in the Łódź and the Podlasie provinces [mg/kg]

Zawartość ołowiu i kadmu w mleku krów utrzymywanych w regionach przemysłowych jest istotnie wyższa niż w mleku krów hodowanych w regionach typowo rolniczych [5, 27, 28].

Dobrzański i in. podają iż zawartość kadmu w mleku, w regionach zanieczyszczonych mieści się w granicach 0,0066–0,0083 mg/kg, zaś w regionach czystych wynosi 0,0035–0,0042 mg/kg [5]. Według tych samych badaczy zawartość ołowiu w zależności od stopnia zanieczyszczenia środowiska kształtowała się na poziomie od 0,038 do 0,047 mg/kg mleka w regionie zanieczyszczonym, zaś dla mleka z terenów czystych wynosiła 0,018–0,022 mg/kg [5]. Indyjscy badacze również odnotowali znacznie wyższe stężenie omawianych metali w mleku krów z terenów przemysłowych, Pb: 0,020–0,58 mg/kg, Cd: 0,002–0,009 mg/kg niż w mleku krów z terenów rolniczych Pb: 0,08–0,77 mg/kg, Cd: 0,004–0,014 mg/kg [29].

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Odnosząc analizowane wyniki badań do uregulowań prawnych obowiązujących w krajach Unii Europejskiej należy zaznaczyć, że w żadnej z badanych próbek mleka nie zaobserwowano przekroczenia maksymalnego poziomu ołowiu wynoszącego 0,02 mg/kg [3]. Obowiązujące rozporządzenie nie wyznacza maksymalnego poziomu dla kadmu w mleku. Według uchylonego rozporządzenia z 2003 r. poziom graniczny kadmu w mleku wynosił 0,01 mg/kg [30]. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż w analizowanych próbkach mleka spożywczego zawartość kadmu kształtowała się poniżej tej granicy.

Zgodnie z zaleceniami Komisji Ekspertów FAO/WHO tolerowane tygodniowe pobranie (TWI – Tolerable Weekly Intake) pierwiastków toksycznych przez człowieka na kg masy ciała nie powinno przekraczać dla kadmu – 2,5 g/kg [1]. W 2010 r. przez FAO/WHO i EFSA została wprowadzona BMD – dawka wyznaczająca ocenę ryzyka dla zdrowia stwarzanego przez ołów na poziomie 0,50 g/kg m.c./dzień dla dzieci oraz 0,63 g/kg m.c./dzień dla dorosłych [2].

Uzyskane wyniki pozwalają wnioskować, iż pobranie kadmu i ołowiu wraz z badanym mlekiem, niezależnie od miejsca jego pochodzenia, nie stwarza zagrożenia dla zdrowia człowieka.

Źródło finansowania: środki finansowe katedry

WYKAZ PIŚMIENICTWA

1. EFSA (European Food Safety Authority) Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain: Cadmium in food. The EFSA Journal. 2009, 980: 1–139.
2. EFSA (European Food Safety Authority) Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain: Lead in Food. The EFSA Journal. 2010, 8: 1570.
3. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. (z późniejszymi zmianami) ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych: (Dz. U. UE, L 364/5 z 20.12.2006).
4. Dobrzański Z., Górecka H., Opaliński S., Chojnacka K., Kołacz R.: Zawartość pierwiastków śladowych i ultraśladowych w mleku i krwi krów. Med. Weter., 2005, 61(3): 301–304.
5. Dobrzański Z., Skiba M., Brożyńska A., Kowalska-Górska M.: Zawartość wybranych metali ciężkich w mleku przeżuwaczy (krów i kóz) z regionów przemysłowych i czystych ekologicznie. Acta Sci. Pol. Medicina Veterinaria. 2009, 8: 3–14.
6. Dumna P., Pawlos M., Rudy M.: Zawartość metali ciężkich w wybranych produktach spożywczych województwa podkarpackiego. Bromat. Chem. Toksykol. 2012, 45: 94–100.
7. Górka A., Oprządek K., Mróz B.: Poziom mikroelementów w mleku krów z gospodarstw powiatu siedleckiego, LXXII Zjazd Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego im. Michała Oczapowskiego – Sekcja Chowu i Hodowli Bydła, Warszawa, 2007.
8. Litwińczuk A., Drozd-Janczak A., Pieróg M., Dorosz D.: Zawartość ołowiu i kadmu w mleku produkowanym w rejonie Kopalni Węgla Kamiennego w Bogdanie. Med. Weter., 1999, 55: 757–759.
9. Barłowska J., Litwińczuk Z.: Właściwości odżywcze i prozdrowotne tłuszczu mleka. Med. Weter. 2009, 65: 171–174.
10. Cichosz G., Czczot G.: Tłuszcz mlekowy w profilaktyce chorób nowotworowych. Pol. Merk. Lek. 2012, 195: 168–172.
11. Tong S., E. von Schimming Y., Prapamontol T.: Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. Bulletin of the WHO. 2000, 78: 1068–1077.
12. Waalkes M.P.: Cadmium carcinogenesis in review. J. Inorg. Biochem. 2000, 79: 241–244.
13. Wojciechowska-Mazurek M., Mania M., Starska K., Opoka M.: Kadm w środkach spożywczych-celowość obniżenia limitów. Przem. Spoż. 2010, 64: 45–48.
14. Zglinicka A.: Toksyczność kadmu i ołowiu. Aura, 2002, 2, 30.
15. Szkoda J., Żmudzki J.: Distribution of lead and cadmium concentrations in pigs and bovine tissues in the last 30 years. Polish J. Environ. Stud. 2006, 15: 185–188.
16. Szkoda J., Nawrocka A., Kmiecik M., Żmudzki J.: Badania kontrolne pierwiastków toksycznych w żywności pochodzenia zwierzęcego. Ochr Śr Zasobów Nat. 2011, 48: 475–484.
17. Mnicha W., Szteke B. (red.): Raport z monitoringu jakości gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych z 2000 roku., Dom Wydawniczy Elipsa, Warszawa, 2001.
18. Żmudzki J., Niewiadomska A., Szkoda J., Semeniuk S.: Toksyczne zanieczyszczenia żywności pochodzenia zwierzęcego w Polsce. Med Pr. 2001, 52, Supl 12: 35–40
19. Pilsbacher L., Grubhofer F.: Merkury, lead and cadmium in Austrian raw milk—a comparison to earlier analyses from foreign countries. Wien Tierärztl Monat., 2002, 89: 249–253.
20. Martino FAR, Sanchez MLF, Sanz-Medel A.: The potential of double focusing-ICP-MS for studying elemental distribution patterns in whole milk, skimmed milk and milk whey of different milks. Anal Chim Acta, 2001, 442: 191–200.
21. Licata P., Trombetta D., Cristina M., Giofre F., Martino D., Calo M., Naccari F.: Levels of „toxic” and „essential” metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. Environ. Intern., 2004, 30: 1–6.

22. Ramonaityte D.T.: Copper, zinc, tin and lead in canned evaporated milk, produce in Lithuania: the initial content and its change at storage. *Food Add. Contam.*, 2001, 18: 31-37.
23. Simsek O. Simsek, R. Gultekin, O. Oksuz S. Kurultay: The effect of environmental pollution on the heavy metal content of raw milk. *Nahrung-Food*. 2000, 44: 360-371.
24. Cerkenik V., Doganoc D.Z., Jan J.: Evidence of some trace elements, organochlorine pesticides and PCB in Slovenian cow's milk. *Food Technol. Biotechnol.* 2000, 38: 155-160.
25. Sady W., Smoleń S.: Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach. X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe: Efektywność stosowania nawozów w uprawach ogrodniczych, Kraków, 2004: 269-277.
26. Mocek A., Mocek-Płóćiniak A.: Ksenobiotyki w środowisku glebowym Polski. *Nauka Przyr. Technol.* 2010, 4: 1-12.
27. Vidovic M., Sadibasic A., Cupic S., Lausevic S.: Cd and Zn in atmospheric deposit, soil, wheat, and milk. *Environmental Research*. 2005, 97: 26-31.
28. Kołacz R., Dobrzański Z., Górecka H., Chojnacka K., Rudnicka A.: The content of lead and cadmium in milk and blood of cows kept in industrial and typically agricultural region. *Chem. Agric.*, 2004, 5: 312-316.
29. Swarup D., Dwivedi S.K., Dey S.: Lead and cadmium levels in blond and milk of cows from Kanpur City. *Indian J Anim. Sci.* 1997, 67: 222-223.
30. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności: (Dz. U. Nr 37, poz. 325 i 326 z 13.01.2003).

Adres do korespondencji:

*dr inż. Renata Pietrzak-Fiećko
pl. Cieszyński 1, pok. 101
10-957 Olsztyn-Kortowo
tel. 89 523 35 70
e-mail: renap@uwm.edu.pl*