

Arzén v obilninách, olejninách a krmivách dopestovaných na Slovensku v rokoch 1997–1999

MÁRIA KOREŇOVSKÁ

SÚHRN. V práci sú zhrnuté výsledky stanovenia arzénu v rámci koordinovaného cieľného monitoringu v rokoch 1997 až 1999 v obilninách, olejninách a krmivách atómovou absorpčnou spektrometriou. Analyzovalo sa 1197 vzoriek, z toho v 133 vzorkách bol obsah arzénu nižší ako medza stanovenia ($0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$). Nadlimitné množstvo arzénu bolo namerané v slnečnici ($1,63 \text{ mg.kg}^{-1}$) a jačmeni ($1,55 \text{ mg.kg}^{-1}$) v roku 1999. Hladina arzénu v sledovaných komoditách sa od roku 1997 zvyšovala.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: arzén; obilniny; olejniny; krmivá; atómová absorpčná spektrometria

Arzén je silný jed s karcinogénnymi, mutagénnymi a teratogénnymi účinkami. Ukladanie arzénu v organizme človeka závisí od formy, v akej bol podaný. Organicky viazaný arzén, napr. z mäsa kraba, sa vylúči v nezmenenej forme. Anorganický arzén sa vylučuje s biologickým polčasom 10 hodín, ale jeho väčšia časť sa vylúči vo forme kyseliny mono- a dimetylarzeničnej s polčasom okolo 30 hodín, teda po biotransformácii. Farmakologické výskumy na rôznych druhoch živočíchov ukázali, že toxické zlúčeniny sa viažu rýchlejšie a pevnejšie, ale vylučujú sa pomalšie ako menej toxické. Ukázalo sa, že preparáty trojmocného arzénu sú účinné in vivo, ako aj in vitro, ale preparáty päťmocného arzénu sú prakticky neúčinné. Pôsobenie in vivo predpokladá redukciu na trojmocnú formu. Ochranný účinok tiozlúčenín, napr. glutationátu a cysteínu, proti toxickým účinkom trojmocného arzénu dokázal, že jeho toxické účinky sú zrejme v reverzibilnej väzbe so sulfhydrylovými skupinami proteínov [1]. Je veľa poznatkov o toxických účinkoch arzénu, ktoré dokazujú opodstatnenosť zaradenia tohto prvku medzi sledované cudzorodé látky v monitorovacom systéme rezortu pôdohospodárstva SR. Od roku 1993 bol aj Výskumný ústav potravinársky zapojený do monitorovacieho systému „Cudzorodé látky v požívatinách a krmivách“,

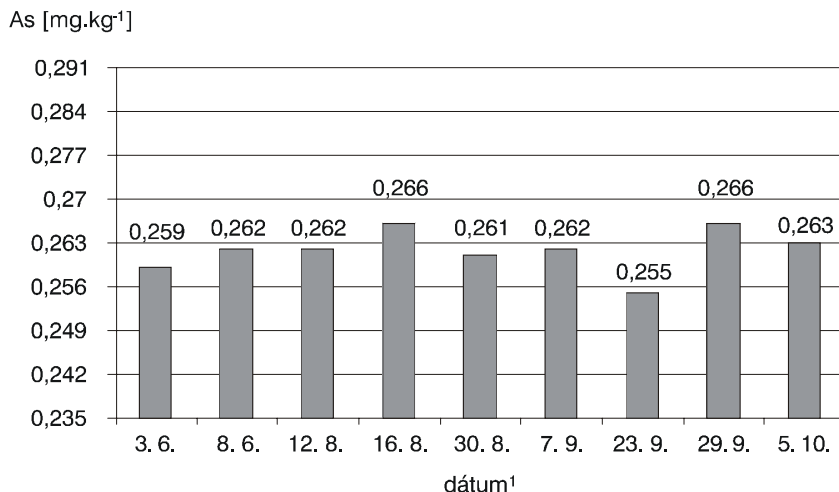
RNDr. Mária KOREŇOVSKÁ, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. box 25, 824 75 Bratislava 26. E-mail: maria.korenovska@vup.sk

súčasťou ktorého je aj „Koordinovaný cielený monitoring“ (KCM), v ktorom sa sledujú v presne definovanom priestore a čase cudzorodé látky vo vodách, krmivách, surovinách rastlinného a živočíšneho pôvodu.

Na našom pracovisku sa stanovoval arzén vo vzorkách rastlinného pôvodu, ktoré boli dopestované na presne definovaných honoch poľnohospodárskych družstiev na celom Slovensku. Namerané množstvá arzénu v rokoch 1993 až 1996 boli už publikované [2].

Materiál a metódy

Vzorky boli dodané Slovenskou poľnohospodárskou a potravinárskou inšpekciou s protokolom o odbere vzorky s presne definovaným miestom odberu. Vzorky sa pred mineralizáciou vo vysokotlakovom mikrovlnnom rozkladnom systéme Mileston MLS 1200 MEGA pomleli. Do 100 ml TFM (tetrafluormetaxil) nádobiek sa navážilo 0,5–1,0 g vzorky, pridala sa mineralizačná zmes 4 ml kyseliny dusičnej (65 %) Suprapur fy Merck a 0,5 ml peroxidu vodíka p. a. Maximálny tlak v nádobkách bol $11 \cdot 10^6$ Pa (110 bar). Nádobky sa chladili v chladiacom systéme 10 minút. Rozkladný program pozostával z 5 stupňov: 1. (250 W) a 2. (0 W) po dobu 1 min a stupeň 3. (250 W), 4. (400 W), 5. (650 W) po dobu 5 min. Mineralizát sa riedil redestilovanou vodou do 10 ml odmernej banky. Arzén sa stanovil na prístroji AAS Perkin Elmer 4100 spojením s grafitovou kyvetou HGA 700 a autosamplerom AS 70. Pri meraní prebiehala atomizácia zo steny kyvety s pyrolytickým povrchom. Na zvýšenie citlivosti merania sa pridalo do kyvety kombinované modifikačné činidlo: 0,015 mg Pd a 0,01 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Použila sa arzénová EDL lampa a nosný plyn Argón 4.6. Odozva signálu sa merala pri vlnovej dĺžke 193,7 nm. Teplota pyrolýzy bola 1300 °C a teplota atomizácie 2500 °C. Vyhodnotenie množstva arzénu vo vzorkách sa robilo metódou štandardného prídavku a kalibračnej priamky (podľa typu matrice). Detekčný limit bol $0,001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ a medza stanovenia $0,005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Kombinovaná neistota merania bola 12 %. Použitá metóda bola kontrolovaná na československom referenčnom rastlinnom materiáli Lucerna P-ALFALA (č. 12-2-03) so zaručeným obsahom arzénu $0,263 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $s_x = 0,007 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Variačný koeficient kontrolných meraní v roku 1997 bol 2,25 %, v r. 1998 1,98 % a v r. 1999 2,04 %. Kontrolná karta roku 1999 je na obr. 1. Táto metóda je internou metódou akreditovaného pracoviska Výskumného ústavu potravinárského v Bratislave.



OBR. 1. Kontrolná karta na stanovenie arzénu v roku 1999.

FIG. 1. Control chart for arsenic determination in 1999.

1 - date.

Výsledky a diskusia

V roku 1997 sme analyzovali 369 vzoriek na množstvo arzénu, z toho v 86-tich nebol arzén detegovaný. Nadlimitné množstvá sme nezistili. Najvyššie množstvá arzénu v obilninách sme namerané v pšenici (0,199 mg.kg⁻¹) a v ovsí (0,109 mg.kg⁻¹), v olejninách v repke olejnej (0,183 mg.kg⁻¹) a v krmivách v lucerne (0,166 mg.kg⁻¹). Priemerné množstvá arzénu v sledovaných matriciach boli však veľmi nízke (0,012 mg.kg⁻¹ až 0,035 mg.kg⁻¹), pozri tab. 1.

V roku 1998 sme analyzovali 380 vzoriek, z toho v 18-tich nebol arzén detegovaný. Najväčšie množstvo arzénu v obilninách bolo v jačmeni (0,225 mg.kg⁻¹). V olejninách to bolo v slnečnici (0,132 mg.kg⁻¹). V krmivách bolo najväčšie množstvo arzénu v trvalom trávnom poraste (0,830 mg.kg⁻¹). Nadlimitné množstvá arzénu sme nenamerali a priemerné množstvá arzénu v sledovaných matriciach boli nízke (0,017 mg.kg⁻¹ až 0,127 mg.kg⁻¹), pozri tab. 2. V tabuľke 2 sú aj najvyššie prípustné množstvá arzénu v potravinách a krmivách, ktoré platia v SR [3,4].

V roku 1999 sme analyzovali 448 vzoriek, z toho v 29-tich nebol arzén detegovaný. V obilninách sme namerali v jednej vzorke (v jačmeni) nadlimitné množstvo arzénu (1,55 mg.kg⁻¹) a relatívne vysoký obsah bol zistený

TAB. 1. Množstvo arzénu v obilninách, olejninách a krmivách dopestovaných na Slovensku v roku 1997.

TAB. 1. Arsenic contents in cereals, oilseeds and forages produced in Slovakia in 1997.

Názov vzorky ¹	N _{cel.}	N _{nedet.}	C _{min.} [mg.kg ⁻¹]	C _{max.} [mg.kg ⁻¹]	C _{priem.} [mg.kg ⁻¹]
Pšenica ²	119	29	0,005	0,199	0,031
Jačmeň ³	71	17	0,005	0,081	0,019
Raž ⁴	7	1	0,017	0,028	0,018
Ovos ⁵	11	1	0,005	0,109	0,027
Triticale ⁶	1	0	0,024	–	–
Repka olejná ⁷	48	2	0,007	0,183	0,036
Slnečnica ⁸	12	1	0,017	0,047	0,023
Kukurica silážna ⁹	28	15	0,006	0,103	0,012
Cukrová repa ¹⁰	19	4	0,005	0,055	0,013
Ďatelina ¹¹	7	2	0,004	0,066	0,023
Lucerna ¹²	7	3	0,023	0,163	0,035
TTP - seno ¹³	33	11	0,005	0,148	0,022
Hrach ¹⁴	6	0	0,005	0,026	0,016

N_{cel.} - celkový počet vzoriek, N_{nedet.} - počet vzoriek s nedetegovaným obsahom arzénu, C_{min.} - minimálne množstvo arzénu, C_{max.} - maximálne množstvo arzénu, C_{priem.} - priemerné množstvo arzénu, TTP - trvalý trávny porast.

N_{cel.} - total number of samples, N_{nedet.} - number of samples with no detectable arsenic levels, C_{min.} - minimum arsenic content, C_{max.} - maximum arsenic content, C_{priem.} - average arsenic content.

1- name of sample, 2 - wheat, 3 - barley, 4 - rhey, 5 - oats, 6 - triticale, 7 - rapeseed, 8 - sunflower, 9 - maize for ensilage, 10 - sugar beet, 11 - clover, 12 - alfalfa, 13 - haystac, 14 - pea.

aj v pšenici (0,821 mg.kg⁻¹). V tomto roku sa zvýšilo aj priemerné množstvo arzénu v obilninách oproti predchádzajúcim rokom. Nadlimitné množstvo sme namerali aj v slnečnici (1,63 mg.kg⁻¹) a priemerné množstvo arzénu sa aj tu o 100 % zvýšilo, pozri tab. 3. Tieto vzorky boli odobrané z južných oblastí západoslovenského kraja. Aj v ostatných sledovaných komoditách vzrástlo množstvo arzénu oproti predchádzajúcim rokom. Tento vzrast arzénu nevieme vysvetliť a predpokladáme, že nie je spôsobený chybou merania v našom laboratóriu, nakoľko bola použitá tá istá analytická metóda, analýzy vykonávali tí istí pracovníci, nebol zmenený ani merací prístroj a variačný koeficient vypočítaný z meraní CRM - lucerna, pozri obr. 1, je nízky a porovnateľný s meraniami v predchádzajúcich rokoch.

TAB. 2. Množstvo arzénu v obilninách, olejninách a krmivách dopestovaných na Slovensku v roku 1998.

TAB. 2. Arsenic contents in cereals, oilseeds and forages produced in Slovakia in 1998.

Názov vzorky ¹	N _{cel.}	N _{nedet.}	C _{min.} [mg.kg ⁻¹]	C _{max.} [mg.kg ⁻¹]	C _{priem.} [mg.kg ⁻¹]	NPM [mg.kg ⁻¹]
Pšenica ²	117	7	0,005	0,055	0,026	1,0
Jačmeň ³	57	3	0,005	0,225	0,040	1,0
Raž ⁴	32	0	0,016	0,031	0,026	1,0
Ovos ⁵	11	0	0,024	0,044	0,033	1,0
Triticale ⁶	4	0	0,030	0,037	0,032	1,0
Repka olejná ⁷	22	0	0,016	0,085	0,036	1,0
Slnečnica ⁸	6	0	0,049	0,132	0,077	1,0
Kukurica silážna ⁹	15	2	0,005	0,048	0,022	2,0
Cukrová repa ¹⁰	8	2	0,005	0,037	0,017	1,0
Ďatelina ¹¹	1	0	0,010	–	–	2,0
Lucerna ¹²	13	0	0,008	0,238	0,057	2,0
TTP - seno ¹³	73	1	0,005	0,830	0,127	4,0
Hrach ¹⁴	8	0	0,039	0,058	0,038	0,5
VRK	13	3	0,005	0,155	0,043	2,0

Vysvetlivky: pozri Tab. 1, NPM - najvyššie prípustné množstvo, VRK - viacročné krmivo.
Legend: see Tab. 1, NPM - the highest allowed concentration, VRK - perennial forage.

TAB. 3. Množstvo arzénu v obilninách, olejninách a krmivách dopestovaných na Slovensku v roku 1999.

TAB. 3. Arsenic contents in cereals, oilseeds and forages produced in Slovakia in 1999.

Názov vzorky ¹	N _{cel.}	N _{nedet.}	C _{min.} [mg.kg ⁻¹]	C _{max.} [mg.kg ⁻¹]	C _{priem.} [mg.kg ⁻¹]
Pšenica ²	138	2	0,005	0,821	0,062
Jačmeň ³	94	2	0,005	1,55	0,086
Raž ⁴	13	0	0,009	0,115	0,034
Ovos ⁵	12	0	0,011	0,056	0,036
Triticale ⁶	5	0	0,034	0,047	0,041
Repka olejná ⁷	27	0	0,026	0,216	0,085
Slnečnica ⁸	26	1	0,005	1,63	0,171
Kukurica silážna ⁹	44	13	0,005	0,374	0,029
Cukrová repa ¹⁰	10	1	0,005	0,042	0,020
Ďatelina ¹¹	6	0	0,007	0,089	0,052
Lucerna ¹²	13	6	0,005	0,193	0,030
TTP - seno ¹³	47	2	0,009	0,594	0,066
Hrach ¹⁴	4	0	0,012	0,046	0,033
VRK	9	2	0,013	0,176	0,042

Vysvetlivky: pozri Tab. 1, VRK - viacročné krmivo.
Legend: see Tab. 1, VRK - perennial forage.

Záver

Monitorovaním množstva arzénu v obilninách, olejninách a krmivách počas troch rokov sme zistili, že hladina arzénu sa postupne zvýšila, čo je zmena trendu, ktorý sa ukazoval do konca roka 1996 [2]. Preto je potrebné naďalej monitorovať množstvo arzénu v sledovaných matriciach.

Literatúra

1. BENCKO, V. - CIKRT, M. - LENER, J.: Toxické kovy v životnom a pracovnom prostredí človeka. 2. vyd. Praha : GRADA, 1995. 282 s.
2. KOREŇOVSKÁ, M.- ZAUŠKOVÁ, P.: Sledovanie arzénu v obilninách, ovocí a zelenine na Slovensku v rokoch 1993–1996. Bulletin potravinárskeho výskumu, 36, 1997, č. 1, s. 1-8.
3. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva a Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 981/1996 z 20.5.1996, ktorým sa vydáva prvá časť a prvá, druhá a tretia hlava druhej časti Potravinového kódexu SR. Príloha č. 2. tretej hlavy druhej časti Potravinového kódexu SR - Kontaminanty v potravinách. Vestník Ministerstva zdravotníctva SR, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 113-117.
4. Výnos Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky zo 7. októbra 1997 č. 1497/1/1997 - 100 o kŕmnych surovinách na výrobu kŕmnych zmesí a o hospodárskych krmivách. Príloha č. 2, časť D. Nežiadúce látky v krmive. Vestník Ministerstva pôdohospodárstva, 30, 1998, čiastka 10, s. 255-257.

Do redakcie došlo 26.2.2001.

Arsenic in cereals, oilseeds and forages produced in Slovakia in 1997–1999

KOREŇOVSKÁ, M.: Bull. potrav. Výsk., 40, 2001, p. 145-150.

SUMMARY. The presented study summarizes the results of arsenic determination using atomic absorption spectrometry in cereals, oilseeds and forages, within the coordinated aimed monitoring in 1997–1999. The total number of analyzed samples was 1197, including 133 samples with arsenic contents below the detection limit (0.005 mg.kg^{-1}). The contents of arsenic exceeded the allowed concentration limit in case of sunflower (1.63 mg.kg^{-1}) and barley (1.55 mg.kg^{-1}) in 1999. The arsenic levels in the monitored commodities have been increasing since 1997.

KEYWORDS: arsenic; cereals; oilseeds; forages; atomic absorption spectrometry