

## **Sledovanie arzénu v obilninách, ovocí a zelenine na Slovensku v rokoch 1993 - 1996**

MÁRIA KOREŇOVSKÁ - PATRÍCIA ZAUŠKOVÁ

**SÚHRN.** V práci sú zhrnuté výsledky stanovenia obsahu arzénu v obilninách, zelenine a ovocí atómovou absorpčnou spektrometriou, ktoré sa namerali na našom pracovisku v rámci koordinovaného cieľového monitoringu v rokoch 1993 až 1996. Počas sledovaného obdobia sa analyzovalo 1504 vzoriek, z toho v 905 vzorkách arzén nebol detegovaný, t.j. obsah bol nižší ako medza stanovenia ( $0,005 \text{ mg As.kg}^{-1}$  pre zeleninu a ovocie,  $0,010 \text{ mg As.kg}^{-1}$  pre obilniny a strukoviny). Nadlimitný obsah arzénu nebol zistený. Hladina arzénu v obilninách sa od roku 1993 znižovala. V zelenine a ovocí bola počas sledovaného obdobia nízka a približne rovnaká.

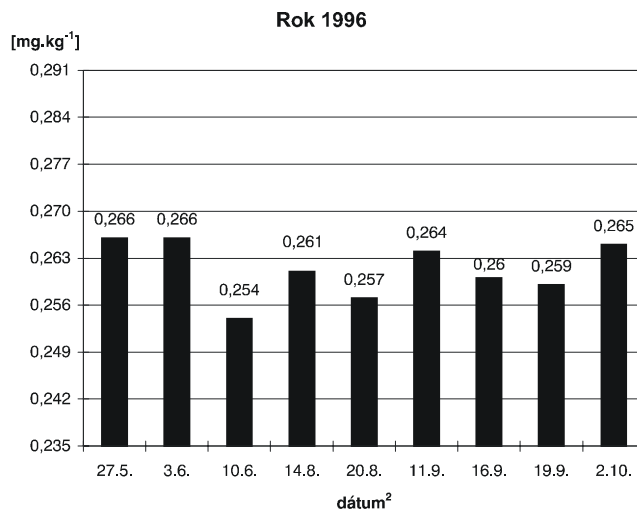
S rozvojom priemyslu súvisí aj zvyšovanie exhalátov v ovzduší a tým aj zvýšený obsah kontaminujúcich látok v ekosystéme. Nebezpečenstvo kontaminácie životného prostredia a zvyšovanie obsahu toxických látok v surovinách a výrobkoch potravinárskeho priemyslu si vynútilo zvýšenú pozornosť kontrolných orgánov i samotných výrobcov potravín. V rezorte pôdohospodárstva SR sa od r. 1991 realizuje monitorovací systém „Cudzorodé látky v požívatinách a krmivách“, súčasťou ktorého je aj „Koordinovaný cieľový monitoring“ (KCM), v ktorom sa sledujú v presne definovanom priestore a čase definované cudzorodé látky vo vodách, krmivách, surovinách rastlinného a živočíšneho pôvodu. Naše pracovisko od roku 1993 stanovuje obsah arzénu vo vzorkách rastlinného pôvodu, ktoré sú mu dodané v rámci KCM.

### **Materiál a metódy**

Obsah arzénu sa stanovil vo vzorkách rastlinného pôvodu, ktoré boli dodané z presne definovaného honu poľnohospodárskych družstiev z celého

---

RNDr. Mária KOREŇOVSKÁ, Ing. Patrícia ZAUŠKOVÁ, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. box 25, 820 06 Bratislava.

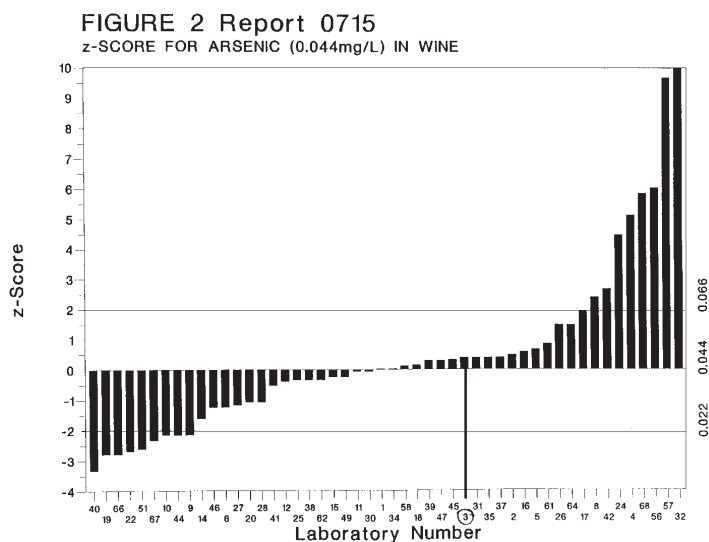


OBR. 1. Kontrolná karta na stanovenie arzénu.

FIG. 1. Control chart for arsenic determination.

Kontrolný materiál: Certifikovaný referenčný materiál č. 12-2-03 rastlinný materiál - lucerna P-ALFALFA so zaručeným obsahom arzénu  $As = 0,263 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $s_x = 0,007 \text{ mg.kg}^{-1}$ , variačný koeficient: 1,7 %.

1 - date, coefficient of variation: 1.7 %.



OBR. 2. Porovnávací test FAPAS na arzén vo víne - laboratórium VÚP: č. 3 .

FIG. 2. FAPAS comparison test for arsenic determination in wine - VÚP Laboratory: No. 3.

Slovenska. Vzorky pred stanovením sa upravili mletím a zhomogenizovali. Mineralizovali sa v mikrovlnnom rozkladnom systéme MILESTON MLS 1200 po pridaní mineralizačnej zmesi 5 ml konc.  $\text{HNO}_3$  (Suprapur - Merck) a 0,5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Merck). Navážka vzorky bola 0,5 - 2,0 g v závislosti od matrice. Na riedenie sa použila redestilovaná voda. Arzén sa stanovil atómovou absorpčnou spektrometriou v grafitovej kyvete. Mineralizát sa meral na prístroji Perkin Elmer 4100 HGA 700 s autosamplerom AS 70. Na odstránenie rušivých vplyvov a zvýšenie citlivosti merania sa do grafitovej kyvety pridávalo modifikačné činidlo: zmes Pd a  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  [1]. Odozva signálu sa merala pri vlnovej dĺžke 193,7 nm pomocou EDL lampy. Teplota pyrolýzy bola 1300 °C a teplota atomizácie 2500 °C. Ako nosný plyn sa použil argón. Vyhodnotenie sa robilo metódou štandardného prídavku a kalibračnej krivky (v závislosti od matrice). Detekčný limit merania arzénu bol 0,001 mg.kg<sup>-1</sup> a medza stanovenia 0,005 - 0,010 mg.kg<sup>-1</sup> v závislosti od charakteru vzorky. Neistota merania bola 12 %. Použitá metóda bola kontrolovaná na čs. referenčnom rastlinnom materiáli Lucerna P-ALFALFA (č. 12-2-03) so zaručeným obsahom arzénu  $0,263 \pm 0,007$  mg.kg<sup>-1</sup>. Variačný koeficient kontrolných meraní v r. 1994 bol 2,6 %, v r. 1995 2,1 % a v r. 1996 1,7 %. Kontrolná karta z roku 1996 je na obr. 1. Správnosť použitej metódy na stanovenie arzénu bola potvrdená aj v medzinárodnom porovnávacom teste FAPAS v novembri 1996 (obr. 2.).

## Výsledky a diskusia

V roku 1993 sme analyzovali 287 rastlinných vzoriek na obsah arzénu, z toho v 186-tich nebol detegovaný arzén. Nadlimitné obsahy neboli namerané, najvyšší obsah 0,194 mg As.kg<sup>-1</sup> bol v pšenici. V zelenine, okrem zemiakov, neboli detegované, t.j. boli pod medzou stanovenia 0,005 mg As.kg<sup>-1</sup>. Stanovené obsahy sú v tabuľke č. 1.

V roku 1994 sme analyzovali 431 rastlinných vzoriek, z toho v 361 vzorkách arzén nebol detegovaný. Nadlimitný obsah sme nenamerali. Najvyšší obsah arzénu bol v kukurici 0,458 mg As.kg<sup>-1</sup>. V zelenine a ovocí boli väčšinou nedetegovateľné obsahy, alebo veľmi nízke. Namerané obsahy arzénu sú v tabuľke č. 2.

V roku 1995 sme analyzovali 389 vzoriek, z toho v 225 vzorkách nebol arzén detegovaný. Nadlimitný obsah arzénu nebol nameraný. V obilninách hladina arzénu klesla oproti roku 1993, v zelenine a ovocí bola veľmi nízka,

TABULKA 1. Obsah arzénu vo vzorkách KCM - rok 1993.  
TABLE 1. Arsenic content in samples of KCM - year 1993.

Názov vzorky <sup>1</sup>	n <sub>cel.</sub>	n <sub>nedet.</sub>	C <sub>min.</sub>	C <sub>max.</sub>	C <sub>priem.</sub>
			[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]
pšenica <sup>2</sup>	97	62	0,010	0,194	0,093
jačmeň <sup>3</sup>	77	56	0,011	0,169	0,093
raž <sup>4</sup>	27	17	0,010	0,139	0,079
ovos <sup>5</sup>	8	2	0,010	0,172	0,072
repka olejná <sup>6</sup>	8	7	0,010	0,105	
hrach <sup>7</sup>	16	8	0,010	0,170	0,085
cibuľa <sup>8</sup>	1	1	0,010	-	-
pomaranč <sup>9</sup>	1	1	0,005	-	-
mrkva <sup>10</sup>	1	1	0,010	-	-
zemiaky <sup>11</sup>	24	11	0,010	0,039	0,022
kukurica <sup>12</sup>	15	11	0,030	0,047	0,038
hrozno <sup>13</sup>	9	8	0,010	-	-
slnečnica <sup>14</sup>	1	0	0,057	-	-
triticale <sup>15</sup>	1	0	0,142	-	-
cukrová repa <sup>16</sup>	1	1	0,005		

n<sub>cel.</sub> - celkový počet vzoriek, n<sub>nedet.</sub> - počet vzoriek s nedetegovaným obsahom arzénu, C<sub>min.</sub> - minimálny obsah arzénu, C<sub>max.</sub> - maximálny obsah arzénu, C<sub>priem.</sub> - priemerný obsah arzénu z detegovaných hodnôt.

n<sub>cel.</sub> - total number of samples, n<sub>nedet.</sub> - number of samples with no detectable arsenic levels, C<sub>min.</sub> - minimum arsenic content, C<sub>max.</sub> - maximum arsenic content, C<sub>priem.</sub> - average arsenic content as for samples with detectable arsenic levels, 1 - sample, 2 - wheat, 3 - barley, 4 - rye, 5 - oats, 6 - rapeseed, 7 - peas, 8 - onion, 9 - orange, 10 - carrot, 11 - potato, 12 - maize, 13 - grapes, 14 - sunflower, 15 - triticale, 16 - sugar beet.

pretože vo väčšine vzoriek nebol arzén detegovaný. Najvyšší obsah bol nameraný vo vzorke slnečnice 0,110 mg As.kg<sup>-1</sup>. Namerané obsahy arzénu sú v tabuľke č. 3.

V roku 1996 sme analyzovali 397 vzoriek, z toho v 133 vzorkách nebol arzén detegovaný. Nadlimitný obsah arzénu nebol zistený ani v jednom prípade. V obilninách hladina arzénu bola na úrovni roka 1995, hoci najvyšší obsah sme namerali práve v jačmeni 0,194 mg As.kg<sup>-1</sup>. V zelenine bol obsah arzénu veľmi nízky, tak ako v predchádzajúcich rokoch.

Keď porovnáme obsahy arzénu v obilninách a zelenine s publikovanými obsahmi arzénu stanovenými M. Navarrom [2] v Španielsku a R. W. Dabekom [3] v Kanade, zistíme, že v SR je hladina obsahu arzénu v zelenine a obilninách nižšia ako v Španielsku, ale o niečo vyššia ako v Kanade.

TABULKA 2. Obsah arzénu vo vzorkách KCM - rok 1994.  
TABLE 2. Arsenic content in samples of KCM - year 1994.

Názov vzorky <sup>1</sup>	n <sub>cel.</sub>	n <sub>nedet.</sub>	c <sub>min.</sub>	c <sub>max.</sub>	c <sub>priem.</sub>
			[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]
pšenica <sup>2</sup>	214	176	0,024	0,088	0,065
jačmeň <sup>3</sup>	81	67	0,010	0,091	0,055
raž <sup>4</sup>	27	23	0,052	0,065	0,058
hrach <sup>5</sup>	9	8	0,010	0,072	-
repka olejná <sup>6</sup>	1	1	0,010	-	-
cibuľa <sup>7</sup>	5	3	0,005	0,022	0,020
triticale <sup>8</sup>	2	2	0,005	-	-
višne <sup>9</sup>	3	3	0,005	-	-
marhule <sup>10</sup>	3	3	0,005	-	-
broskyne <sup>11</sup>	3	3	0,005	-	-
zemiaky <sup>12</sup>	24	21	0,011	0,016	0,013
kukurica <sup>13</sup>	26	24	0,010	0,458	0,271
hrozno <sup>14</sup>	10	7	0,005	0,017	0,011
slnečnica <sup>15</sup>	1	1	0,010	-	-
mak <sup>16</sup>	6	5	0,010	0,020	-
horčica <sup>17</sup>	1	1	0,010	-	-

n<sub>cel.</sub> - celkový počet vzoriek, n<sub>nedet.</sub> - počet vzoriek s nedetegovaným obsahom arzénu, c<sub>min.</sub> - minimálny obsah arzénu, c<sub>max.</sub> - maximálny obsah arzénu, c<sub>priem.</sub> - priemerný obsah arzénu z detegovaných hodnôt.

n<sub>cel.</sub> - total number of samples, n<sub>nedet.</sub> - number of samples with no detectable arsenic levels, c<sub>min.</sub> - minimum arsenic content, c<sub>max.</sub> - maximum arsenic content, c<sub>priem.</sub> - average arsenic content as for samples with detectable arsenic levels, 1 - sample, 2 - wheat, 3 - barley, 4 - rye, 5 - peas, 6 - rapeseed, 7 - onion, 8 - triticale, 9 - black cherry, 10 - apricot, 11 - peaches, 12 - potato, 13 - maize, 14 - grapes, 15 - sunflower, 16 - poppyseed, 17 - mustard.

TABULKA 3. Obsah arzénu vo vzorkách KCM - rok 1995.  
TABLE 3. Arsenic content in samples of KCM - year 1995.

Názov vzorky <sup>1</sup>	n <sub>cel.</sub>	n <sub>nedet.</sub>	c <sub>min.</sub>	c <sub>max.</sub>	c <sub>priem.</sub>
			[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]
pšenica <sup>2</sup>	203	121	0,010	0,075	0,038
jačmeň <sup>3</sup>	60	31	0,010	0,082	0,041
raž <sup>4</sup>	8	0	0,010	0,026	0,018
ovos <sup>5</sup>	3	2	0,010	0,020	-
repka olejná <sup>6</sup>	9	8	0,010	0,035	-
hrach <sup>7</sup>	18	11	0,010	0,040	0,024
zemiaky <sup>8</sup>	5	2	0,010	0,016	0,013
kukurica <sup>9</sup>	28	20	0,010	0,030	0,018
broskyne <sup>10</sup>	2	2	0,005	-	-
uhorky <sup>11</sup>	1	1	0,005	-	-
paradajky <sup>12</sup>	1	0	0,013	-	-
šošovica <sup>13</sup>	3	3	0,010	-	-
paprika <sup>14</sup>	4	2	0,010	0,028	0,019
chmel <sup>15</sup>	4	2	0,010	0,020	0,018
hrozno <sup>16</sup>	10	5	0,005	0,024	0,012
ľan <sup>17</sup>	3	1	0,010	0,040	0,030
cukrová repa <sup>18</sup>	9	9	0,005	-	-
slnečnica <sup>19</sup>	16	6	0,010	0,110	0,048
mak <sup>20</sup>	2	1	0,010	0,034	-

n<sub>cel.</sub> - celkový počet vzoriek, n<sub>nedet.</sub> - počet vzoriek s nedetegovaným obsahom arzénu, c<sub>min.</sub> - minimálny obsah arzénu, c<sub>max.</sub> - maximálny obsah arzénu, c<sub>priem.</sub> - priemerný obsah arzénu z detegovaných hodnôt.

n<sub>cel.</sub> - total number of samples, n<sub>nedet.</sub> - number of samples with no detectable arsenic levels, c<sub>min.</sub> - minimum arsenic content, c<sub>max.</sub> - maximum arsenic content, c<sub>priem.</sub> - average arsenic content as for samples with detectable arsenic levels, 1 - sample, 2 - wheat, 3 - barley, 4 - rye, 5 - oats, 6 - rapeseed, 7 - peas, 8 - potato, 9 - maize, 10 - peaches, 11 - cucumber, 12 - tomatoes, 13 - lentil, 14 - pepper, 15 - hops, 16 - grapes, 17 - flax, 18 - sugar beet, 19 - sunflower, 20 - poppyseed.

TABULKA 4. Obsah arzénu vo vzorkách KCM - rok 1996.  
TABLE 4. Arsenic content in samples of KCM - year 1996.

Názov vzorky <sup>1</sup>	n <sub>cel.</sub>	n <sub>nedet.</sub>	c <sub>min.</sub>	c <sub>max.</sub>	c <sub>priem.</sub>
			[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]
pšenica <sup>2</sup>	188	58	0,010	0,168	0,033
jačmeň <sup>3</sup>	80	24	0,010	0,194	0,041
raž <sup>4</sup>	25	11	0,010	0,104	0,029
ovos <sup>5</sup>	1	0	0,010	0,096	-
repka olejná <sup>6</sup>	29	0	0,010	0,091	0,047
hrach <sup>7</sup>	13	2	0,015	0,052	0,028
zemiaky <sup>8</sup>	12	12	0,010	-	-
kukurica <sup>9</sup>	3	2	0,010	0,018	-
triticale <sup>10</sup>	5	1	0,014	0,026	0,022
horčica <sup>11</sup>	3	2	0,010	0,029	-
hrozno <sup>12</sup>	3	3	0,005	-	-
cukrová repa <sup>13</sup>	19	17	0,005	0,006	0,005
slnečnica <sup>14</sup>	15	0	0,047	0,086	0,075
proso <sup>15</sup>	1	1	0,010	-	-

n<sub>cel.</sub> - celkový počet vzoriek, n<sub>nedet.</sub> - počet vzoriek s nedetegovaným obsahom arzénu, c<sub>min.</sub> - minimálny obsah arzénu, c<sub>max.</sub> - maximálny obsah arzénu, c<sub>priem.</sub> - priemerný obsah arzénu z detegovaných hodnôt.

n<sub>cel.</sub> - total number of samples, n<sub>nedet.</sub> - number of samples with no detectable levels, c<sub>min.</sub> - minimum arsenic content, c<sub>max.</sub> - maximum arsenic content, c<sub>priem.</sub> - average arsenic content as for samples with detectable arsenic levels, 1 - sample, 2 - wheat, 3 - barley, 4 - rye, 5 - oats, 6 - rape seed, 7 - peas, 8 - potato, 9 - maize, 10 - triticale, 11 - mustard, 12 - grapes, 13 - sugar beet, 14 - sunflower, 15 - millet.

## Záver

Monitorovaním obsahu arzénu v obilninách, zelenine a ovocí počas štyroch rokov sme zistili, že hladina arzénu sa postupne znižovala a rozsah sa zmenšil. Arzén, ako stopový prvok, je potrebné pre jeho toxické účinky stále sledovať, nakoľko už pri nízkych obsahoch rušivo pôsobí na biochemické deje v ľudskom organizme a spôsobuje nádory kože a vnútorných orgánov.

## Literatúra

1. WELZ, B. - SCHLEMMER, G. - MUDAKAVI, J. R.: Palladium nitrate - magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. J. analyt. atom. Spectrom., 3, 1988, s. 93-97.
2. NAVARRO, M. - LOPEZ, C. M. - LOPEZ, H.: Determination of arsenic in vegetables samples by hydride generation atomic absorption spectrometry. J. AOAC int., 75, 1992, č. 6, s. 1029-1031.
3. DABEKA, R. W. et al.: Survey of arsenic in total diet food composites and estimation of the dietary intake of arsenic by canadian adults and children. J. AOAC int., 76, 1993, č. 1, s. 14-25.

Do redakcie došlo 31. 1. 1997.

### **Monitoring of arsenic in cereals, fruits, and vegetables in Slovakia in 1993-1996**

KOREŇOVSKÁ, M. - ZAUŠKOVÁ, P.: Bull. potrav. Výsk., 36, 1997, p. 1-8.

**SUMMARY.** The study represents a review of arsenic levels, determined using atomic absorption spectrometry in cereals, vegetables and fruits, within coordinated aimed monitoring in 1993-1996. The total number of analyzed samples was 1504, including 905 samples with no detectable arsenic levels, i.e. with arsenic contents under the detectable limits (0,005 mg As.kg<sup>-1</sup> for vegetables and fruit, 0,010 mg As.kg<sup>-1</sup> for cereals). In all samples, the arsenic contents were lower than the maximum limit values. The arsenic level in cereals has been reduced since 1993. In vegetables and fruits, the arsenic levels has been low and nearly stabilized within the reviewed period of time.