

## Toksykologia żywieniowa i żywności

„Wszystkie rzeczy są trujące i nic nie jest bez trucizny.  
Jedzenie i picie ponad miarę jest również trujące”

Paracelsus (1493-1541)

Prawidłowe żywienie zarówno w ujęciu ilościowym, jak i jakościowym jest jednym z podstawowych czynników wpływających na zdrowie ludzi. Na jakość żywności, oprócz zawartości składników odżywczych, duży wpływ mają substancje antyodżywcze pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz substancje obce, takie jak: dodatki celowo dodawane do żywności, różnego rodzaju zanieczyszczenia chemiczne, biologiczne oraz czynniki fizyczne (tab. 1). Stąd też w naukach o żywieniu i żywności rozróżnia się toksykologię żywieniową oraz toksykologię żywności. **Toksykologia żywieniowa** (nutritional toxicology) zajmuje się badaniem wpływu odżywienia organizmu, niedoborów i nadmiarów pokarmowych na toksyczne działanie substancji obcych, a także wpływem substancji obcych na wartość odżywczą składników diety. Natomiast przedmiotem badań **toksykologii żywności** (food toxicology) są szkodliwe substancje pochodzenia naturalnego lub obecne w żywności w wyniku produkcji, procesów technologicznych, dystrybucji, przechowywania, zanieczyszczenia środowiska, a także substancje celowo dodawane do niej.

Tabela 1. Klasyfikacja zanieczyszczeń żywności

Zanieczyszczenia				
Chemiczne		Fizyczne		Biologiczne
Środowiskowe	Technologiczne	Mechaniczne	Powstałe wskutek promieniowania	
pestycydy nawozy metale azotany WWA PCB dioksyne	środki czystości leki weterynaryjne fluor glin substancje impregnujące substancje powstające wtórnie	pył kurz kawałki szkła	radionuklidy promieniowanie jonizujące	bakterie pleśniaki pasożyty szkodniki

Opracowano na podstawie: J. Gawęcki, L. Hryniewiecki (red.): *Żywność człowieka. Podstawy nauki o żywieniu*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000

Współczesna dieta jest źródłem nadmiernej ilości energii, białka zwierzęcego, tłuszczów zawierających kwasy nasycone, węglowodanów wysokorafinowanych, natomiast uboga w błonnik i inne naturalne składniki żywności. Dodatkowo zarówno środowiskowe, jak i naturalne zanieczyszczenia chemiczne, biologiczne i fizyczne są potencjalnym źródłem skażenia żywności. Powszechność na rynku produktów spożywczych o znacznym stopniu przetworzenia, atrakcyjnych organoleptycznie, lecz o małej wartości żywieniowej sprzyja również wspomnianej diecie. Nieprawidłowy sposób żywienia przyczynia się do rozwoju wielu chorób, takich jak otyłość, miażdżyca, nadciśnienie tętnicze, cukrzyca, niedokrwienność serca, alergie czy choroby i nowotworowe. Według badań epidemiologicznych 30-40% nowotworów złośliwych u mężczyzn i 60% u kobiet przypisuje się w krajach uprzemysłowionych nieprawidłowej diecie [2].

Bezpieczeństwo żywności jest jedną z cech charakteryzujących jej prozdrowotność. **Bezpieczeństwo żywności** to ogół wymogów dotyczących stosowania substancji dodatkowych,

zawartości substancji zanieczyszczających, pozostałości pestycydów, warunków napromieniowania żywności, cech organoleptycznych w celu zapewnienia zdrowia i życia człowieka. Aby zapewnić konsumentowi bezpieczną żywność, niezbędna jest ochrona prawna, czyli odpowiednie ustawy określające zarówno wymagania dotyczące jakości zdrowotnej, jak i sposobów ich egzekwowania i nadzór. W Polsce wymagania i procedury niezbędne do zapewnienia bezpieczeństwa żywności i żywienia określa Ustawa o bezpieczeństwie żywności i żywienia z dnia 25 sierpnia 2006 roku [4].

Decydujące znaczenie w kształtowaniu bezpiecznej żywności mają metody toksykologicznych badań składników żywności. Badania toksykologiczne dodatków do żywności są trudne, długotrwałe i kosztowne. Trudność ich polega na tym, że sam dodatek występuje zazwyczaj w małych ilościach i bardzo często ma skłonności do interakcji z innymi składnikami żywności. Badania stosowane w ocenie toksykologicznej dodatków do żywności obejmują następujące testy:

- toksyczność ostra,
- toksyczność podostra,
- toksyczność podprzewlekła,
- działanie rakotwórcze,
- działanie mutagenne,
- działanie na płodność i rozrodczość,
- działanie teratogenne,
- działanie drażniące na oko,
- działanie drażniące na skórę,
- synergizm i antagonizm.

Na podstawie podanych wyżej badań określa się dopuszczalne dzienne pobranie substancji dodatkowej (ADI - Acceptable Daily Intake). ADI jest to ilość substancji [ $\text{mg} \cdot (\text{kg m.c.} \cdot \text{dzień})^{-1}$ ], która może być pobrana codziennie przez całe życie bez szkody dla zdrowia. Wyliczone wartości ADI służą do oceny ryzyka związanego z pobieraniem substancji szkodliwych z żywnością przez człowieka, do ustalania maksymalnych dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń (pozostałości pestycydów, leków weterynaryjnych, metali ciężkich) oraz maksymalnych dawek substancji celowo dodawanych do żywności:

$$ADI = \frac{NOAEL}{WB},$$

Gdzie

WB – współczynnik bezpieczeństwa (10-2000, najczęściej 100),

NOAEL – najwyższa dawka niewywołująca szkodliwych objawów

#### Literatura

[1] Gawęcki J., Hryniewiecki L. (red.): Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.

[2] Gertig H., Przysławski J.: Bromatologia. Zarys nauki o żywieniu i żywności. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2006.

[3] Sikorski Z.E. (red.): Chemia żywności. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.

[4] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 roku o bezpieczeństwie żywności i żywienia, Dz.U. z 2006 roku, nr 177, poz. 1225.

## Ćwiczenie.

### Ocena wpływu pokarmu na równowagę kwasowo-zasadową organizmu

#### Wprowadzenie

Równowaga kwasowo-zasadowa to stan, w którym zachowany jest stosunek kationów i anionów w płynach ustrojowych warunkujący odpowiednie pH i prawidłowy przebieg procesów życiowych. Spośród płynów ustrojowych krew charakteryzuje się największą stabilnością, jej optymalny zakres pH w większości procesów przemiany materii wynosi od 7,35 do 7,45. Stan nagromadzenia we krwi nadmiernych ilości substancji o charakterze kwaśnym (równowaga kwasowo-zasadowa przesunięta w kierunku niższych wartości pH) nazywa się kwasycą (acidozą), natomiast zaburzenia charakteryzujące się wzrostem pH to zasadowica (alkaloza).

Zaburzenie równowagi kwasowo-zasadowej prowadzi do niekorzystnych zmian zdrowotnych. Kliniczne objawy kwasicy to uczucie zmęczenia, brak łaknienia, migrena, senność, apatia, brzydka cera, zwiększone wydalanie z moczem składników mineralnych np. wapnia, sodu, magnezu, prowadzące do kamicy nerkowej. W zasadowicy występuje zwiększone wydalanie wodorowęglanów z moczem oraz zmiany w przemianach metabolicznych (np. zahamowanie glukoneogenezy). W praktyce jednak częściej spotyka się zakwaszenie organizmu niż alkalozę.

Produkty żywnościowe charakteryzują się różną zawartością pierwiastków kwaso- i zasadowotwórczych, dlatego skład racji pokarmowej ma wpływ na równowagę kwasowo-zasadową. Do pierwiastków kwasotwórczych zalicza się siarkę, fosfor, chlor i krzem. Do zasadowotwórczych natomiast: potas, sód, wapń i magnez. Spośród składników odżywczych zakwaszająco działają białka i tłuszcze. Do produktów kwasotwórczych zalicza się: mięso i jego przetwory, drób, ryby, jaja, produkty zbożowe. Źródłem pierwiastków zasadowotwórczych są warzywa, owoce, mleko. Zawartość wybranych pierwiastków w produktach spożywczych podano w tab. 2.

Tabela 2. Zawartość składników mineralnych w produktach spożywczych

Produkt	Zawartość składników mineralnych [mg/100 g]						
	Na	K	Ca	Mg	P	S	Cl
chleb pszenny	454	137	16	30	100	134	375
płatki kukurydziane	1167	100	8	6	40	94	1780
1 mleko 2%	45	141	120	12	86	25	86
ser gouda	868	83	807	31	516	260	1128
ser twarogowy chudy	41	96	96	9	240	277	1029
kurczak, tuszka	61	305	10	20	187	126	56
parówki popularne	889	120	5	8	67	103	898
połudwica sopocka	748	374	14	23	218	278	1183
dorsz świeży	72	356	9	25	184	117	62
makrela wędzona	1170	330	5	30	240	166	1242
ziemniaki	7	443	4	23	56	22	49
pomidor	8	282	9	8	21	11	53
kapusta biała	19	228	67	13	33	66	36
fasola (nasiona suche)	19	1188	163	169	437	109	46
czekolada deserowa	3	456	33	129	191	150	30

Opracowano na podstawie: H. Kunachowicz i in.: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. IŻiŻ, Warszawa 1998

Zdolność zasadowotwórcza diety mieszanej (tzn. dieta łącząca wyroby mięsne i warzywa) jest słabsza niż kwasotwórcza, toteż dla zachowania równowagi kwasowo-zasadowej należy zwiększyć spożycie owoców, warzyw i mleka. Zdolności niektórych pokarmów do zakwaszania lub alkalizowania podano w tabeli 3.

Tabela 3. Wybrane produkty działające zakwaszająco lub alkalizująco na organizm człowieka

Produkty zakwaszające	Objętość NaOH o stężeniu* 0,1 mol/dm <sup>3</sup> [cm <sup>3</sup> ]	Produkty alkalizujące	Objętość HCl o stężeniu* 0,1 mol/dm <sup>3</sup> [cm <sup>3</sup> ]
żółtko jaja	26,7	fasola	23,9
drób	17,0	sałata zielona	12,0
ryby	16,0	marchew	11,0
wołowina	14,0	ziemniaki	8,5
owsianka	130	cytryna	6,0
ryż	9,0	maślanka	4,5
sery	6,0	jabłko	3,8
chleb biały	2,7	mleko	3,5

\* Potrzebna do zobojętnienia popiołu powstałego ze spalenia 100 g produktu

Opracowano na podstawie H. Gertig, J. Przysławski: Bromatologia. Zarys nauki ożywieniu i żywności. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2006

Dobrym wskaźnikiem pokazującym wpływ produktów żywnościowych na równowagę kwasowo-zasadową jest pomiar pH moczu. Przy diecie zrównoważonej odczyn moczu jest lekko kwaśny, przy dużym udziale mięsa - kwaśny, a u osób, w których diecie przeważają warzywa, odczyn moczu zbliża się do obojętnego.

W organizmie człowieka występuje około 60 pierwiastków, przy czym 14 z nich nie zawsze. W naukach o żywieniu określa się je mianem składników mineralnych i stanowią około 4% masy ciała dorosłego człowieka. Spośród składników mineralnych wyróżnia się:

- makroelementy (wapń, fosfor, magnez, sód, potas, siarka, chlor), których zawartość w organizmie człowieka jest większa niż 0,01%, a zapotrzebowanie dziennie przekracza 100 mg/d;
- mikroelementy (żelazo, cynk, miedź, jod, selen, fluor, chrom, mangan, molibden, bor, kobalt, nikiel, krzem, cyna, wanad), których zawartość w organizmie człowieka jest mniejsza niż 0,01%, a zapotrzebowanie dziennie nie przekracza 100 mg/d;
- ultraelementy (złoto, srebro, rad), których zawartość w organizmie człowieka jest mniejsza niż 0,00001%.

Miarą ogólnej zawartości składników mineralnych w produkcie spożywczym jest zawartość popiołu ogólnego. Popiół jest to produkt pozostały po całkowitym spaleniu substancji organicznej próbki produktu w określonych warunkach. Głównymi składnikami popiołu są makro- oraz mikroelementy. Oznaczenie kwasowości miareczkowej popiołu jest jedną z metod określenia potencjalnej zdolności do zakwaszania lub alkalizowania (tab. 3). Wśród składników popiołu mogą znaleźć się zanieczyszczenia mineralne (piasek, szkło), pozostałości po różnych preparatach chemicznych oraz metale ciężkie. Oznaczenie alkaliczności popiołu używane jest głównie do badań zafałszowania żywności związkami mineralnymi oraz do ustalenia równowagi kwasowo-zasadowej.

#### Zasada metody

Wpływ pokarmu na równowagę kwasowo-zasadową organizmu określa się na podstawie wyliczonego stosunku sumy milirównoważników kwasowych do sumy

milirównoważników zasadowych w danym produkcie spożywcym. Liczbę milirównoważników [mEq] danego pierwiastka oblicza się, dzieląc zawartość pierwiastka [mg/100g] w produkcie przez wartość odpowiedniego milirównoważnika.

**1 milirównoważnik** [mEq] jest to jeden mmol kationu lub anionu danej substancji, wyrażonej w mg, podzielony przez wartościowość jonów. Wartości milirównoważników dla poszczególnych pierwiastków podano w tabeli 4. Obliczony stosunek sumy milirównoważników wskazuje na charakter danego produktu. Jeżeli wyliczony stosunek jest > 1, produkt ma właściwości kwasotwórcze; natomiast jeśli stosunek jest < 1, to produkt ma charakter zasadowotwórczy. Im wartość tego współczynnika jest większa, tym produkt jest bardziej kwasotwórczy.

Tabela 4. Wartość milirównoważników pierwiastków

Milirównoważniki kwasowe [mg]		Milirównoważniki zasadowe [mg]	
P	10,3	Ca	20,0
Cl	35,5	Mg	12,2
S	16,0	Na	23,0
		K	39,1

### Przebieg ćwiczenia

Podczas ćwiczenia należy wykonać następujące czynności:

1. Z tabel wartości odżywczych produktów spożywczych (tab. 2) odczytać zawartość składników mineralnych: fosforu, chloru, siarki, wapnia, magnezu, sodu, potasu dla 6 produktów. Zawartość poszczególnych pierwiastków w wybranym produkcie przedstawić w formie tabelarycznej (tab. 5).

Tabela 5. Bilans milirównoważników kwasowych i zasadowych w produktach spożywczych

Produkt:		Składniki	Zawartość [mg/100 g]	Liczba milirównoważników	Suma milirównoważników
Zakwaszające	P				$\sum mEq_{kw} =$
	Cl				
	S				
Zasadowotwórcze	K				$\sum mEq_{zas} =$
	Mg				
	Ca				
	Na				
$\frac{\sum mEq_{kw}}{\sum mEq_{zas}} =$					

- Obliczyć liczbę milirównoważników danego pierwiastka, a następnie sumę milirównoważników kwasowych i zasadowych.
- Obliczyć stosunek sumy milirównoważników kwasowych do zasadowych w każdym produkcie. Uzyskane wyniki uszeregować wg siły kwaso- lub zasadowotwórczej.
- Na podstawie danych podanych przez prowadzącego scharakteryzować składniki mineralne według następujących kryteriów:

- rola i znaczenie dla organizmu,
  - wchłanianie i wydalanie,
  - objawy niedoboru i nadmiaru,
  - zapotrzebowanie i źródła.
5. Przedstawić główne źródła zanieczyszczenia żywności.
  6. Dopasować (połączyć linią) elementy z dwóch słupków:

Produkt zasadowotwórczy	Odczyn moczu zbliżający się do obojętnego
Objawy kwasicy	Siarka
Dieta bogata w warzywa	Zboża ich przetwory
Składnik kwasotwórczy	Zmęczenie, brak łaknienia, migrena
Popiół o odczynie kwaśnym	Warzywa

#### Literatura

- [1] Biernat J., Grajeta H., Iłow R., Regulska-Iłow B.: Skrypt do ćwiczeń z bromatologii. Akademia Medyczna we Wrocławiu, Wrocław 1999.
- [2] Gawęcki J., Hryniewiecki L. (red.): Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- [3] Gertig H., Przysławski J.; Bromatologia. Zarys nauki ożywieniu i żywności. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2006.
- [4] Klepacka M. (red.): Analiza żywności. Fundacja „Rozwój SGGW”, Warszawa 2003.
- [5] Kunachowicz H., Nadolna L., Przygoda B., Iwanow K.: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. IZiZ, Warszawa 1998.
- [6] Małecka M. (red.): Wybrane metody analizy żywności. Oznaczanie podstawowych składników substancji dodatkowych i zanieczyszczeń. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2003.
- [7] Pisulewski P., Pysza M. (red.): Żywnienie człowieka. Zbiór ćwiczeń. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Krakowie, Kraków 2005.
- [8] Roszkowski W. (red.): Podstawy nauki o żywieniu człowieka. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2005.



## **Źródła zanieczyszczenia żywności**

Industrializacja wielu społeczeństw oraz stosowanie zbyt dużej ilości środków chemicznych w życiu codziennym prowadzi do znacznego zanieczyszczenia artykułów żywnościowych. Główne źródła zanieczyszczeń:

- 1) Pośrednie:
  - a) dymy oraz pyły przemysłowe
  - b) gazy spalinowe
  - c) ścieki
  - d) odpady
- 2) Bezpośrednie:
  - a) środki ochrony, polepszenia jakości produkcji roślinnej oraz zwierzęcej
  - b) substancje stosowane w przemyśle spożywczym

Chemiczne zanieczyszczenia mogą być dwójakiego pochodzenia: zwierzęcego oraz roślinnego, w tego rodzaju artykułach występuje kumulacja szkodliwych związków. Znaczne zagrożenie dla zdrowia stanowią nowoczesne technologie, które polepszają walory smakowe, zapachowe, konserwujące, ale nie jest jeszcze dobrze znane oddziaływanie takich substancji na człowieka.

W dawniejszych czasach artykuły żywnościowe spożywano w postaci mało przetworzonej albo jako naturalne. Ekologiczne, tradycyjne metody modyfikowania pokarmów okazują się bardziej korzystne dla organizmu, dlatego obecnie zaleca się właśnie taki rodzaj diety.

W dzisiejszych czasach wszechwładna konkurencja, konieczność zastosowania środków zwiększających produkcję czy przedłużających przydatność do spożycia wymusiła zwiększenie użycia różnorodnych substancji. Konserwowanie żywności za pomocą związków chemicznych, sterylizacja konserw, wydłużenie możliwości przechowywania jest bardzo ważną rzeczą w dzisiejszych czasach. Bardzo często stosowane są sztuczne barwniki, polepszacze smaku czy zapachu (sztuczne kompozycje smakowo - zapachowe). Już w dokumentacji z XIX wieku można spotkać spis dozwolonych barwników stosowanych w przemyśle spożywczym, środków konserwujących, dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń, w tym ilości metali ciężkich. Natomiast dopiero pod koniec XX wieku dodatki używane świadomie w artykułach spożywczych stały się przedmiotem zainteresowania dietetyków.



## Związki ołowiu

Substancje te często występują w przyrodzie w postaci naturalnej w wodzie oraz glebie. Są składnikami wielu związków, zarówno pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego. Występują także jako odpady poprzemysłowe, a także jako środki ochrony roślin tak jak arsenian ołowiu.

Główne źródła zanieczyszczenia atmosfery, gleby czy roślin:

- Pyły
- Dymy
- Spaliny samochodowe
- Odpady przemysłowe
- Ścieki

Według danych statystycznych, stężenie związków zawierających ołów w organizmach roślinnych znajdujących się w sąsiedztwie autostrad mogą stanowić nawet 30 razy większe niż w przypadku roślin nie narażonych na zanieczyszczenia spalinami. Przystawanie związków ołowiu przez rośliny zielone zależy od stopnia rozpuszczalności tych substancji w glebie, a także od wartości pH. Kationy ołowiowe absorbowane są przez korzenie, a potem transportowane dalej do łodygi, czasem liści. Odstępstwem od tej reguły stanowią liście pomidorów, ziemniaków, owoców, nasiona kukurydzy. Zanieczyszczenie można również nastąpić przy przetwarzaniu żywności, np. w przypadku bielenia kotłów cyną zawierającą ślady związków ołowiu, konserw, naczyń ceramicznych posiadających wielokolorowe nadruki. Dozwolone stężenie związków ołowiu w różnych artykułach spożywczych przedstawia tabela:

Artykuł	Zawartość [mg/dm <sup>3</sup> ]
Wody gazowane	< 0,3
Płynne środki spożywcze	< 0,4
Produkty stałe	< 2

Związki ołowiu gromadzą się w płodzie podobnie jak u dojrzałych osobników. Ponieważ bardzo łatwo przenikają przez łożysko, uważa się je za szczególnie niebezpieczne dla intensywnie rozwijającego się organizmu. Substancje te mogą wchłaniać się do ustroju, a za pośrednictwem krwi, przenikać do różnych narządów. Najważniejszymi miejscami składowania są tkanki stałe: kości oraz zęby. Wyróżnia się trzy podstawowe płaszczyzny działania związków ołowiu: ośrodkowy układ nerwowy, nerki, hematopoeza.

Kationy ołowiu Pb<sup>2+</sup> blokują centra aktywne wielu enzymów zawierających grupy sulfhydrylowe. Reakcja z tymi grupami upośledza przeprowadzenie wielu procesów metabolicznych. Substancje ołowiowe wywołują między innymi zaburzenia reprodukcyjne, hormonalne, cytogenetyczne, powodują również próchnicę zębów. Zabezpieczenie urządzeń czy opakowań przed kontaktem bezpośrednim ze związkami ołowiu chroni przed ich niekorzystnymi wpływami.

## Związki kadmu

Kadm występuje jedynie w postaci związanej, w rudach cynkowych oraz ołowionych, często również jako siarczek kadmu. Stosuje się go do pokrywania powierzchni innych metali (kadmowanie), dodawany do stopów powoduje znaczne obniżenie temperatury topnienia, używany jest do wytwarzania nowoczesnych akumulatorów, tworzyw sztucznych, a także lamp kadmowych. Główne źródła zanieczyszczenia w glebie pochodzą od:

- Dymów
- Odpadów przemysłowych
- Ścieków

Procesy redoks, jakie zachodzą w glebie, pod wpływem drobnoustrojów zależą przede wszystkim od wartości pH. Związki kadmu, przeważnie w postaci nawozów fosforanowych są łatwo wchłaniane przez organizmy samożywne, ale wykazują mniejszą toksyczność niż rtęć oraz ołów.

Poziom zanieczyszczenia kadmem jest dopiero w fazie badawczej. Wiadomo jednak, że w różnego rodzaju produktach przyjmuje on inną wartość. Przykładem może być mąka zawierająca mniej tego szkodliwego pierwiastka niż ziarno, a krakersy oraz chleb - najwięcej. Wytlumaczenia tego faktu należy szukać w toku procesów technologicznych, a także w składnikach, dodawanych do artykułów żywnościowych. Najwięcej związków zawierających kadm, bo aż 0,5 mg na 1 kg, znajduje się w ostrygach, innych mięczakach, w nerkach oraz wątrobie pochodzenia wołowego. Okazało się, że w rybnym mięsie stężenie kadmu jest dużo niższe aniżeli w ich narządach. W niektórych państwach w ciągu dnia spożywa się około 80 mg, to bardzo duża dawka zważywszy, że nałogowy palacz dostarcza 2g kadmu, a więc jeden papieros zawiera 0,2mg tej trującej substancji (w postaci aerozolu oraz gazu). Związki kadmu mogą dostawać się do organizmu ludzkiego także przez picie napojów z ceramicznych naczyń malowanych przy pomocy farb zawierających siarczek kadmu. Substancje te absorbowane są przez wszystkie rodzaje organizmów, dlatego człowiek pobiera je razem z pożywieniem. Związki kadmu odkładają się w wątrobie oraz w nerkach (w dużo większym stężeniu), szczególnie przez pierwsze dwadzieścia lat życia. W przypadku dużych, ciągłych dawek mamy do czynienia z nefropatią kanalikową, także licznymi zaburzeniami ze strony sercowo - naczyniowej. Jeśli chodzi o wpływ tych substancji na przebieg ciąży to obserwuje się znaczny spadek masy urodzeniowej aniżeli u dzieci, których matki nie przebywały w otoczeniu kadmu. Przy narodzinach nie uwidaczniają się inne skutki, takie jak u dorosłych osobników. Związki kadmu nie mogą być używane w charakterze stabilizatorów mających bezpośredni kontakt z artykułami żywnościowymi.

## Związki rtęci

Rtęć jest pierwiastkiem popularnie występującym na Ziemi, głównie w postaci siarczku, znanego oraz stosowanego od bardzo dawna - cynoberu. Jej zastosowanie zapoczątkował wiek XIX, który znany był z rozwoju syntez organicznych. Odkrywanie coraz to nowych możliwości zastosowań związków rtęci powoduje poważne problemy ekologiczne z jej detoksykacją.

Głównym źródłem dostania się substancji zawierających rtęć do wody (np. rzek, jezior) jest funkcjonowanie zakładów przemysłowych. Spożycie ryb, które egzystują w zanieczyszczonych wodach grozi poważnym zatruciem, mającym liczne konsekwencje zdrowotne. Inne źródła związków rtęci (najczęściej jako metylortęć) trafiające do organizmu człowieka to spożywanie mięsa wołowego, wieprzowego, wieprzowej wątroby, jaj (żółtko oraz białko). W przypadku roślin duże znaczenie miało stosowanie substancji grzybobójczych (fungicydów), a w konsekwencji absorpcję rtęci zawartej w tych preparatach.

Do organizmu ludzkiego dostają się związki rtęci, a najłatwiej metylortęć, dwiema drogami. Pierwsza z nich to zjedzenie ziaren, które były poddawane ochronie przed grzybami środkami zawierającymi substancje rtęciowe. Drugi ze sposobów jest pośredni, bo ziarno z metylortęcią trafia do zwierząt hodowlanych, głównie drobiu. Ich mięso albo jaja, natomiast, do organizmu człowieka.

W Polsce (tak jak w innych państwach) nie określono zakresu tolerancji (maksymalnego stężenia rtęci w artykułach żywnościowych) oraz granicznej praktycznej pozostałości związków rtęci. Wyjątkiem jest wyznaczenie wartości stężenia dla ryżu wynoszące 20 g/kg.

Należy zaznaczyć, że związki pochodzenia organicznego, takie jak metylortęć wchłaniają się do organizmu niemalże w całości w porównaniu do nieorganicznych (w1/2 bądź 1/3). Szczególnie dotyczy to związków alkilowych, które atakują mózg. Substancje te wydalane są bardzo wolno, dlatego też ich szybkie odkładanie może w krótkim czasie prowadzić do poważnych zaburzeń. W obecnych czasach, do określenia poziomu związków rtęci stosuje się badania krwi, ale nie wiadomo dokładnie na jakie wskaźniki biochemiczna wpływa nadmiar zanieczyszczonych artykułów żywnościowych.

Z danych statystycznych zebranych w Iraku z lat: 1956, 1960 i 1971 oraz w Gwatemali w roku 1965 wynika, iż alkilortęciowe związki zaburzają działanie ośrodkowego układu nerwowego. Najprawdopodobniej mechanizm toksycznego działania opiera się na reakcji inhibicji biosyntezy białka komórek nerwowych, ze względu na grupy SH, które mają większe powinowactwo do metali niż katalizowanych substratów. Wpływają również znacznie na przepuszczalność błon komórkowych.

Oprócz alkilortęci, niebezpieczne jest także wdychanie par tego pierwiastka w postaci metalicznej. Mają one zdolność do natychmiastowego ataku na mózg oraz gromadzą się w organizmie płodu. Na pozór nowo narodzone dziecko nie ma objawów typowych dla zatrucia rtęcią, np. nie obserwuje się spadku masy urodzeniowej. Dopiero po paru latach następuje niedorozwój umysłowy. Najbardziej prawdopodobnymi powodem jest zdolność kumulacji rozwiniętego organizmu niewielkich doz związków rtęci oraz wiązania ich przez metalotioneinę. Ze względu na bardzo szybki obieg rtęci w przyrodzie oraz biotransformację i akumulację w organizmach żywych, a szczególnie tworzenie alkilortęci (wykazującej dużą trwałość oraz toksyczność), zwrócono szczególną uwagę wyeliminowanie albo ograniczenie stosowania związków rtęci. Takie posunięcie jest korzystne zarówno dla środowiska naturalnego, jak i poprawienia zdrowia ludności. Przemysł celulozowy wykorzystywał do tej pory związki organiczne rtęci zastępuje się organicznymi bromkami i chlorowymi pochodnymi fenoli. Podobne posunięcie w dziedzinie farmaceutyki, np. w postaci zaprzestania używania związków rtęci w kosmetykach, znacznie zmniejszyło zatrucia tym toksycznym pierwiastkiem. Najpoważniejszy problem posiadają kraje, w których głównym produktem żywnościowym są ryby oraz inne wodne (szczególnie morskie) zwierzęta. Nie bez znaczenia jest stale rosnąca produkcja preparatów białkowych, będących suplementem diety. Najczęściej są one spożywane przez sportowców, ciężko chorych w szpitalach.

Należy bezwzględnie pamiętać, że skutki dostarczenia organicznych związków rtęci są nieodwracalne.

## Związki arsenu

Arsen występuje bardzo powszechnie w przyrodzie. Jego nieduże ilości znajdują się w wodzie deszczowej, morskiej, w wodach gruntowych (powierzchniowych). W powietrzu atmosferycznym stężenie arsenu wynosi około 0,1 mg/m<sup>3</sup>, a w glebie osiąga dużo większe wartości. Wymienione wyżej wartości są pochodzenia naturalnego, są związane z długością oraz szerokością geograficzną. Organizmy roślinne bardzo słabo absorbują związki arsenu. Substancje te powszechnie występują w artykułach spożywczych. Szczególnie wysokie stężenie arsenu występuje w organizmach żyjących w wodach morskich. Przykładowe ilości tego pierwiastka przedstawiono w tabeli:

Artykuł	Zawartość
płaszczka	16 mg/kg
krewetki	27 mg/kg
homary	70 mg/kg
raczki	174 mg/kg
ślimaki	120 mg/kg

Jednak tak wysoka zawartość związków arsenu w morskich zwierzętach nie jest związana z zanieczyszczeniem. Artykuły te stanowią podstawowe źródło tego pierwiastka dla organizmu ludzkiego.

Arsen, tak jak kadm, ołów czy rtęć nie należy do mikroelementów albo makroelementów, ale do związków toksycznych dla człowieka. W latach siedemdziesiątych, gdy stosowano pestycydy, a jednym z podstawowych ich składników był arsenian ołowiu (II), środki ochrony roślin były podstawowym źródłem zanieczyszczenia. Preparaty stosowano głównie w sadownictwie. Niewłaściwe ich użycie: w zbyt dużym stężeniu czy o złej porze roku prowadziło do ostrych zatruc. W Polsce zaprzestano stosowania pestycydów zawierających związki arsenu, tak więc największe zagrożenie nam nie grozi. Niestety nie jesteśmy całkiem bezpieczni ze względu na fakt występowania tego pierwiastka w suszonych i importowanych owocach. Głównymi źródłami arsenu są:

- stymulatory wzrostu świń oraz drobiu stosowane jedynie w niektórych państwach. Działanie związków arsenu polega na zmianie składu mikroflory występującej w przewodzie pokarmowym zwierząt hodowlanych. Bardzo łatwo wchłaniają się do mięśni, wątroby. W ostatnio wymienionym organie arsen osiąga największe stężenie.
- barwniki żywnościowe. Mogą one służyć do poprawy kolorytu pasz, czy artykułów żywnościowych, zwiększając ich konkurencyjność i tym samym popyt.
- kwasy organiczne
- kwasy nieorganiczne
- wodorotlenki
- inne związki arsenu używane w przetwarzaniu żywności.

We wszystkich krajach określa się ustawowo maksymalną dopuszczalną zawartość arsenu w artykułach spożywczych oraz substancjach dodawanych do nich. Według Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO w ciągu dnia do dorosłego organizmu człowieka nie można dostarczyć więcej niż 0,05 mg na 1 kg masy ciała. Ilość ta odnosi się, oprócz zawartości w środkach spożywczych, do gromadzenia się związków arsenu w ustroju. Została także określona maksymalna zawartość arsenu w niektórych artykułach spożywczych. Związki arsenu, w których pierwiastek ten jest trójwartościowy powodują spowolnienie wielu procesów biochemicznych katalizowanych przez enzymy (spowalniają je blokując miejsca katalityczne). Dochodzi do upośledzenia procesów takich jak: dekarboksylacja aminokwasów, wielokierunkowych przemian kwasu pirogronowego, który odgrywa kluczową rolę w łańcuchu oddechowym. Według niektórych lekarzy substancje arsenowe przyczyniają się do powstawania raka (najczęściej wątroby, płuc, skóry), szczególnie u osób tzw. zagrożonych. Unieszkodliwianie arsenu następuje w wątrobie, dlatego przyczynia się on do znacznego zaburzenia w funkcjonowaniu tego narządu, również poprzez przyspieszanie sekrecji selenu z wątroby. Działa on w stosunku do tego pierwiastka (selen przeciwdziała uszkodzeniu wątroby) antagonistycznie. Związki arsenu zostają wydalone z moczem (największa ilość) bądź z kałem. Niestety jego przemiana jest bardzo wolna. Arsen absorbowany jest przez wątrobę (kompleksy z proteinami) oraz kości.

## Związki cynku

Cynk jest pierwiastkiem powszechnie występującym. Jego stężenie w wodzie pitnej waha się w okolicach 0,1 mg/l, podczas gdy maksymalnie ustalony poziom wynosi 5 mg/l. Wyjątkiem jest tutaj woda czerpana w Stalowej Woli, która przekracza dopuszczalne ilości, nawet do wartości 14,17 mg/l (stwierdzono zwiększenie zawartości w 13% przypadków). Zawartość związków cynku w glebie zależy ściśle od jej pH, w małych zakwaszonych waha się w granicach 25 - 75 mg/kg, przy niższych wartościach pH stężenie jest większe. Rośliny łatwo przyswajają substancje te z gleby.

Zasadniczym źródłem cynku są artykuły żywnościowe. Cynk należy do mikroelementów, a więc do pierwiastków śladowych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu (rozwoju, wzrostu) człowieka, zwierząt, roślin. Zbyt duże dostarczenie go pokarmem jest toksyczne. Podstawowym źródłem zanieczyszczeń związkami cynku jest rozwój przemysłu oraz techniki. Hutnictwo emituje do atmosfery lotne tlenki, obok produktów spalania węgla czy substancji w stanie stałym. Następnie związki cynku przenikają do gleby, potem przedostają się do organizmów roślinnych. Cynk może zostać wchłonięty poprzez organizm człowieka za pośrednictwem napojów przechowywanych w cynkowanych albo cynkowych naczyniach. Pierwiastek ten, wykazujący dużą rozpuszczalność w kwasach, przenika do artykułów żywnościowych. Także środki ochrony roślin w swoim składzie zawierają substancje cynkowe, które gromadząc się w roślinach zjadanych przez człowieka powodują stany chorobowe. Według ogólnopolskich przepisów w stałych produktach poziom cynku nie może przekroczyć 50 mg/kg, a w płynnych - 5 mg/kg. Warzywa i ziemniaki zawierają przeciętnie 3,76 mg na jeden kilogram masy świeżej w zakresie 1,04-12,0 mg/kg). Rekordzistą, pod względem stężenia cynku, jest szpinak, w którym średnia zawartość tego pierwiastka wynosi 9,5 mg/kg. Jeśli weźmie się pod uwagę owoce i warzywa rosnące na obszarach zurbanizowanych, można zaobserwować wzrost poziomu cynku. W przypadku warzyw wartość ta waha się w granicach 1,54-45,42 (średnio 3,15 mg/kg), a owoców - 0,69-15,0 (średnio 3,48 mg/kg).

Zasadniczo poziom związków cynku oraz miedzi, jak wskazują dane zebrane przez Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny, w zmodyfikowanych produktach mlecznych, mięsnych, warzywach, owocach, napojach bezalkoholowych, winach, wyrobach cukierniczych jest poniżej ustalonej normy, a więc bezpieczny dla organizmu. Najwięcej jest jego w zwierzętach morskich i wynosi odpowiednio: w kalmarach - 18,0 mg/kg, w krewetkach - 7,5 mg/kg, w tuszach - 12,26 mg/kg, ryby atlantyckie, również w postaci konserw - 2,35-8,96 mg/kg (zawartość cynku jest dużo, bo aż 2 - 7 razy większa aniżeli miedzi).

Pomimo dość wysokiej zawartości tego pierwiastka w produktach pochodzenia morskiego, w Polsce nie zaobserwowano przekroczenia ustalonej wartości granicznej. Zalecane spożycie dobowe związków cynku dla dorosłych, zarówno kobiet jak i mężczyzn waha się w granicach 15 - 22 mg/dzień.

Zazwyczaj jeśli głównym produktem zawierającym cynk jest pieczywo ten mikroelement nie jest dostarczany w zaspokajającej ilości. Podobnie jak dla warzyw, z uwagi na to, że z artykułów tych cynk jest mniej absorbowany, a główną przyczyną jest powstawanie fitynianu cynku, powstającego w obecności fitynianów, nierozpuszczalnego w układzie pokarmowym. Oprócz fitynianów, także białka sojowe znacznie ograniczają utworzenie kompleksu typu cynk - białko, przyczyniając się do mniejszej absorpcji cynku przez organizm. Według danych statystycznych, wchłanianie tego pierwiastka następuje jedynie w 10, według innych źródeł 20%. Określa się, że praktyczne dostarczanie organizmowi związków cynku waha się w granicach 14-20 mg/dzień. Ludzie młodzi, mieszkający w domach studenckich czy internatach, nie mają zbyt urozmaiconej diety, dlatego najważniejszym źródłem cynku jest dla tej grupy pieczywo, stanowi ono około 40% dziennego zapotrzebowania. Mięso pokrywa dobowe racje tego pierwiastka jedynie w 20%. Według danych statystycznych 60% młodych dostarcza zbyt małe ilości związków cynku, natomiast 10% - nadmierne. Poziom dostarczanego mikroelementu zależy do rejonu świata, ponieważ zasadniczą rolę odgrywają przyzwyczajenia żywieniowe, np. w Stanach Zjednoczonych codzienne racje dochodzą albo przekraczają 20 mg, w Szkocji jest pokrywane jedynie 30 - 50% dobowego zapotrzebowania rekomendowanego przez dietetyków. Niewystarczające spożycie cynku do 25% jest obserwowane także u dzieci od roku do 10 lat, ale największe u młodszych. W przypadku dzieci mieszkających w USA zanotowano szczególnie duże niedobory tego pierwiastka ze względu na spożywanie zbyt modyfikowanej żywności. Wynikiem niedostatecznego dziennego

zapotrzebowania na cynk (a także magnez) jest słaba struktura włosów. Pożywienie, które pobierają noworodki wraz z mlekiem matki również nie dostarcza wystarczającej ilości tego mikroelementu. Należy zaznaczyć, iż niedobory stanowią zagrożenie zwłaszcza dla organizmu młodego, który szybko wzrasta i rozwija się. Jak już wspomniano cynk pełni bardzo ważną rolę w katalizie, wchodząc w skład takich enzymów jak: dehydratazy węglanowej, karboksypeptydaz, oksydoreduktaz, fosfatazy zasadowej. Często tworzy z enzymami odwracalne kompleksy (najczęściej odpowiadają one za przemiany biochemiczne aminokwasów) i w ten sposób aktywuje ich funkcjonowanie. Długotrwałe, niedostateczne dostarczanie cynku w artykułach żywnościowych powoduje częściowe unieczynnienie enzymów trawiennych, zahamowanie biosyntezy kwasów nukleinowych i protein. Badania przeprowadzone na szczurach wykazały znaczne zmniejszenie DNA oraz RNA w komórkach wątrobowych przy niedoborach tego mikroelementu. Białko dostarczone do organizmu ulega wówczas wykorzystaniu w mało efektywny sposób (zmniejszenie biosyntezy kwasów nukleinowych). Niedobór cynku w żywieniu ciężarnych szczurów powoduje liczne zmiany płodu o charakterze teratogennym. Noworodek ma zdeformowany układ kostny oraz tkanki miękkie. Szczególnie niebezpieczny jest deficyt tego pierwiastka u wcześniaków oraz dzieci o niskiej masie urodzeniowej. Ponadto niedobór powoduje niedokrwistość, inhibicję wchłaniania żelaza z pożywienia, niedorozwój płciowy oraz karłowatość. Najbardziej miarodajnym materiałem do badania zawartości cynku w organizmie są włosy (zawierają metalotioneinę, która kompleksuje ten pierwiastek). Duża ilość tego mikroelementu znajduje się również w kościach.

Akumulacja cynku w wątrobie jest największa, jak wskazują badania, w okresie płodowym oraz wczesno niemowlęcym, u których zaobserwowano 2 do 3 krotnie wyższe stężenie w porównaniu z osobami dorosłymi. Jak wynika z podanych wcześniej faktów związku cynku bardzo łatwo pokonują barierę krew - łożysko. Detoksykacja organizmu, któremu dostarczono nadmiar mikroelementu następuje powoli, jest on usuwany w postaci moczu, ale największa jego zawartość stanowi treść kału. Sam cynk hamuje sekrecję oraz przemianę materii samego siebie (autoinhibicja). Stwierdzono, że ten mikroelement wpływa na poziom takich metali jak: miedzi, żelaza, ołowiu, wapnia, kadmu. W przypadku tego ostatniego podanie cynku wywołuje odtrucie kadmem. Spożycie większej ilości cynku następuje mniejsza absorpcja ołowiu. Według niektórych źródeł cynk wpływa obojętnie na powstawanie nowotworów (badania bakterii oraz ssaków). Inne głoszą, że na to jakie wywołuje efekty ma wpływ sposób podania. Komórki rakowe zwierzęce odkładają cynk, a ten przyczynia się do wzrostu nowotworu. Niektórzy mają odmienne zdanie, że jednak hamuje mutacje rakowe. Tak więc nie ma jednoznacznej tezy czy jest mutagenny, czy nie. Zaleca się, na wszelki wypadek uważać na nie przekraczanie dopuszczalnych dawek tego pierwiastka.

## Związki miedzi

W przyrodzie występuje w postaci związanej, w skałach, kopalinach. Stosowana jest głównie w przemyśle oraz rolnictwie (pestycydy). Podstawowym źródłem zanieczyszczenia miedzą są huty oraz kopalnie. Oprócz odpadów poprodukcyjnych, spory wpływ mają ścieki komunalne. Z tych właśnie źródeł przedostają się do wody oraz gleb. Dlatego na obszarach zurbanizowanych poziom miedzi w glebach jest wysoki. Z gleby pierwiastek ten za pośrednictwem roślin przedostaje się do artykułów żywnościowych. Organizmy zwierzęce również gromadzą miedź, co związane jest z domieszką siarczanu (VI) miedzi (II) do pasz, a także używania miedzianych naczyń.

Według polskich przepisów maksymalne stężenie kationów miedzi w wodzie pitnej nie może przekroczyć wartości 0,5 mg/l, w USA poziom ten jest dwukrotnie wyższy. Nie zawsze ilość miedzi w obszarach hutniczych jest przekroczona, bo np. może zawierać 0,033 mg/l, a więc odpowiada normom. Ogólnie rzecz biorąc wodę przeznaczoną do picia charakteryzuje stężenie miedzi w zakresie od paru mikrogramów do wartości 2 mg/l.

Najważniejsze źródła miedzi znajdujące się w artykułach żywnościowych zebrano w tabeli:

Artykuł spożywczy	Zawartość miedzi
wątroba drobiowa	54,17 - 64,17 mg/kg
pieczarki	51,52 - 54,55 mg/kg
kalmary	3,80- 13,46 mg/kg (średnio: 6,95 mg/kg)
tuszki	0,65 - 1,75 mg/kg (średnio: 1,24 mg/kg)
krewetki	3,80 mg/kg
ryby atlantyckie	0,25 - 1,14 mg/kg
mięso	0,12 - 2,26 mg/kg
pieczywa	0,59 - 3,07 mg/kg
warzywa	0,10 - 1,28 mg/kg (średni: 0,59 mg/kg)
owoce	0,25 - 1,42 mg/kg (średnio: 0,63 mg/kg)

Tak więc najlepszym źródłem związków miedzi są wątróbki drobiowe oraz mięso morskich zwierząt. Rybie mięso w postaci konserw posiada dwukrotnie więcej tego pierwiastka. Według polskich przepisów maksymalna zawartość tego mikroelementu nie może przekroczyć wartości 30 mg na jeden kilogram jadalnych części. W rejonach hutniczych lub przemysłowych, w których wykorzystuje się związki miedzi wzrasta znacznie zawartość tego pierwiastka dla warzyw i owoców, odpowiednio do 0,42 - 6,63 mg/kg (średnio: 1,44 mg/kg) oraz 0,38-5,83 mg/kg (średnio: 1,35 mg/kg).

W przypadku ludzi młodych, żywionych publicznie, np. w internatach, akademikach, w zdecydowanej większości (bo w 95%) dostarczane artykuły nie pokrywały zapotrzebowania dziennego. Podobnie dla populacji społeczno-dochodowych obserwowano niedobór, 0,89 - 1,41 mg na dobę dla jednej osoby. Dane statystyczne zebrane w Stanach Zjednoczonych wskazują na bardzo niskie spożycie miedzi, 0,5 mg/dzień, przez kobiety oraz dziewczęta, a młodzież akademicka dostarcza 3,37 mg/dzień, wojskowi - 1,7 mg/dzień. Mieszkańcy Wielkiej Brytanii również jedzą artykuły żywnościowe niepełnowartościowe pod względem ilości miedzi (średnio: 1,8 mg/dzień). Dzieci spożywają produkty z bardzo różną zawartością tego pierwiastka. Największy deficyt zaobserwowano u trzy- do sześciolatków.

Miedź wchodzi w skład tzw. mikroelementów, a więc stanowi niezbędny pierwiastek do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Wchodzi on w skład większości tkanek ludzkich oraz zwierzęcych. Występuje ona we krwi jako stabilny komponent, w plazmie można spotkać ją w postaci związanej w 90% z ceruloplazminą (metaloproteiną). Na podstawie badań jej zawartości we krwi można przypuszczać o występujących schorzeniach organizmu. Główną funkcją miedzi u ssaków jest czynny udział w reakcjach biochemicznego utleniania oraz redukcji. Posiada ona także zasadniczy wpływ na transport oraz metabolizm żelaza. Wchodzi w skład wielu enzymów, wśród których można wymienić: mitochondrialną oksydazę cytochromową, dysmutazę nadtlenną występującą w czerwonych krwinkach (erytrocytach), syntetazę kwasu  $\alpha$ -aminolewulinowego. Ilość dostarczanych związków miedzi wynika z wielu czynników wpływających na artykuły żywnościowe takie jak: warunki glebowe (wartość pH, stopień zanieczyszczenia, obecności innych pierwiastków), sposobu uprawy roślin (głównie ilości użytych pestycydów), stężenia kationów miedzi w wodzie. Dorosły człowiek powinien spożyć w ciągu doby 2 mg, dziecko około 0,05 mg na każdy kilogram masy ciała.

Gdy dostarcza się codziennie jeden z grupy produktów: wątrobę, artykuły pochodzenia morskiego, ziemniaki, produkty zbożowe pokrywa się około 65% zapotrzebowania.

Na efektywność wchłaniania z układu pokarmowego (wynosząca 25-60%) wpływa wiek, dieta, stan fizjologiczny, rodzaj związku chemicznego zawierającego miedź. Absorpcję hamują jony cynku, ołowiu, aniony askorbinowe. Kationy miedzi zostają schelatowane przez białka surowicy krwi (albuminy). Potem rozprowadzane są i gromadzone głównie w wątrobie, w szpiku kostnym oraz innych organach w postaci kuproprotein. Poziom związków miedzi u dorosłych mieści się w zakresie 70 -100 mg, największa część przypada na mózg, wątrobę, serce oraz nerki. Dzieci po urodzeniu mają 6 - 10 razy więcej tego mikroelementu w porównaniu z dorosłymi. Po kilku miesiącach zawartość ta ulega obniżeniu. Związki miedzi wydalone są przede wszystkim z kałem, z moczem jedynie w 0,5 - 3,0%. Niedobór substancji bogatych w miedź ma poważne konsekwencje zdrowotne, powodując: anemię, zaburzenia układu kostnego, leukopenię, wydalenie wapnia, zahamowania psychomotoryczne, zaburzenia wchłaniania oraz nietolerancji pokarmowych. Przedawkowanie, tego niezbędnego mikroelementu, prowadzi do ostrych zatruc. Tak więc i nadmiar i niedobór jest szkodliwy dla organizmów. Jak wynika z doświadczeń prowadzonych na szczurach oraz myszach związki miedzi nie wpływają toksycznie na rozwój płodowy. Nie zaobserwowano skłonności rakotwórczych ani mutagennych. Gromadzenie miedzi nie wywołuje działania toksycznego na organizm, oprócz ludzi chorych na zespół Wilsona.



## Związki cyny

Bardzo małe ilości związków cyny znajdują się w glebach oraz artykułach spożywczych. Bogatsze źródło cyny stanowi wątroba zwierzęca. Organizm ludzki zawiera 0,2 - 1,2 mg cyny określonej na jeden kilogram masy ciała.

Organiczne związki cyny stosowane są w procesach:

- Transestryfikacji
- Polimeryzacji
- Kondensacji olefin
- Stabilizujących strukturę tworzyw sztucznych

Duże ilości cyny zawierają puszki (oraz inne opakowania) metalowe. Pierwiastek ten przechodzi do artykułów spożywczych z puszek, które skorodowały. Szczególnie dotyczy to zbyt długiego przechowywania. Pozostawienie zwłaszcza soków owocowych oraz warzywnych, dżemów na dużym dostępie do tlenu prowadzi do znacznego przyspieszenia procesu. Mięso, ryby czy warzywa przechowywane w metalowych opakowaniach w dużo mniejszym stopniu ulegają absorpcji cyny. Przepisy określają maksymalny poziom związków cyny w opakowania metalowych w granicach 200 mg/kg, natomiast w szklanych wartość ta nie może przekraczać 50 mg/kg artykułu żywnościowego. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) podała w Kodeksie Żywnościowym jeszcze wyższą możliwą zawartość cyny. W celu zapobiegania wnikaniu cyny z puszek do produktów spożywczych, stosuje się najnowocześniejszą technologię do produkcji opakowań. Puszki wykonuje się z elektrolitycznie cynowanej blachy (cieńsza aniżeli w metodzie ogniowej), równomiernie nałożonej oraz szczelnej. Blachę, z której produkuje się opakowania artykułów spożywczych, pokrywa się lakierem, co powoduje przeciwdziałanie korozji, a także pochłanianiu cyny (oraz ołowiu) przez produkty żywnościowe. Kontrola konserw rybnych, drobiowych, mięsnych, mięsno - warzywnych, jajecznych, owocowo-warzywnych po roku od daty produkcji wykazała, że jedynie nieliczne z nich (kompoty) poziom stężenia cyny był wyższy niż 50 mg/kg.

Pierwiastek ten jest absorbowany przez organizm w niezbyt dużym stopniu. Cyna jest usuwana z ustroju w największym stopniu z kałem. Nie wiadomo jak cyna wpływa na organizm, np. czy jest rakotwórcza, czy wręcz przeciwnie, jakie blokuje enzymy itp. Przeprowadzając badania na gryzoniach zaobserwowano, że cyna jest konieczna do funkcjonowania ustroju.

## Związki selenu

Naturalnie występuje on w postaci minerałów, głównie złożom siarkowym. W przemyśle do otrzymywania tego pierwiastka używa się rud ołowionych oraz miedziowych. Wiele gałęzi przemysłu opiera się na związkach selenu, należą do nich:

- Kserografia
- Produkcja aparatury elektronicznej (przrzędy pomiarowe, urządzenia fotoelektryczne)
- Przemysł spożywczy (tłuszczowy)
- Farmaceutyka
- Barwiarstwo
- Produkcja tworzyw sztucznych
- Przemysł pestycydów

Największą ilość lotnych związków selenu do powietrza atmosferycznego emituje przemysł, zwłaszcza związany ze spalaniem węgla kamiennego oraz wyrobem miedzi. Pierwiastek ten, w postaci jonowej, znajduje się w wodzie deszczowej czy śniegu. Stężenie selenu w wodach gruntowych ściśle związane jest z wartością pH. Ze zmianą pH = 7,8 do 8,2 jest związana reakcja utleniania selenianów (IV) do selenianów (VI). Te drugie sole są znacznie łatwiej rozpuszczalne w wodzie i w związku z tym lepiej przyswajalne. Zawartość selenu w rzekach oraz morzach jest znacznie wyższa niż w wodzie oceanicznej, w której stężenie wynosi 0,0001 mg/l. Należy jednak podkreślić fakt, iż pomimo różnic w poziomie tego pierwiastka w różnych rodzajach wód, ryby morskie oraz słodkowodne zawierają taką samą jego ilość. Mięso i inne części jadalne wodnych zwierząt stanowią podstawowe źródło selenu. Jak już wspomniano stężenie dostępnych związków selenu zależy od pH, a wahania ich zawartości są dość znaczne, bo w granicach 0,1 mg/kg do 1200 mg/kg. Najłatwiej substancje te przyswajane są w glebach zasadowych przez organizmy roślinne.

Poziom selenu w artykułach spożywczych jest bardzo zróżnicowany, bo jak wcześniej wspomniano, zależy od warunków hodowli (uprzemysłowienie, rodzaj gleby). W trakcie modyfikacji niektórych artykułów żywnościowych, takich jak gotowanie czy pieczenie zmniejsza się zawartość selenu. W podwyższonej temperaturze nietrwałe związki selenu ulegają rozkładowi z wydzieleniem odpowiednich tlenków. Przykładem może być proces suszenia zbóż w temperaturze 100°C, w którym po 12 godzinach następuje 7 - 23% ubytek, gotowanie szparagów (0,98 mg/kg Se) czy grzybów (1,49 mg/kg Se) powoduje zmniejszenie zawartości o 29 - 44%. Produkty pochodzenia zbożowego, mięsa (rybie, wieprzowe, wołowe), makarony oraz ryż po obróbce mają taki sam poziom selenu. Ilość związków selenowych przyjmuje różnorakie wartości dla różnych warzyw (przeliczając na masę suchą), i tak: w ziemniakach wynosi 0,36 - 1,03 mg, rabarbarze - 0,35 mg, pomidorach - 3,28 mg. W produktach pochodzenia zwierzęcego również są niejednolite i sięgają wartości: 0,25-0,80 mg/kg.

Jest pewne, że selen pełni bardzo ważną funkcję w organizmach zwierząt, stanowi mikroelement. Podobnie jak w przypadku niedoboru, nadmiar też szkodzi. Chociaż nie wiele wiadomo o tym, czy selen jest niezbędny, czy nie, ustalono że utrzymanie ustroju w należytej formie wymaga dostarczenia 0,2 mg/m<sup>3</sup> lotnych związków selenu albo 0,01 mg/l w postaci ciekłej. Najobfitszym źródłem substancji zawierających selen są produkty spożywcze. Także w artykułach tytoniowych można spotkać ten pierwiastek (bibułka papierosowa, tytoń). Absorpcja, szybkość przemian biochemicznych oraz wydalanie związków selenu jest uzależnione od typu dostarczonego związku, stężenia Se, występowania innych jonów. Usuwanie tego pierwiastka z organizmu odbywa się dwiema drogami: przez układ wydalniczy w postaci moczu albo kału oraz oddechowy (jako lotne związki, z powietrzem). Obserwując produkty przemiany materii u gryzoni (mocz zawiera jon trójmetylowy), można wnioskować, że detoksykacja organizmu polega na wytworzeniu kompleksu metylowego. Selen, dostarczony w nadmiarze do ustroju, powoduje inhibicję wielu enzymów, szczególnie takich, które posiadają grupy sulfhydrylowe. Selen należy do mikroelementów, które współdziałają z witaminami (witamina E). Najprawdopodobniej substancja ta ma zasadnicze znaczenie w utrzymaniu homeostazy błon lizosomalnych. Chroni tkanki oraz błony komórkowe przed peroksydacją (mającą duże znaczenie w procesie starzenia się). Selen, podobnie jak inne tlenowce bardzo łatwo reaguje z metalami ciężkimi, dlatego poziom tego pierwiastka w organizmie wpływać będzie na dostępność metali (np. rtęci, kadmu). Nie zostało udowodnione, jaki wpływ na niektóre schorzenia ma obecność selenu. Wielu naukowców przypisuje mu dobroczynny wpływ na układ sercowo-naczyniowy, a także przy zaburzeniach ciśnienia krwi, ze względu na udział jego w metabolizmie oraz

żywieniu. Inna hipoteza podaje, że selen wpływa na ochronę organizmu przed komórkami nowotworowymi. Zbyt duża zawartość tego mikroelementu prowadzi do próchnicy zębów. Z doświadczeń przeprowadzonych na szczurach, polegających na zbadaniu toksyczności selenianów (IV) i (VI) oraz telurownianów (VI), jednoznacznie wynika, że najniebezpieczniejszy jest selenian (IV), ponieważ przenika wraz z krwią do rozwijającego się płodu. Seleniany wpływają na zwiększenie stężenia cholesterolu oraz lipidów we krwi (surowica). Bardzo złym skutkiem ich obecności jest wzrost zachorowalności na nowotwory. Wytworzenie produktów odzwierzęcych wymaga szczególnej kontroli poziomu selenu w pożywieniu, bowiem deficyt tego pierwiastka - mniej niż 0,04 mg wywołuje schorzenia związane ze zbyt małą ilością, a przekroczenie wartości 4,0 mg/kg, organizm reaguje jako skutki przedawkowania. Określono, więc, optymalną dzienną dawkę jako - 1 mg/kg paszy. Przy karmieniu bydła ważna jest orientacyjna znajomość zawartości selenu w mieszankach dla zwierząt oraz dla poszczególnych zbóż. Średni poziom tego pierwiastka w jęczmieniu to około 0,5 mg/kg, w mączce sojowej oraz kukurydzy - 1,0 mg/kg, a w mączce rybnej mieści się zwykle w przedziale 1,0 - 5,0 mg/kg. U pewnych gatunków ryb wzrost stężenia selenu jest równocześnie związany z podwyższeniem poziomu rtęci, co jest spowodowane tworzeniem kompleksów z metalotioneiną.

## Związki manganu

Mangan występuje w przyrodzie w stanie związanym, głównie w postaci rud. Zanieczyszczenia związane są z eksploatacją złóż oraz produkcją manganu na potrzeby przemysłu stalowego. W trakcie procesu produkcyjnego następuje znaczna emisja pyłów. Zawartość związków lotnych manganu wynosi wówczas około paruset g/m<sup>3</sup>. Ponadto, w niektórych państwach substancje zawierające mangan stosuje się jako dodatki do paliwa czy jako katalizatory w odpowiednich reakcjach. Tlenek manganu (IV), MnO<sub>2</sub>, jako silny utleniacz, powoduje przemianę tlenku siarki (IV) do tlenku siarki (VI), a ten ostatni ma zdolność do łatwego uwodnienia, w wyniku, czego tworzy się mocny kwas siarkowy (VI). Związki manganu są jednym ze składników środków ochrony roślin. Z wielu znanych (i stosowanych pochodnych kwasu tiokarbaminowego), stosuje się przeważnie na terytorium polskim maneb oraz mankozeb. Okazało się, że kation manganu dwudodatni jest zdecydowanie bardziej toksyczny od tego w którym pierwiastek ten występuje na +3 stopniu utlenienia. Najbardziej bezpieczne, dla organizmów żywych są aniony zawierające Mn (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Mangan należy do mikroelementów, a więc substancji absolutnie koniecznych do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Deficyt tego pierwiastka powoduje zaburzenia wzrostu oraz rozwoju układu kostnego. Przedawkowanie tego mikroelementu i jego skutki nie są jeszcze poznane. Niemniej jednak określono dzienne zapotrzebowanie mieszczące się w granicach 8 - 9 mg. Mangan występuje w największych ilościach w herbacie (250 ml zawiera 1,3 mg Mn). Na kolejnych pozycjach plasują się: ziarna zbóż, liściaste warzywa oraz truskawki.

## Związki chromu

Metal ten można znaleźć w przyrodzie wyłącznie w postaci związków chemicznych, w rudach, skałach, wodzie czy glebie. Związki chromu są podstawowym surowcem w przemyśle stalowym, barwników, garbarstwie. Najpowszechniejszym źródłem skażenia środowiska jest produkcja różnego rodzaju odpadów w w/w przemysłach oraz w procesie spalania węgla. Związki chromu gromadzą się w roślinach w ilości około 20-50 µg/kg. Zwierzęta w dużo szybszym tempie oraz ilości wchłaniają ten pierwiastek, osiągając stężenie wynoszące 150 µg/kg. Artykuły żywnościowe eksportowane z Egiptu charakteryzują się największym poziomem chromu. Substancja ta ma zdolność przenikania przez barierę krwi - łożysko wyłącznie w postaci związku metaloorganicznego (w którym występuje na +3 stopniu utlenienia). Odkłada się w ciele płodu, po urodzeniu osiąga graniczną wartość, a z wiekiem stopniowo, choć szybko, maleje do poziomu cechującego dorosłego człowieka. Chrom trójwartościowy zchelatowany ze związkiem organicznym znajduje się obficie w drożdżach. Jak do tej pory nie udało się określić struktury tej substancji. Pierwiastek ten gromadzi się głównie w płucach oraz włosach. Prowadząc doświadczenia na gryzoniach, polegające na utrzymywaniu niskiego poziomu chromu w ich organizmie, można zauważyć, iż nastąpił gwałtowny wzrost stężenia glukozy we krwi, a także cukromocz, inhibicja wzrostowa. Na tej podstawie wywnioskowano, że organizm ludzki (i małp) będzie podobnie reagował na deficyt chromu. Ze względu na nikłą wchłanianość tego pierwiastka (w postaci Cr<sup>3+</sup>) z przewodu pokarmowego (0,5%), niewiele można wnioskować o konsekwencjach jego przedawkowania. Największą toksyczność wykazują związki chemiczne, w których chrom jest sześciowartościowy. Dotychczas nie wyznaczono dopuszczalnej ilości chromu, która może być dostarczona do organizmu bez żadnych konsekwencji.

## Związki niklu

Nikiel występuje w przyrodzie w stanie związanym, w postaci rud. Emisja szkodliwych związków niklu wiąże się ze spalaniem węgla kamiennego, licznym zastosowaniem tego metalu w różnych gałęziach przemysłu. Według danych statystycznych w latach 1960 - 1964 znacznie podniósł się poziom emisji lotnych związków niklu (8 razy!), co spowodowało wzrost zawartości w powietrzu do około  $0,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Artykuły pochodzenia roślinnego zawierają stosunkowo duży poziom związków niklu. Wyjątkiem, wśród produktów odzwierzęcych, jest wątroba, w której ilość tego pierwiastka wynosi  $0,5 \text{ mg}/\text{kg}$ . Wartość ta jest charakterystyczna dla owoców ( $0,5 - 0,9 \text{ mg}/\text{kg}$ ), natomiast warzywa są dużo bardziej obfite w nikiel, bo jego stężenie mieści się w przedziale  $2,0 - 4,0 \text{ mg}/\text{kg}$ . Rekordzistą w tej dziedzinie jest ziarno kakaowe.

Najbardziej toksycznym dla człowieka związkiem niklu okazał się karbonylek niklu, z uwagi na własności kancerogenne. Takie działanie wykazuje także dym tytoniowy, trujący nie tylko palącego, ale również tzw. biernego palacza. Nie wiadomo jak wpływa pył niklowy na ludzki organizm. Dane przedstawiają sprzeczne poglądy. Najbardziej znanym zastosowaniem tego pierwiastka jest użycie go w przemyśle spożywczym (jako koloidalny metal bądź mrówczan niklu) do utwardzania płynnych tłuszczów (olejów). Prawodawstwo polskie postanowiło uregulować zawartość niklu w margarynach wydając postanowienie o maksymalnej zawartości tego metalu w produkcie finalnym jako nie przekraczające wartości  $0,2 \text{ mg}/\text{kg}$ . Wpływ niklu na organizm człowieka nie jest zbyt dobrze poznany. Na podstawie badań przeprowadzonych na kurach oraz gryzoniach można wnioskować o konieczności jego w prawidłowym funkcjonowaniu ustroju. Wcześniej opierano się jedynie na przewidywanych własnościach ustalonych na podstawie właściwości pierwiastków sąsiadujących najbliżej w układzie okresowym. Testy na zwierzętach (myszy) pozwoliły zauważyć, iż nadmiar ( $5 \text{ mg}/\text{kg Ni}$  w paszy) wpływa na poziom innych mikroelementów: zwiększenie stężenia manganu w nerkach, cynku oraz manganu w wątrobie, a także wzrost ilości niklu w nerkach.

## Związki jodu

Jod występuje zarówno w stanie wolnym, jak i związanym (jodki, jodany, związki organiczne). Wolny jod zawarty w glebie powstaje w wyniku rozkładu skał. Najwięcej tego pierwiastka występuje w wodach morskich (oceany, morza). W glebie znajduje się dużo więcej jodu niż w skałach. Można mówić o obiegu jodu geochemicznym. Pierwiastek ten występuje także w wodzie deszczowej w zakresie 0,25 g/l. Rośliny spożywane przez człowieka zawierają różne ilości jodu określone w przedziale 5,0 - 10,0 mg/kg. Do najwartościowszych należą: ziemniaki, kapusta, groch, marchew, kukurydza, szparagi. Podczas, gdy zielone glony posiadają taki sam poziom tego pierwiastka, to inne rodzaje glonów: brunatne (Phaeophyta) oraz czerwone (Rhodophyta) zawierają aż 200,0 - 8800 mg/kg. Wartość tą należy porównać ze średnim stężeniem jodu w organizmach morskich, sięgającym do 50 mg/kg.

Jod należy do pierwiastków niezbędnych w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu ludzkiego. Jest dostarczany wraz z pożywieniem, ale także wdychany z powietrza (morskiego, bo ono zawiera najwięcej tej substancji). Deficyt w artykułach żywnościowych jodu powoduje niedoczynność tarczycy, a to z kolei do takich objawów klinicznych jak powiększenie i rozrastanie się wola. U dzieci niedobór objawia się kretynizmem. Nadmiar jodu także jest szkodliwy. Jod wchodzi w skład wielu enzymów, ale najważniejszymi z nich są tyrozyna oraz trójjodotyronina. Ogromną nadwyżkę tego pierwiastka dostarczono ludziom wraz z mlecznymi przetworami, ponieważ jako środków dezynfekcyjnych używano związki jodu (przekroczenie od 5 - 15 razy dopuszczalnej normy). Jodki, czyli aniony znajdujące się w płynach ustrojowych łatwo przenikają do rozwijającego się płodu.

## Związki fluoru

Fluor nie jest pierwiastkiem występującym zbyt często w naturze, jego zawartość w skorupie ziemskiej, na tle innych pierwiastków wynosi ok. 0,032%. Wolny, gazowy fluor wydziela się w czasie erupcji wulkanów. W wyniku działalności człowieka takiej jak: produkcja aluminium, szkła, nawozów fosforowych, emalii, stali, cementu do środowiska przedostają się głównie HF oraz  $\text{SiF}_4$ . Podwyższone stężenie tego pierwiastka występuje na terenach wysoko zurbanizowanych w powietrzu, wodzie, glebach, a z nią w roślinności. Ustalono, że poziom fluoru w atmosferze nie może przekraczać wartości 0,03 mg/m<sup>3</sup>. Na terenach przemysłowych, np. w pobliżu hut czy zakładów nawozów fosforanowych, zawartość sięga 2,7 - 9,0 mg/m<sup>3</sup>. Stężenie fluoru w wodzie pitnej (wodociągowej) waha się w granicach 0,05 - 2 mg/l, czasem ma wyższą wartość, np. w Malborku do 3,2 mg/l, ale standardowo nie dobiega 1 mg/l. Największą zawartość w Polsce ma woda mineralna w Łądku oraz Cieplicach - 1-12 mg/l. Nie wszystkie państwa mają podobne stężenie fluoru, bo np. szwedzka woda ma poziom tego pierwiastka rzędu 5 mg/l. Spośród wód największą zawartość fluoru mają wody gruntowe, sięgającą 2 - 7 mg/l, następnie morskie - 1,4 mg/l, a powierzchniowe jedynie 0,01-0,2 mg/m<sup>3</sup>. Stężenie tego pierwiastka w glebach waha się w dość obszernym zakresie 20 - 500 mg/kg zależnie do głębokości, przy czym dalej od powierzchni, tym wartość większa. Rośliny słabo asymilują związki fluoru, głównie w postaci fluorków (rozpuszczalnych w wodzie). Pierwiastek ten gromadzi się w największej ilości w liściach. W przypadku roślinożernych zwierząt poziom pobieranego z pożywieniem fluoru jest znaczny. Specjalnie przygotowane mieszanki paszowe, posiadające fosforany, w swoim składzie posiadają 0,35%. Szczególnie dużo tej substancji zawierają mączki krylowe, stosowane jako pasza. Nadmiar fluoru akumuluje się w kościach, z których wytwarza się mączkę kostną, znów trafiającą do zwierząt hodowlanych.

Człowiek przyswaja fluor, w różnej postaci, z wody oraz artykułów spożywczych roślinnego pochodzenia. Przystawalność tego pierwiastka jest związana z rodzajem związku fluoru, jego rozpuszczalności w wodzie czy innych płynach ustrojowych. Najłatwiej absorbowany jest on z wody, bo aż w 65%, natomiast z pożywienia jedynie w 35%. Granica po między dobroczynnym wpływem związków fluoru, a jego zagrożeniem dla organizmu jest dość wąska, z tego względu niezbędna jest analiza ilościowa poziomu tego pierwiastka znajdującego się w pożywieniu i wodzie, a szczególnie na obszarach zurbanizowanych (zwianych z przemysłem jego emitującym). Dobbowe zapotrzebowanie organizmu w związki fluoru mieści się w granicach 1,0 - 1,5 mg, a już spożycie większej dozy w okolicach 2,5 mg prowadzi do upośledzenia funkcji organizmu. Pobranie 2 mg tego pierwiastka w ciągu dnia skutecznie zabezpiecza przed wystąpieniem próchnicy zębów, ale już przy wartościach większych od 3 mg obserwowane są objawy fluorozoy. W przypadku przekroczenia dawki powyżej 5 mg/1 następuje usuwanie jonów fosforanowych oraz wapniowych, co w konsekwencji wywołuje osteoporozę. Chorobę tą można, przynajmniej częściowo, powstrzymać dostarczając witaminy B oraz C, wapń, które niwelują skutki przekroczenia stężenia fluoru. Produkty zbożowe zawierają różną ilość tego pierwiastka, zależnie od jego rodzaju czy oddalenia od ośrodków przemysłowych, na poziomie do 1,58 do 6,69 mg na jeden kg masy suchej. Dla warzyw wskaźnik ten przyjmuje wartości 5,38 - 13,56 mg/kg, części występujące nad ziemią wykazują wyższą zawartość. Okazało się, że nagromadzenie fluoru zależy też od wielu rośliny, i tak w młodych ziemniakach stężenie wynosi 0,86, podczas gdy w starych (zbieranych jesienią) aż 8,95 mg/kg. Na terenach zurbanizowanych (przemysł nawozów sztucznych, huty metali, elektrociepłownie) poziom tej substancji wzrasta 2 do 3-krotnie. Biorąc pod uwagę badania ilości fosforu w warzywach zaobserwowano zależność od odległości źródła wywarzania zanieczyszczeń. W przypadku owsa, pobieranie próbek w odległościach 200 i 2500 m od fabryki spowodował zmniejszenie stężenia fluoru z 18,43 do 6,05 g/kg suchej masy. Analogiczne pomiary przeprowadzone dla kukurydzy wynosiły odpowiednio 63,50 oraz 41,19 mg/kg.

W artykułach odzwierzęcych takich jak: mięso, jaja, sery, a także orzechy, przetwory zbożowe, poziom tej substancji mieści się do 8 mg/kg. U organizmów morskich zawartość fluoru znacznie podnosi się. Największe stężenie występuje u kryła, bo osiąga wartość 2000 - 2500 mg/kg. Inne zwierzęta morskie zawierają 2 - 15 mg/kg (mięczaki, skorupiaki). W różnych częściach tych organizmów występują odmienne stężenia związków fluoru. Najbogatsze źródło stanowi szkielet, następnie rybia skóra a ubogie - mięśnie (1 - 1,8 mg/kg w przypadku ryb oraz 22 mg/kg dla kryli). Ze względu na fakt sporządzania konserw rybnych (razem z kręgosłupem) zawartość związków fluoru jest w nich wysoka i sięga zakresu 14 - 53 mg/kg. W morskich organizmach roślinnych - glonach poziom tej substancji waha się w przedziale 20 - 320 mg. Jak wynika z

analizy ilościowej rośliny lądowe zawierają niekiedy 400 mg/kg (liście herbaty), jednak przeciętna wartość dla tej rośliny wynosi 52 - 175 mg/kg. Podobnie jak herbata również kawa uzupełnia dietę w związku fluoru, dostarczając do ludzkiego organizmu 28 - 72 mg/kg (czyli filiżanka czarnego napoju stanowi 33 - 35% dobowej zalecanej ilości tego pierwiastka). Stężenie fluoru w liściach herbaty jest bardziej zróżnicowane, dlatego też jeden kubek pokrywa w 12 - 41% zapotrzebowania dziennego (200 ml to około 0,21 - 0,70 mg fluoru, 4 g herbaty).

Dotychczas nie ustalono bezpiecznej dawki spożywania fluoru dla poszczególnych grup produktów. Sytuacja ta nie dotyczy jedynie Polski, ale również innych państw. Miejmy nadzieję, że Komitet Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO ogłosi wkrótce normy dla tego pierwiastka. W Stanach Zjednoczonych określono, na przykład, zawartość fluoru w koncentratkach białkowych na nie przekraczającą 100 mg /kg. Jednorazowe przyjęcie ilości fluoru większej o 20% od zalecanej u ludzi powoduje usunięcie go w postaci moczu, a detoksykacja trwa 3 godziny, jeśli dawkę zwiększy się o 50%, wówczas proces ten wydłuża się do doby. Analiza ilościowa moczu na obecność tej substancji świadczy o ilości dostarczenia go w diecie i zanieczyszczenia środowiska. Znaczna większość spożytego fluoru akumuluje się w tkance kostnej. Po dostatecznym nagromadzeniu następuje gwałtowny wzrost stężenia tego pierwiastka w moczu. Substancja ta znajduje się także we krwi (szczególnie erytrocytach), we włosach oraz paznokciach. Nadmierna ilość spożywanego fluoru w czasie ciąży powoduje jego przenikanie, a następnie akumulacje w rozwijającym się organizmie płodu. Pierwiastek ten zostaje zgromadzony w tkance zębowej oraz kostnej w postaci fluoroapatytu. Tak więc bardzo łatwo pokonuje barierę krew - łożysko. Dość dobrze poznano zależność ilości odkładanego fluoru w organizmie dziecka od stężenia dostarczonego przez matkę. Duży poziom związków fluorowych w organizmie wywołuje:

- Inhibicję oddychania tkankowego
- Hamowanie przemian metabolicznych węglowodanów
- Hamowanie przemian metabolicznych tłuszczów
- Inhibicję biosyntezy hormonów tarczycy
- Inhibicję biosyntezy hormonów przytarczycznych
- Inhibicję biosyntezy hormonów przysadki

Pierwiastek ten ma zasadniczy wpływ na procesy enzymatyczne ustroju. Dotyczy to metaloenzymów albo takich, które są aktywowane przez metale (Cu, Ca, Mg, Fe). Fluor, w postaci anionu fluorkowego hamuje takie reakcje, ponieważ wykazuje większe powinowactwo do enzymów od substratów (tworzy trwalszy związek). Fluor, jak wynika z przytoczonych wcześniej argumentów, jest niezbędny do prawidłowego działania organizmu ludzkiego. W Niemczech za ilość wystarczającą dla człowieka przyjęto od 300 do 900 mg w ciągu doby. W przypadku mężczyzn dawka ta jest wyższa - 700 mg, a kobiet - 500 mg. Ponadto zapotrzebowanie na tą substancję jest związane z wiekiem. Jeśli stężenie fluoru w pitnej wodzie jest niewielkie (poniżej 0,5 mg/l), wodę poddaje się procesowi fluorkowania.



## Pestycydy

Środki te są mieszaniną substancji działającą na rośliny oraz zwierzęta, które przyczyniają się do zmniejszenia plonów, bo atakują plantacje. Pestycydy mogą być przeznaczone do walki z gryzoniami, owadami, chwastami, grzybami. Ostano także wpływają one na przebieg wegetacji, odlistniania czy zasuszania (używane są np. desykanty, defolianty). Środki ochrony roślin (herbicydy) oraz zwierząt zapobiegają niszczeniu roślin przed i po zbiorze. Ochrona zwierząt dotyczy przede wszystkim drobiu oraz bydła.

Zbyt wysoki poziom pestycydów w artykułach odzwierzęcych, nie wynika jedynie z ich ochronnego zastosowania, ale głównie z zanieczyszczenia pasz oraz środowiska naturalnego. Zatem podwyższenie stężenia tych środków w organizmach roślinnych, automatyczne, niejako, przenosi się na zwierzęta.

Oprócz ochrony dóbr hodowlanych pestycydy stosuje się w magazynach zbożowych, jako substancje dezynfekujące w zakładach spożywczych, w mieszkaniach prywatnych, sklepach oraz hurtowniach, w których znajdują się produkty spożywcze.

Podsumowując podstawowym zadaniem zastosowania pestycydów jest:

- Ochrona hodowlanych zwierząt przed pasożytami
- Prewencja strat żywności oraz pasz
- Niszczenie owadów
- Niszczenie gryzoni

Wszystkie te podjęte środki mają polepszyć wydajność produkcji, zwiększyć zdrowotność (wiele gatunków roślin oraz zwierząt przenosi choroby ludzkie).

Pestycydy to środki zarówno pochodzenia naturalnego (*Bacillus thuringensis*), jak i sztucznego - syntetycznego. Mogą należeć do związków organicznych, ale także nieorganicznych.

Walka z wieloma szkodliwymi organizmami czy substancjami, wymusza zastosowanie bardzo różnych środków, o odmiennych właściwościach chemicznych oraz fizycznych, różnej strukturze, należących do wielu rodzin związków chemicznych (różnorodne grupy funkcyjne). Sposoby ochrony również są wielorakie: fumigacja, opryskiwanie, opylanie. Pestycydy działają w różny sposób: systemiczne, kontaktowo, przez układ pokarmowy. Ich poziom toksyczności też nie jest jednolity.

Do pestycydów zalicza się substancje powodujące zwabianie, np. owadów, czyli atraktanty oraz je odstrasżające określane jako repelenty. Do pestycydów dodaje się adjuwanty, które zwiększają penetrację środka działającego na dany obiekt poprzez: rozproszenie, wzrost przyczepności, rozdrobnienie. Synergenty, którymi są najczęściej inne pestycydy, wymagają działania mieszanki podstawowej. Ponadto często używa się aktywatory (powodują, jak sama nazwa wskazuje, zainicjowanie procesu).

Należy szczególnie zaznaczyć, iż pestycydy nie mają selektywnego działania. Niszczenie szkodników wiąże się także z wpływem na pożyteczne organizmy, prowadząc do ich chorób, ale także często do wyginięcia. Zatrucia zwierząt hodowlanych: drobiu, bydła, pszczoł zdarzają się dość powszechnie. Główną przyczyną, niestety, jest niewłaściwy nadzór rolnika nad stosowanymi środkami (dotyczy to ich ilości oraz sposobu zastosowania).

Zawartość pestycydów w artykułach żywnościowych jest nieuchronna, choć nieświadoma. W celu eliminacji tego rodzaju środków tak szkodliwych i to zarówno dla organizmów roślinnych jak i zwierzęcych stosuje się odpowiednie kontrole. Poziom pestycydów określa się nie tylko w produktach spożywczych, ale także w pestycydach, paszach (lub ich mieszankach). W polskim prawodawstwie istnieją normy dopuszczalnych stężeń pestycydów oraz przepisy, pozwalające na minimalizację zanieczyszczeń. Każde gospodarstwo musi stosować się do tzw. dobrej praktyki rolniczej, a państwo ma obowiązek kontrolować jego działalność.

Większość państw ma podobne wymagania dotyczące ochrony ludności oraz środowiska naturalnego przez pestycydami. Dużym postępowaniem w tej dziedzinie było przeprowadzenie badań przez Grupy Ekspertów FAO/WHO, a także prawodawstwo stworzone dzięki Komisji Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO. Z wielu związków, które potencjalnie mogłyby być wykorzystywane do niszczenia szkodliwych obiektów, masowo stosuje się jedynie 500, ponieważ ich stosunek właściwości toksycznych do pożytecznego działania jest najkorzystniejszy.

W Polsce używa się 180 preparatów, w skład których wchodzi 110 różnych związków. Bardzo optymistyczna jest stale malejąca ilość stosowanych pestycydów (od 1955 r.). Według danych z 1974 r. rolnictwo zużyło 24907 t insektycydów, a prawie 10 lat wcześniej - w 1965 r. aż 59654 t. Niestety sprzedaż pozostałych środków zwiększyła się.

Ilość, rodzaj oraz jakość stosowanych pestycydów zależy do rodzaju własności ziemskiej. Również kierowanie się dobrą praktyką rolniczą wynika z tego właśnie faktu. W czasach komunizmu około ¼ gospodarstw było w rękach państwowych, co zwiększyło użycie środków w województwach o największym procentowym udziale gruntów państwowych.

W normach wprowadza się pojęcie pozostałości pestycydu, definiowanej jako zawartość w żywności albo w paszy substancji, będących aktywnymi pestycydami, wytworzonymi pochodnymi, produktami rozkładu czy metabolitami posiadającymi działanie toksyczne. Związki te muszą osiągnąć wartość najniższą z możliwych. Ponadto ilość pozostałości pestycydu mieści się w granicach wyznaczonych przez statystyki toksykologiczne. W polskich normach zamieszczone są zalecenia, co do stosowania środków ochrony roślin, takie jak: okres karencji, wydajność danego środka (ilość pestycydu w stosunku do wielkości obszary rolniczego), warunki oraz zakres stosowania.

Z terminem pozostałości pestycydu wiążą się tolerancja oraz praktyczna granica pozostałości.

Tolerancja (maksymalna pozostałość) - jest to dopuszczalna ilość pozostałości pestycydów na powierzchni, jednostką jest miligram środka użytego na jeden kilogram artykułu żywnościowego, przy czym były przestrzegane zasady dobrej praktyki rolniczej.

Praktyczna granica pozostałości - dotyczy zastosowania pestycydu w innym celu niż ochrona żywności.

Kiedy zastosuje się środek działający przeciw szkodnikowi, na uprawy roślinne, zgodnie z dobrą praktyką rolniczą (nie przekraczając zalecanego stężenia), i stwierdzi się obecność pestycydu, mamy do czynienia z tolerancją. Jeśli, natomiast, pestycydy znajdują się (w określonej, nie przekraczającej, przez normy, ilości) w maśle albo mleku, powiemy wtedy o praktycznej pozostałości.

Termin maksymalna granica pozostałości (MGP) to określenie na obecność pestycydów, bez względu na to, czy znajdują się w artykułach, na który stosujemy ten środek czy nie.

Maksymalne dopuszczalne pozostałości środków np. ochrony roślin zależy od państwa, ale również i województwa. Jest to spowodowane różnicą klimatu, a ten wpływa na okres wegetacji, szybkość dojrzewania, wchłanianie pestycydu przez roślinę, jego rozkład, szybkość metabolizmu oraz wiele innych.

W celu zapobiegania zatruciu pestycydami został wprowadzony wskaźnik ADI, mówiący o ilości pestycydu (w miligramach), który można spożyć na jeden kilogram masy ciała. Określenie tolerancji obejmuje ustalenie ADI i spożycia artykułu żywnościowego z określonej uprawy. Na podstawie zawartości pestycydów można sterować uprawą tak, by osiągnąć najbardziej efektywne działania, przewidując stężenie niedozwolonych substancji.