

## **Sledovanie množstva arzénu v potravinách dennej spotreby na Slovensku v rokoch 1996 až 1998**

MÁRIA KOREŇOVSKÁ - PATRÍCIA ZAUŠKOVÁ

**SÚHRN.** V práci sú zhrnuté výsledky stanovenia obsahu arzénu v potravinách dennej spotreby namerané na našom pracovisku v rámci monitoringu spotrebného koša v rokoch 1996 až 1998. Počas sledovaného obdobia sa analyzovalo 600 vzoriek, z toho v 68 % bol arzén pod medzou stanovenia 0,005 mg.kg<sup>-1</sup>. Zistil sa nízky priemerný obsah arzénu v sledovanom období v nápojoch 0,007 mg.kg<sup>-1</sup>, ovocí 0,008 mg.kg<sup>-1</sup>, chlebe a pečive 0,013 mg.kg<sup>-1</sup>, oleji 0,015 mg.kg<sup>-1</sup> a v ryži 0,022 mg.kg<sup>-1</sup>. V tomto období nebola zistená vzorka s obsahom arzénu vyšším ako jeho najvyššie prípustné množstvo.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** arzén; potraviny; atómová absorpčná spektrometria

Názov arzén sa odvodzuje z gréckeho slova „arsenikon“, čo znamená mocný, silný, účinný. Arzén už v dávke 30 - 50 mg začína pôsobiť toxicky. Najmenšia letálna dávka sa udáva 60 - 80 mg a priemerná smrteľná dávka u dospelého človeka je 200 - 300 mg [1]. Arzén je silný toxický jed s karcinogénnymi, mutagénnymi a teratogénnymi účinkami, a práve preto je sledovaný pracoviskami hygienického dozoru a zaradený do monitorovacieho systému cudzorodých látok v potravinách a krmivách v rezorte pôdohospodárstva.

Človek sa stretáva s arzénom predovšetkým vo svojom životnom prostredí. V prírode sa vyskytuje prevažne vo forme sulfidu a doprevádza sulfidy iných kovov, najmä rudy olova, striebra, medi, niklu, antimónu, kobaltu a železa. Získava sa ako vedľajší produkt pri spracovaní týchto rúd. Malé množstvá arzénu sa používajú pri výrobe prostriedkov na konzerváciu dreva proti hubám, pre veterinárne účely, vo farmaceutickom priemysle, v sklárstve, pri výrobe protiparazitárnych kúpeľov, konzervačných prostriedkov na kožu, niektorých herbicídov, jedov proti kobyľkám a donedávna bol používaný aj pri výrobe bojových chemických látok. Elementárny arzén kovový sa používa pri výrobe zliatin. Časť arzénu je v pôde a vo vodnom prostredí metylovaná a vo forme mono-, di- a trimetylarzénu sa nachádza v ovzduší

---

RNDr. Mária KOREŇOVSKÁ, Ing. Patrícia ZAUŠKOVÁ, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. box 25, 824 75 Bratislava 26.

aj v oblastiach doteraz neznečistených [2]. Prítomnosť metylarzénu sa prejaví typickým cesnakovým zápachom. Arzén sa hromadí v povrchových vrstvách pôdy a mohol by časom spôsobiť jej sterilnosť pre rast niektorých rastlín, najmä motýľokvetých, ale na úplnú sterilizáciu pôdy je potrebná vysoká koncentrácia arzénu, ktorá prakticky neprichádza do úvahy. Voda, najmä povrchová, býva zriedka kontaminovaná arzénom, výnimkou je len voda v blízkosti baní, hald a hutí. Kontaminácia podzemných vôd sa zistila len v oblastiach s ťažbou farebných kovov [3]. Zvýšený obsah arzénu vo vzduchu sa vyskytuje najmä v oblastiach s tepelnými elektrárnami, kde sa spaľuje hnedé uhlie. Z daných poznatkov vyplýva, že životné prostredie človeka je komplexne znečisťované arzénom, a preto je potrebné sledovať celkovú dennú dávku arzénu z ovzdušia, pôd, vôd a potravín. Na našom pracovisku sledujeme v rámci monitoringu spotrebného koša (MSK) obsah arzénu v potravinách dennej spotreby už od roku 1993. V tejto práci sú zhrnuté obsahy arzénu namerané v období 1996 až 1998. Obsahy namerané v rokoch 1993 až 1995 už boli publikované [4].

### **Materiál a metódy**

Vzorky boli odobrané z obchodnej siete na Slovensku krajskými inšpektorátmi Slovenskej poľnohospodárskej a potravinárskej inšpekcie. Na stanovenie arzénu sa použila interná metóda akreditovaného skúšobného laboratória Výskumného ústavu potravinárskeho, ktorá bola už publikovaná [5].

Vzorky sa mineralizovali v mikrovlnnom rozkladnom systéme Mileston MLS-MEGA 1200 po pridaní 4,5 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (Suprapur; Merck) a 0,5 ml peroxidu vodíka (p. a.; Merck). Mineralizát sa kvantitatívne preniesol do 10 ml odmernej banky a doplnil redestilovanou vodou po značku. Návažok vzorky bol 0,5 g až 2,0 g, podľa typu matrice. Stanovenie arzénu sa robilo metódou atómovej absorpčnej spektrometrie v grafitovej kyvete na prístroji Perkin Elmer 4100 HGA-700, použila sa EDL lampa a ako nosný plyn sa použil argón. Na zvýšenie citlivosti merania sa do pyrolytickej kyvety pridávalo modifikačné činidlo Pd a  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Správnosť merania sa kontrolovala na čs. referenčnom materiáli Lucerna P-Alfalfa (č. 12-2-03) s certifikovaným obsahom arzénu 0,263,  $s_x = 0,007 \text{ mg.kg}^{-1}$ , na čs. referenčnom materiáli riasy P-ACHK (č. 12-2-02) s certifikovaným obsahom arzénu 0,0787,  $s_x = 0,0042 \text{ mg.kg}^{-1}$  (výrobca Ústav rádioekológie a využitia jadrovej techniky, Košice) a čínskym referenčnom materiáli GBW 08502 - rice flour s certifikovaným obsahom arzénu 0,051,  $s_x = 0,005 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

## Výsledky a diskusia

V roku 1996 sme stanovili obsah arzénu v 188 vzorkách, tabuľka 1. Z toho v 78 % vzoriek bol arzén pod medzou stanovenia 0,005 mg.kg<sup>-1</sup>. Arzén bol pod medzou stanovenia vo všetkých vzorkách piva. Najvyššie stanovené množstvo bolo namerané v cibuli 0,177 mg.kg<sup>-1</sup> a v kapuste 0,151 mg.kg<sup>-1</sup>.

V roku 1997 sme analyzovali 200 vzoriek na obsah arzénu (tabuľka 2). Z toho v 59 % vzoriek bol arzén pod medzou stanovenia 0,005 mg.kg<sup>-1</sup>. Arzén bol pod medzou stanovenia vo všetkých analyzovaných vzorkách mrkvy a kapusty. Najvyššie množstvo bolo namerané v pečive 0,117 mg.kg<sup>-1</sup>.

Tabuľka 1. Obsah arzénu v potravinách - rok 1996.

TABLE 1. Content of arsenic in food in 1996.

Vzorka <sup>1</sup>	n <sub>celkový</sub>	n <sub>ND</sub>	c <sub>min.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	c <sub>max.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	c <sub>priem.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]
Víno <sup>2</sup>	14	10	0,005	0,016	0,007
Malinovka <sup>3</sup>	16	15	0,005	0,057	0,008
Pivo <sup>4</sup>	13	13	ND	ND	ND
Paradajky <sup>5</sup>	12	9	0,005	0,017	0,006
Mrkva <sup>6</sup>	14	11	0,005	0,035	0,008
Cibuľa <sup>7</sup>	14	11	0,005	0,177	0,018
Zemiaky <sup>8</sup>	12	11	0,005	0,141	0,016
Kapusta <sup>9</sup>	14	11	0,005	0,151	0,022
Jablká <sup>10</sup>	13	12	0,005	0,091	0,012
Citrusy <sup>11</sup>	13	12	0,005	0,005	0,005
Ryža <sup>12</sup>	14	6	0,005	0,092	0,024
Chlieb <sup>13</sup>	13	7	0,005	0,015	0,007
Pečivo <sup>14</sup>	12	9	0,005	0,010	0,009
Olej <sup>15</sup>	14	10	0,005	0,024	0,009

n<sub>celkový</sub> - celkový počet analyzovaných vzoriek, n<sub>ND</sub> - počet vzoriek s obsahom pod medzou stanovenia, c<sub>min.</sub> - minimálny obsah arzénu, c<sub>max.</sub> - maximálny obsah arzénu, c<sub>priem.</sub> - priemerný obsah arzénu, ND - obsah arzénu < medza stanovenia.

n<sub>celkový</sub> - total number of samples, n<sub>ND</sub> - number of samples with content below the limit of quantification, c<sub>min.</sub> - minimum arsenic content, c<sub>max.</sub> - maximum arsenic content, c<sub>priem.</sub> - average arsenic content, ND - arsenic content below the limit of quantification. 1 - sample, 2 - wine, 3 - lemonade, 4 - beer, 5 - tomatoes, 6 - carrots, 7 - onions, 8 - potatoes, 9 - cabbage, 10 - apples, 11 - lime fruits, 12 - rice, 13 - bread, 14 - white bread, 15 - edible oil.

TABUĽKA 2. Obsah arzénu v potravinách - rok 1997.

TABLE 2. Content of arsenic in food in 1997.

Vzorka <sup>1</sup>	n <sub>celkový</sub>	n <sub>ND</sub>	C <sub>min.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	C <sub>max.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	C <sub>priem.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]
Víno <sup>2</sup>	15	8	0,005	0,045	0,008
Malinovka <sup>3</sup>	14	5	0,005	0,043	0,006
Pivo <sup>4</sup>	14	8	0,005	0,014	0,006
Paradajky <sup>5</sup>	14	9	0,005	0,006	0,005
Mrkva <sup>6</sup>	15	15	ND	ND	ND
Cibuľa <sup>7</sup>	14	11	0,005	0,005	0,005
Zemiaky <sup>8</sup>	15	12	0,005	0,006	0,005
Kapusta <sup>9</sup>	18	18	ND	ND	ND
Jablká <sup>10</sup>	12	9	0,005	0,006	0,005
Citrusy <sup>11</sup>	12	10	0,005	0,006	0,005
Ryža <sup>12</sup>	14	3	0,005	0,063	0,023
Chlieb <sup>13</sup>	15	7	0,005	0,021	0,010
Pečivo <sup>14</sup>	15	1	0,008	0,117	0,025
Olej <sup>15</sup>	13	2	0,007	0,047	0,022

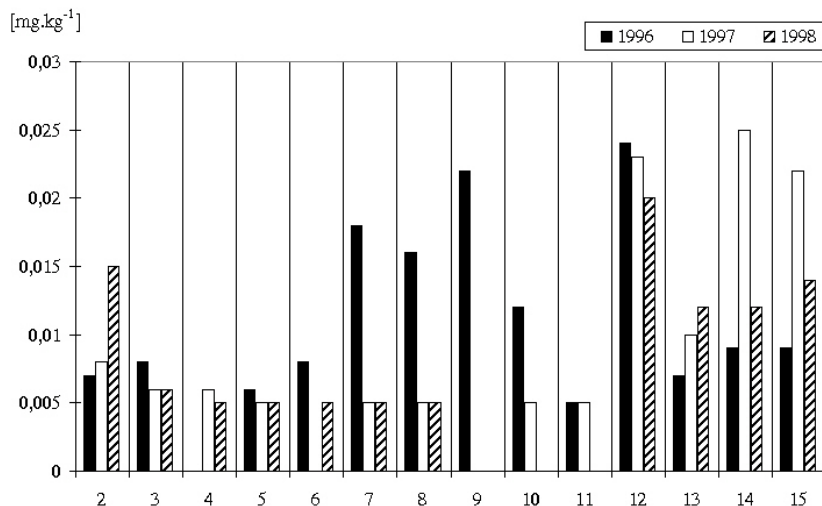
TABUĽKA 3. Obsah arzénu v potravinách - rok 1998.

TABLE 3. Content of arsenic in food in 1998.

Vzorka <sup>1</sup>	n <sub>celkový</sub>	n <sub>ND</sub>	C <sub>min.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	C <sub>max.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]	C <sub>priem.</sub> [mg.kg <sup>-1</sup> ]
Víno <sup>2</sup>	15	6	0,005	0,057	0,015
Malinovka <sup>3</sup>	13	10	0,005	0,007	0,006
Pivo <sup>4</sup>	14	12	0,005	0,006	0,005
Paradajky <sup>5</sup>	15	14	0,005	0,006	0,005
Mrkva <sup>6</sup>	15	13	0,005	0,005	0,005
Cibuľa <sup>7</sup>	14	13	0,005	0,005	0,005
Zemiaky <sup>8</sup>	15	11	0,005	0,006	0,005
Kapusta <sup>9</sup>	14	14	ND	ND	ND
Jablká <sup>10</sup>	16	16	ND	ND	ND
Citrusy <sup>11</sup>	14	14	ND	ND	ND
Ryža <sup>12</sup>	15	4	0,005	0,056	0,020
Chlieb <sup>13</sup>	16	3	0,005	0,040	0,012
Pečivo <sup>14</sup>	18	7	0,005	0,030	0,012
Olej <sup>15</sup>	15	5	0,005	0,030	0,014

Vysvetlivky: pozri Tabuľku 1.

Notes: see the Table 1.



Obr. 1. Porovnanie obsahu arzénu v potravinách v rokoch 1996-1998.

2 - víno, 3 - malinovka, 4 - pivo, 5 - paradajky, 6 - mrkva, 7 - cibuľa, 8 - zemiaky, 9 - kapusta, 10 - jablká, 11 - citrusy, 12 - ryža, 13 - chlieb, 14 - pečivo, 15 - olej.

Fig. 1. Comparison of arsenic content in foodstuffs in 1996-1998.

2 - wine, 3 - lemonade, 4 - beer, 5 - tomatoes, 6 - carrots, 7 - onions, 8 - potatoes, 9 - cabbage, 10 - apples, 11 - lime fruits, 12 - rice, 13 - bread, 14 - white bread, 15 - edible oil.

V roku 1998 sme analyzovali 209 vzoriek na obsah arzénu, tabuľka 3. Z toho v 68 % vzoriek bol arzén pod medzou stanovenia 0,005 mg.kg<sup>-1</sup>. Arzén bol pod medzou stanovenia vo všetkých analyzovaných vzorkách kapusty, jablák a citrusových plodov. Najvyšší obsah bol nameraný vo víne 0,057 mg.kg<sup>-1</sup> a v ryži 0,056 mg.kg<sup>-1</sup>.

V roku 1996 až 1998 nebola zistená ani jedna vzorka s obsahom arzénu vyšším ako jeho najvyššie prípustné množstvo povolené v SR [6]. Porovnanie priemerných obsahov arzénu v potravinách konzumovaných obyvateľmi Slovenska v danom období je na obr. 1.

### Záver

V sledovanom období sme namerali nízky priemerný obsah arzénu v nápojoch 0,007 mg.kg<sup>-1</sup>, ovocí 0,008 mg.kg<sup>-1</sup>, chlebe a pečive 0,013 mg.kg<sup>-1</sup>, oleji 0,015 mg.kg<sup>-1</sup> a v ryži 0,022 mg.kg<sup>-1</sup>. Toto zistené množstvo arzénu

v potravinách je porovnateľné s množstvom arzénu v potravinách v Kanade, ktoré bolo publikované Dabekom [7]. V tomto období nebola zistená vzorka s obsahom arzénu vyšším ako jeho najvyššie prípustné množstvo.

### Literatúra

1. BENCKO, V. - CIKRT, M. - LENER, J.: Toxické kovy v životnom a pracovnom prostredí človeka. 2. vyd. Praha : GRADA 1995. 282 s.
2. BRAMAN, R. S.-FOREBACK, C. C.: Methylated forms of arsenic in the environment. *Science*, 182, 1973, s. 1247-1249.
3. JASINSKA, M. - ŽECHALCO, A. - SZYMCAK, J.: Obsah arzénu v potravinách v okolí dolu na arzén ve Zlatém stoku. *Československá hygiena*, 10, 1965, s. 227-232.
4. KOREŇOVSKÁ, M. - ZAUŠKOVÁ, P. - POLÁČEKOVÁ, O.: Stanovenie arzénu v potravinách dennej spotreby. *Bulletin potravinárskeho výskumu*, 35, 1996, č. 1-2, s. 39-43.
5. 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. *Vestník Ministerstva zdravotníctva SR*, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 113-117.
6. DABEKA et al.: Survey of arsenic in total diet food composites and estimation of the dietary intake of arsenic by canadian adults and children. *Journal of AOAC International*, 76, 1993, č. 1, s. 14 - 25.
7. 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.

Do redakcie došlo 2.2.1999.

#### **Monitoring of arsenic contents in foodstuffs of everyday consumption in Slovakia in 1996-1998**

KOREŇOVSKÁ, M. - ZAUŠKOVÁ, P.: *Bull. potrav. Výsk.*, 38, 1999, p. 119-124.

**SUMMARY.** Summary results of arsenic contents in foodstuffs as determined within consumption basket monitoring in 1996-1998 are shown. The total number of analysed samples was 600 including 68 % samples with arsenic contents lower than the quantification limit 0,005 mg.kg<sup>-1</sup>. Average arsenic content was 0,007 mg.kg<sup>-1</sup> in drinks, 0,008 mg.kg<sup>-1</sup> in fruits, 0,013 mg.kg<sup>-1</sup> in breads, 0,015 mg.kg<sup>-1</sup> in oils and 0,022 mg.kg<sup>-1</sup> in rice. No arsenic content exceeding the relevant maximum hygienic limit was found.

**KEYWORDS:** arsenic; foodstuffs; atomic absorption spectrometry