

## **OCENA ZAWARTOŚCI KADMU I OŁOWIU W WYBRANYCH SOKACH OWOCOWYCH I WARZYWNYCH**

**Magdalena Gajewska, Anna Czajkowska-Mysiek, Beata Bartodziejska**  
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego  
Oddział Chłodnictwa i Jakości Żywności  
Zakład Jakości Żywności  
92-202 Łódź, Al. Marszałka J. Piłsudskiego 84  
magdalena.gajewska@och-ibprs.pl

### **Streszczenie**

Przedstawiono wyniki badań zawartości kadmu i ołowiu w 226 próbkach soków owocowych i warzywnych dostępnych w handlu detalicznym. Badanie zawartości metali ciężkich przeprowadzono techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS). W analizowanych sokach stwierdzono niską zawartość kadmu i ołowiu (Cd: 0,004–0,015 mg/dm<sup>3</sup>, Pb: 0,02–0,04 mg/dm<sup>3</sup>). Najwyższą, średnią zawartość kadmu odnotowano w jednodniowych sokach warzywnych: marchwiowym i marchwiowo-selerowym. Średnia zawartość ołowiu dla poszczególnych rodzajów soków kształtowała się na podobnym poziomie. Oszacowano także ryzyko wystąpienia zagrożenia zdrowotnego, wynikającego z pobrania badanych metali ciężkich z soków.

**Słowa kluczowe:** kadm, ołów, soki owocowe i warzywne

## **ASSESSMENT OF CONTENT OF CADMIUM AND LEAD IN SELECTED FRUIT AND VEGETABLE JUICES**

### **Summary**

The results of research on content of cadmium and lead in 226 samples of fruit and vegetable juices on detail sale was presented. The technique used to determine the content of heavy metals was flame atomic absorption spectrometry. In juices there was found the low concentration of cadmium and lead (Cd: 0,004–0,015 mg/dm<sup>3</sup>, Pb: 0,02–0,04 mg/dm<sup>3</sup>). The highest average cadmium content was in one day vegetable juices: carrot juice and carrot and celer juice. The highest average lead content for different type of juices remained at the same level. The risk of health hazards resulting from the intake of the metals from juices was also estimated.

**Key words:** cadmium, lead, fruit and vegetable juices

## **WPROWADZENIE**

Warzywa i owoce odgrywają istotną rolę w diecie człowieka. Są głównym źródłem witamin, składników mineralnych i przeciwutleniaczy [Krejpcio i in. 2005]. Szeroka oferta handlowa oraz posezonowa dostępność owoców i warzyw wpływa na zwiększenie ich konsumpcji. Ważną grupą produktów są przetwory owocowo-warzywne, a wśród nich soki, które umożliwiają spożycie wchodzących w ich skład składników bioaktywnych w ciągu całego roku.

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania konsumentów produktami bogatymi w naturalnie występujące składniki odżywcze oraz składniki biologicznie aktywne o właściwościach przeciwutleniających, takie jak: polifenole, karotenoidy czy witamina C [Michalak-Majewska i in. 2009].

Rynek soków i nektarów jest jednym z najlepiej rozwijających się sektorów branży owocowo-warzywnej. Producenci szybko dostosowują produkcję do nowych oczekiwań konsumentów [Baryłko-Pikielna i in. 2002]. Oferta handlowa jest coraz szersza, pojawiły się nowe rodzaje soków mętnych i przecierowych (np. smoothie), gazowanych (typu schorle owocowe), a także wzrósł udział tzw. soków bezpośrednich [Mitek, Gasik 2012].

Produkcja oraz sprzedaż soków i nektarów w 2009 roku w krajach UE wynosiła 11,3 mld litrów, z czego 2/3 stanowiły soki 100%; w Polsce natomiast 749 mln litrów, z czego 325 mln litrów stanowiły soki, a 424 mln litrów nektary. Biorąc pod uwagę całkowitą wielkość spożycia soków i nektarów, przeciętny konsument europejski wypija rocznie 23 litry, polski 20 litrów [Mitek, Gasik 2012; Nosecka 2008]. Zarówno w Europie, jak i w Polsce na pierwszym miejscu pod względem preferowanych smaków są soki oraz nektary pomarańczowe, a następnie jabłkowe i grejpfrutowe. Ponadto w Polsce obserwuje się dużą popularność przecierowych soków pomidorowych, marchwiowych oraz mieszanych, głównie marchwiowo-owocowych [Report AIJN 2010]. W wielu krajach soki stały się niezbędnymi składnikami racjonalnych diet wszystkich grup wiekowych ludności.

Wysokie zainteresowanie tym asortymentem wśród konsumentów wynika z faktu coraz większego zapotrzebowania na żywność funkcjonalną, korzystnie oddziałującą na organizm. Soki, jako produkty wygodne, gaszą pragnienie i jednocześnie dostarczają substancji odżywczych, w tym witamin i składników mineralnych. Są dobrym źródłem polifenoli o aktywności przeciwutleniającej, które działają przeciwzapalnie, przeciwalergicznie, przeciwnowotworowo i przeciwartretycznie [Płocharski 2006]. Ponadto odznaczają się brakiem tłuszczów w swoim składzie, a ich spożywanie w zalecanych ilościach, zarówno przez dzieci jak i dorosłych, ułatwia realizację zaleceń dietetycznych bez ryzyka wystąpienia nadwagi [Farid, Enani 2010].

Badania epidemiologiczne dowodzą, że spożywanie soków, oprócz owoców i warzyw, w istotny sposób obniża ryzyko wystąpienia chorób cywilizacyjnych. Wśród owoców szczególnie podkreślono znaczenie czarnych porzeczek, pomarańczy, cytryn, grejpfrutów. Soki z tych owoców, z uwagi na dużą zawartość witaminy C, mogą być stosowane w profilaktyce nadciśnienia tętniczego oraz wspomagająco w leczeniu chorób nowotworowych [Sokół-Łętowska, Kucharska 2008]. Inne natomiast (np. sok ananasowy) są bogate w kwas foliowy, który jest szczególnie ważny dla kobiet w ciąży [Płocharski 2006]. Wśród soków warzywnych drogocenny jest sok pomidorowy, będący bogatym źródłem likopenu i  $\beta$ -karotenu, czyli substancji, które uczestniczą w wychwytywaniu i inaktywacji wolnych rodników oraz przyczyniają się m.in. do obniżenia ryzyka zachorowania na nowotwory [Ostasiewicz, Piecyk 2009].

Spożywając owoce, warzywa czy też soki, należy mieć jednak świadomość, że oprócz drogocennych składników mogą one zawierać m.in. szkodliwe dla zdrowia metale ciężkie, które zaliczane są do głównych zanieczyszczeń żywności, zarówno ze względu na ich właściwości toksykologiczne, jak i powszechność występowania. Pierwiastki te (głównie kadm i ołów) kumulują się w organizmie, a objawy chorobowe uświadczniają się na ogół po upływie wielu miesięcy, a nawet lat. Są to przede wszystkim: choroby sercowo-naczyniowe, choroby nerek, choroby układu nerwowego i kostnego, zmiany mutagenne i teratogenne, choroby nowotworowe [Juszczak 2008].

Mając na uwadze bezpieczeństwo zdrowia konsumenta oraz istotne znaczenie soków w codziennej diecie, w niniejszej pracy podjęto badania mające na celu określenie zawartości kadmu i ołowiu w tych produktach.

### **MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

Materiał do badań stanowiły wybrane rodzaje soków owocowych, warzywnych i warzywno-owocowych wyprodukowanych przez wiodących producentów, dostępnych w handlu detalicznym. Badaniom poddano soki:

- **pasteryzowane owocowe:** pomarańczowy, jabłkowy, grejpfrutowy;
- **pasteryzowane przecierowe warzywne:** marchwiowy, pomidorowy, wielowarzywny;
- **pasteryzowane przecierowe warzywno-owocowe:** marchwiowo-brzoskwiniowy, marchwiowo-pomarańczowy, marchwiowo-jabłkowy;
- **jednodniowe owocowe:** świeży sok z jabłek, świeży sok z grejpfruta, świeży sok z pomarańczy;
- **jednodniowe warzywne:** świeży sok z marchwi, świeży sok z marchwi i selera.

Łącznie przebadano 226 próbek soków.

Oznaczanie zawartości kadmu i ołowiu przeprowadzono techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) według PN-EN 14082:2004 „Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, żelaza i chromu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji suchej”. Próbkę do badań przygotowano i mineralizowano zgodnie z Instrukcją Własną.

Próbkę odmierzone, spopieleno na płycie grzewczej i mineralizowano na sucho w piecu mufowym w temperaturze 420°C. Do popiołu dodawano stężonego kwasu azotowego, podgrzewano i ponownie prażono w temperaturze 420°C w piecu mufowym w celu otrzymania białej pozostałości. Biały popiół rozpuszczono w kwasie solnym rozcieńczonym w stosunku 1:1 i ogrzewano na płycie grzewczej 1–3 minuty. Roztwór przenoszono ilościowo za pomocą kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml, uzupełniano kwasem i dokładnie mieszano. Analizę każdej próbki wykonano w dwóch powtórzeniach. Do oznaczenia zastosowano spektrometr absorpcji atomowej Z-2000 firmy HITACHI.

Granica oznaczalności wykorzystywanej metody wynosiła LOQ=0,003 mg/kg dla Cd oraz LOQ=0,02 mg/kg dla Pb, czułość metody – 0,0025 mg/kg dla Cd i 0,012 mg/kg dla Pb. Warunki stosowane podczas oznaczania kadmu i ołowiu podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Warunki stosowane podczas oznaczania kadmu i ołowiu  
*Operating parameters of the method for the determination of cadmium and lead*

Parametry metody	Cd	Pb
Długość fali, nm	228,8	217,0
Prąd zasilania lampy, mA	7,5	7,5
Szerokość szczeliny, nm	1,3	1,3
Prędkość przepływu powietrza, dm <sup>3</sup> /min	15	15
Prędkość przepływu acetylenu, dm <sup>3</sup> /min	1,8	2,0

Wiarygodność uzyskiwanych wyników badań potwierdzono przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia m.in. mieszanki polskich ziół INCT-MOH-2, mąki sojowej INCT-SBF-4, próbki z grzybów IC-CS-M-3 oraz próbki z wątroby rekina NRCDOLT-4, a także pozytywnym wynikiem w międzylaboratoryjnych badaniach biegłości w programie FAPAS.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań zawartości ołowiu w wybranych sokach przedstawiono w tabeli 2. Obliczając średnie zawartości tego pierwiastka, nie uwzględniono próbek z wynikiem <LOQ.

Zawartość ołowiu w badanych próbkach soków kształtowała się w zakresie <0,02–0,06 mg/dm<sup>3</sup>. Średnia zawartość tego pierwiastka dla poszczególnych rodzajów soków była na podobnym poziomie, wynosiła 0,03 mg/dm<sup>3</sup> dla większości soków oraz 0,02 mg/dm<sup>3</sup> dla pozostałych. Jedynie w jednodniowym soku marchwiowo-selerowym wynosiła 0,04 mg/dm<sup>3</sup>.

**Tabela 2.** Zawartość ołowiu w badanych sokach

*Lead content in juices*

Rodzaj soku	Liczba próbek n	Liczba próbek <LOQ	Zawartość ołowiu w próbkach [mg/dm <sup>3</sup> ]		
			Minimum	Maximum	Średnia
pomarańczowy	20	11	0,02	0,03	0,02
jabłkowy	20	14	0,02	0,04	0,03
grejpfrutowy	16	8	0,02	0,04	0,02
marchwiowy	23	9	0,02	0,05	0,03
pomidorowy	21	10	0,03	0,06	0,03
wielowarzywny	18	6	0,02	0,04	0,03
marchwiowo-brzoskwiniowy	23	17	0,02	0,03	0,03
marchwiowo-pomarańczowy	23	19	0,02	0,03	0,03
marchwiowo-jabłkowy	23	18	0,02	0,03	0,03
jednodniowy jabłkowy	10	5	0,02	0,03	0,02
jednodniowy grejpfrutowy	8	5	0,02	0,03	0,02
jednodniowy pomarańczowy	6	3	0,02	0,03	0,02
jednodniowy marchwiowy	10	4	0,02	0,05	0,03
jednodniowy marchwiowo-selerowy	5	2	0,02	0,06	0,04

Zawartość kadmu w poszczególnych rodzajach badanych soków była zróżnicowana i kształtowała się w zakresie  $<0,003\text{--}0,028\text{ mg/dm}^3$ . Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3. Obliczając średnie zawartości kadmu, nie uwzględniono próbek z wynikiem  $<LOQ$ .

Soki warzywne charakteryzowały się wyższą zawartością kadmu w porównaniu z sokami owocowymi. Najwyższą średnią zawartość kadmu stwierdzono w sokach jednodniowych: marchwiowym i marchwiowo-selerowym. Wynosiła ona odpowiednio  $0,015\text{ mg/dm}^3$  i  $0,013\text{ mg/dm}^3$ , przy czym wartości te były dwukrotnie wyższe w stosunku do wartości uzyskanych w pozostałych sokach warzywnych.

**Tabela 3.** Zawartość kadmu w badanych sokach  
*Cadmium content in juices*

Rodzaj soku	Liczba próbek n	Liczba próbek $<LOQ$	Zawartość kadmu w próbkach $[\text{mg/dm}^3]$		
			Minimum	Maximum	Średnia
pomarańczowy	20	6	0,003	0,010	0,004
jabłkowy	20	7	0,003	0,008	0,005
grejpfrutowy	16	7	0,003	0,007	0,004
marchwiowy	23	1	0,005	0,018	0,009
pomidorowy	21	-	0,003	0,025	0,009
wielowarzywny	18	-	0,005	0,013	0,008
marchwiowo-brzoskwiniowy	23	3	0,004	0,015	0,006
marchwiowo-pomarańczowy	23	6	0,003	0,011	0,007
marchwiowo-jabłkowy	23	4	0,003	0,016	0,007
jednodniowy jabłkowy	10	4	0,003	0,007	0,005
jednodniowy grejpfrutowy	8	4	0,003	0,006	0,004
jednodniowy pomarańczowy	6	2	0,003	0,008	0,006
jednodniowy marchwiowy	10	-	0,005	0,028	0,015
jednodniowy marchwiowo-selerowy	5	-	0,006	0,023	0,013

W celu określenia stopnia zanieczyszczenia badanych soków metalami ciężkimi, prezentowane wyniki badań odniesiono do wytycznych FAO/WHO, z uwagi na brak wymagań dla tej grupy produktów w obowiązujących aktach prawnych. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 określa bowiem jedynie najwyższy dopuszczalny poziom ołowiu dla soków owocowych i nektarów owocowych, wynoszący  $0,050\text{ mg/kg}$ . Porównując uzyskane wyniki badań zawartości ołowiu w sokach owocowych do powyższego limitu, stwierdzono, że w żadnej

z przebadanych próbek średnia zawartość ołowiu nie przekraczała dopuszczalnej wartości. Również w sokach warzywnych i warzywno-owocowych nie odnotowano takiego przekroczenia.

Według zaleceń Komitetu ekspertów FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych do Żywności, istotna dla bezpieczeństwa zdrowotnego jest ilość metali ciężkich pobrana z pożywieniem w określonym przedziale czasowym. W tym celu ustalono tolerowane tygodniowe pobranie ołowiu z żywnością przez człowieka – PTWI (*provisional tolerable weekly intake*), wynoszące 0,025 mg/kg masy ciała oraz tolerowane miesięczne pobranie kadmu z żywnością przez człowieka – PTMI (*provisional tolerable monthly intake*), wynoszące 0,025 mg/kg masy ciała [WHO 2011].

W celu interpretacji uzyskanych wyników badań w tabeli 4 podano obliczenia dla szacowanego pobrania kadmu i ołowiu, przyjmując założenie, że osoba dorosła waży 70 kg, a dziecko 20 kg, oraz zakładając, że wypiją oni codziennie 1 litr soku. Do obliczeń wybrano najwyższe średnie zawartości kadmu i ołowiu.

Z obliczeń wynika, że soki nie stanowią znaczącego źródła kadmu i ołowiu dla osoby dorosłej. Należy natomiast zwracać szczególną uwagę na dietę dzieci. Przeprowadzone obliczenia wykazały, iż pobranie przez dzieci metali ciężkich z soków warzywnych może być bardzo duże. Ze względu na niską masę ciała są one w znacznym stopniu narażone na większe pobranie metali ciężkich.

**Tabela 4.** Szacowanie pobrania kadmu i ołowiu z soków (1 litr soku codziennie)  
*Assesment of intake cadmium and lead from juices (1 liter of juices every day)*

<b>Kadm</b>					
PTMI	Najwyższa średnia zawartość w soku	Osoba dorosła o wadze 70 kg		Dziecko o wadze 20 kg	
		PTMI (mg/70 kg)	% PTMI	PTMI (mg/20 kg)	% PTMI
0,025 mg/kg masy ciała	0,015 mg/dm <sup>3</sup>	1,75 mg	25,7%	0,50 mg	90%
<b>Ołów</b>					
PTWI	Najwyższa średnia zawartość w soku	Osoba dorosła o wadze 70 kg		Dziecko o wadze 20 kg	
		PTWI (mg/70 kg)	% PTWI	PTWI (mg/20 kg)	% PTWI
0,025 mg/kg masy ciała	0,04 mg/dm <sup>3</sup>	1,75 mg	16%	0,50 mg	56%

Uzyskane wyniki badań są porównywalne do większości wyników publikowanych w literaturze. Autorzy tych prac uzyskali zbliżone zawartości metali ciężkich w sokach. Kikuchi i in. (2002), badając różne asortymenty artykułów spożywczych, wykazali zawartość kadmu w soku pomidorowym i soku jabłkowym na poziomie  $<0,01 \mu\text{g/g}$ . Braganca i in. (2012) w sokach owocowych odnotowali zawartość kadmu i ołowiu na poziomie  $<0,01 \text{mg/dm}^3$ . Lo Coco i in. (2006) stwierdzili w sokach jabłkowych średnią zawartość kadmu w zakresie: nie wykryto – 2,5 ng/g oraz średnią zawartość ołowiu w zakresie: 17,2-21,4 ng/g. Stasiuk i in. (2007) badali różne rodzaje soków jabłkowych: jednodniowe, pasteryzowane i pasteryzowane świeżo wyciśnięte. Średnie zawartości kadmu i ołowiu wynosiły: w sokach jednodniowych 0,40–0,71  $\mu\text{g/dm}^3$  Cd oraz 19,4–52,0  $\mu\text{g/dm}^3$  Pb; w sokach pasteryzowanych świeżo wyciśniętych 0,39–0,67  $\mu\text{g/dm}^3$  Cd, 18,8–33,8  $\mu\text{g/dm}^3$  Pb; w sokach pasteryzowanych 0,32–2,92  $\mu\text{g/dm}^3$  Cd i 5,7–103,7  $\mu\text{g/dm}^3$  Pb. Williams i in. (2009) nie wykryli kadmu w soku grejpfrutowym, jabłkowym i pomarańczowym, natomiast zawartość ołowiu w tych sokach wynosiła 0,08 ppm. Ponadto Stasiuk (2010) wykazała, iż soki pomidorowe nie stanowią zagrożenia dla zdrowia dorosłego człowieka w aspekcie pobrania kadmu i ołowiu, udział w PTWI pobrania tych pierwiastków z soków pomidorowych wynosił dla maksymalnych zawartości od 9% do 20%.

### **WNIOSKI**

1. Soki warzywne charakteryzowały się wyższą zawartością kadmu w porównaniu z sokami owocowymi. Najwyższa średnia zawartość kadmu występowała w sokach jednodniowych: marchwiowym i marchwiowo-selerowym.
2. Średnia zawartość ołowiu dla poszczególnych rodzajów soków kształtowała się na podobnym poziomie (0,02–0,03  $\text{mg/dm}^3$ ).
3. Oszacowane pobranie ołowiu i kadmu z analizowanych soków w diecie nie stanowi zagrożenia zdrowotnego dla osoby dorosłej. W przypadku dzieci pobranie to jest znacznie wyższe.

### **PIŚMIENNICTWO**

1. Baryłko-Pikielna N., Matuszewska I., Szczecińska A., Radzanowska J., Jeruszka M. (2002). Jakość sensoryczna rynkowych soków jabłkowych i pomarańczowych. *Żywn. Nauk. Technol. Jakość* 1(30), 34-51
2. Braganca V.C., Melnikov P., Zanoni L.Z. (2012). Trace Elements in Fruit Juices. *Biol. Trace Elem. Res.*, 146, 256-261



3. Farid S.M., Enani M.A. (2010). Levels of trace elements in commercial fruit juices in Jeddah, Saudi Arabia. *Med. J. Islamic World Acad. Sci.*, 18, 31-38
4. Juszczak L. (2008). Chemiczne zanieczyszczenia żywności i metody ich oznaczania – cz. I. *Laboratorium*, 3, 38-42
5. Kikuchi Y., Nomiyama T., Kumagai N., Uemura T., Omae K. (2002). Cadmium Concentration in Current Japanese Foods and Beverages. *J. Occup. Health*, 44, 240-247
6. Krejpcio Z., Sionkowski S., Bartela J. (2005). Safety of Fresh Fruits and Juices Available on the Polish Market as Determined by Heavy Metal Residues. *Pol. J. Environ. Stud.*, 14, 6, 877-881
7. Lo Coco F., Monotti P., Cozzi F., Adami G. (2006). Determination of cadmium and lead in fruit juices by stripping chronopotentiometry and comparison of two sample pretreatment procedures. *Food Control*, 17, 966-970
8. Michalak-Majewska M., Żukiewicz-Sobczak W., Kalbarczyk J. (2009). Ocena składu i właściwości soków owocowych preferowanych przez konsumentów. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 3, 836-841
9. Mitek M., Gasik A. (2012). Co nowego na rynku soków, nektarów i napojów? *Przem. Spoż.*, 66, 18-24
10. Nosecka B. (2008). Polski rynek soków, nektarów i napojów owocowych i owocowo-warzywnych. *Przem. Ferment. i Owoc.-Warz.*, 4, 14-16
11. Ostasiewicz A., Piecyk M. (2009). Soki pomidorowe – charakterystyka i właściwości przeciwutleniające. *Przem. Ferment. i Owoc.-Warz.*, 2, 28-29
12. Płocharski W. (2006). Soki – bez nich żyć się już nie da. *Przem. Ferment. i Owoc.-Warz.*, 7-8, 16-22
13. Report AIJN (2010)
14. 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 364/5)
15. Sokół-Łętowska A., Kucharska A. (2008). Soki mętne dla wymagających konsumentów. *Agro Przem.*, 4, 40-43
16. Stasiuk E. (2010). The Content of Lead and Cadmium in Tomato Juices. *Zeszyty Naukowe/ Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu*, 147, 12-16
17. Stasiuk E., Rój A., Przybyłowski P. (2007). Heavy metals in apple juices. *Pol. J. Natural Sci.*, 4, 109-112

18. WHO Technical Report Series 960 (2011). Evaluation of certain food additives and contaminants
19. Williams A.B., Olusegun O., Ayejuyo O.O., Oyunyale A.F. (2009). Trace metal levels in fruit juice and carbonated beverages in Nigeria. *Environ. Monit. Assess.*,156, 303-306