



UNIWERSYTET EKONOMICZNY
W POZNANIU

PRACA DOKTORSKA

Leszek Matuszak

Walidacja metody analitycznej jako aspekt zapewniania bezpieczeństwa żywności

Promotor: prof.dr hab. Alicja Maleszka

Poznań, 2012

Zawartość

WSTĘP.....	6
HIPOTEZY BADAWCZE, TEZY I CELE PRACY.....	9
1. Zagrożenia żywności oraz problemy ekonomiczne i społeczne z nimi związane.....	12
1.1. Zagrożenia chemiczne w żywności	15
1.2. Identyfikowalność	18
1.3. Koszty ekonomiczne i społeczne wybuchów epidemii chorób związanych z niewłaściwą jakością zdrowotną żywności	20
1.4. Koszty ponoszone przez producentów podczas wybuchów epidemii zatruc pokarmowych	25
2. Metale ciężkie w żywności.....	28
2.1. Źródła zagrożeń metalami ciężkimi	31
2.2. Metale ciężkie w herbacie	33
3. Wpływ ołowiu na zdrowie.....	36
3.1. Wpływ ołowiu na zdrowie dzieci i dorosłych	37
3.2. Wpływ ołowiu na zdrowie kobiet w ciąży i ich płodu	39
3.3. Wpływ innych metali ciężkich na zdrowie	40
4. Systemy nadzoru nad żywnością w Polsce i w innych krajach.....	42
4.1. Potrzeba rozwoju systemów – globalizacja i konsumenci	42
4.2. EFSA (European Food Safety Authority)	43
4.3. EMRISK (The Emerging Risks)	43
4.4. RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed)	46
4.5. System oceny podatności żywności na występowanie zagrożeń (food system vulnerability assessment).....	48
4.6. Dobre praktyki w łańcuchu żywnościowym	50
4.7. HACCP.....	52
4.8. Przepisy prawne dotyczące żywności w Polsce	53
5. Problemy walidacji w badaniach laboratoryjnych składników chemicznych stanowiących zagrożenia żywności.....	60
5.1. Etapy walidacji.....	60
5.1.1. Określenie celu walidacji	62
5.1.2. Pobieranie próbek.....	63
5.1.3. Wybór planu doświadczeń	63
5.1.4. Charakteryzacja metody	66
5.1.5. Wyznaczenie dokładności pomiaru.....	66

5.1.6.	Określenie granic wykrywalności i oznaczania ilościowego oraz sprawdzenie poprawności na granicy wykrywalności	68
5.1.7.	Określenie zakresu roboczego	70
5.1.8.	Określenie specyficzności i selektywności zastosowanej metody	71
5.1.9.	Określenie liniowości i sprawdzenie prawidłowości wykreślenia krzywych wzorcowych.....	71
5.1.10.	Typy niepewności i innych danych uzyskiwanych w procesie walidacji i wymaganych przez normę	71
6.	Akredytacja laboratoriów w Polsce zajmujących się oznaczeniami metali ciężkich w żywności i wodzie	73
6.1.	Uzasadnienie doboru próby do badań oraz jej charakterystyka	74
6.2.	Przeprowadzenie badania oraz ograniczenia z nim związane	76
6.2.1.	Metody analityczne stosowane przez laboratoria akredytowane.....	77
6.2.2.	Podstawy oznaczania metali ciężkich w badanych próbkach.....	79
6.2.3.	Problemy stwierdzone w czasie walidacji	81
6.2.4.	Problem dryfu instrumentu w ankietowanych laboratoriach.....	82
6.2.5.	Najważniejsze problemy organizacyjne funkcjonowania laboratoriów badawczych ...	84
6.3.	Podsumowanie i wnioski z badania.....	86
7.	Badania laboratoryjne.....	87
7.1.	Przygotowanie badań	87
7.2.	Etapy przeprowadzenia badania	88
7.3.	Przygotowanie próbki w piecu mikrofalowym – występujące problemy	91
7.4.	Atomowa Spektrometria Absorpcyjna – zasada pomiaru	92
7.5.	Zawartość wody	94
7.6.	Zawartość popiołu	96
7.7.	Zawartość ołowiu (badania spektrometryczne).....	99
7.8.	Próba ślepa	103
7.9.	Liniowość	104
7.10.	Granice wykrywalności i oznaczania	107
7.11.	Odzysk.....	107
7.12.	Badania porównawcze.....	109
7.13.	Dryf instrumentu	109
7.14.	Szacowanie niepewności na przykładzie oznaczania ołowiu w herbacie czarnej.....	113
8.	Ocena ekspozycji konsumentów na ołów zawarty w herbacie.....	119
8.1.	Metody oceny ekspozycji konsumenta na ołów pochodzący z diety	120

8.2. Ocena ekspozycji konsumenta na ołów pochodzący z herbat	122
Wnioski	132
Bibliografia.....	138
Przepisy prawne i normy	145
Raporty jednostek nadzoru i opracowania statystyczne	146
Witryny internetowe.....	146
Wykaz rysunków w pracy	147
Wykaz wykresów w pracy	148
Wykaz tabel w pracy	149
ZAŁĄCZNIKI.....	151

WSTĘP

O istotności bezpieczeństwa zdrowotnego żywności nie trzeba nikogo przekonywać – wydaje się, że dba się o bezpieczeństwo jak nigdy wcześniej. Mimo postępu technologicznego, istnienia kontroli jakości oraz tego, że żywność powinna być bezpieczna, powszechne odczucia są diametralnie inne – konsument stwierdza, że jakość żywności się pogarsza [Trienekens, Zuurbier, 2008]. Dodatkowo, jak się szacuje, miliony ludzi w krajach OECD rokrocznie chorują poważnie z powodu zanieczyszczeń żywności [Rocourt, Moy, Vierk, Schlundt, 2003]. Wczesne wykrywanie zagrożeń i zapobieganie im pozwala uniknąć zarówno kosztów zwrotów, utraty wiarygodności, ewentualnych odszkodowań [Seokjin, Behnam, 2008], jak i kosztów, których nie da się wyrazić jakościowo, jak na przykład ludzkie zdrowie czy życie. Oceniając różne procesy z towaroznawczego punktu widzenia, szczególne miejsce zajmuje proces wytwarzania towarów, którego parametry technologiczne i jakościowe wymagają ciągłego monitorowania.

Analiza raportów RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed) - czyli Systemu Wczesnego Ostrzegania o Niebezpiecznych Produktach Żywnościowych i Środkach Żywienia Zwierząt wskazuje, że obecność metali ciężkich w żywności jest poważnym problemem. Dzięki wykorzystaniu danych z systemu RASFF można dokonać pogłębionej analizy zagrożeń, określić skąd pochodzą niebezpieczne produkty, zidentyfikować najważniejsze w danym okresie kwestie, a także zdefiniować nowe kierunki przyszłych badań. Przeprowadzona wśród urzędowych jednostek nadzoru ankieta [Maleszka, Matuszak, 2009] wskazała szereg problemów w funkcjonowaniu uczestników systemu RASFF w Polsce. Do najistotniejszych należały wtedy: brak środków na badania (zarówno po stronie jednostek nadzoru, jak i nadzorowanych), braki sprzętowe, braki kadrowe (wykwalifikowani pracownicy laboratorium) oraz problemy związane z przepływem informacji i przepisami prawnymi.

Zaplanowane dalsze badania wśród akredytowanych laboratoriów chemicznych badających metale ciężkie w żywności miały wskazać najczęstsze problemy związane z uczestnictwem w systemie RASFF, występujące przy walidacji metod, związane z prowadzeniem badań

laboratoryjnych oraz stosowaniem metod analitycznych oznaczania zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie na przykładzie oznaczania ołowiu.

Jak wykazują różne wcześniejsze badania stężenie metali ciężkich w herbacie utrzymuje się na wysokim poziomie [Han, Shi, Ma, Ruan, Zhao, 2006] – przekracza ono obowiązujące jeszcze kilka lat temu przepisy. Jest to tym bardziej istotne, że ołów kumuluje się w organizmie, jest przyczyną wielu chorób, a w skrajnych wypadkach może prowadzić do śmierci. Wśród najczęstszych zarzutów stawianych ołowiu należy wymienić: uszkodzenia układu nerwowego, zaburzenia ruchu, zahamowanie rozwoju fizycznego i intelektualnego, upośledzenie układu pokarmowego, moczowego i krwionośnego, obniżenie płodności, zaburzenia psychiczne, problemy z koncentracją i wiele innych. Dodatkowym argumentem za wyborem metali ciężkich była rosnąca ilość zgłoszeń w ramach systemu RASFF [Raporty RASFF, 2002 – 2009].

Oznaczając ilościowo poziom zanieczyszczeń chemicznych należy zdawać sobie sprawę, że jeżeli nie jest znany błąd jakim obciążony jest pomiar, oznaczenie niewiele daje. Ewentualne wycofanie produktu z rynku (lub pozostawienie go) powinno opierać się na solidnych podstawach uwzględniających niepewność oznaczenia badanego składnika. Konieczna jest świadomość istnienia wielu źródeł błędów, a także niwelacja zjawisk, które mogą zachodzić w trakcie pomiaru. Z tego powodu celowym było przeprowadzenie wśród akredytowanych laboratoriów chemicznych badania ankietowego dotyczącego stosowanych metod, problemów występujących podczas ich walidacji, weryfikacji poprawności oznaczeń (np. badania porównawcze międzylaboratoryjne, dryf instrumentu).

Problemem jest zawsze pełna walidacja metody analitycznej, czyli właściwe dobranie parametrów przygotowania próbki analitycznej a następnie właściwego oznaczenia. Każdorazowo warunki muszą być dostosowane do specyfiki laboratorium, posiadanej aparatury oraz poziomu i celu oznaczeń. Należy określić pełny budżet niepewności metody, gdyż dopiero znajomość niepewności związanej z oznaczeniem pozwala uzyskać pełną informację na temat wyniku pomiaru analitycznego.¹ Szeroko dostępne podręczniki i instrukcje obsługi dostarczane przez producentów sprzętu oraz metodyki przywołane w normach i literaturze powinny pełnić tylko i wyłącznie rolę pomocniczą.

¹ Budżet niepewności - zestawieniem informacji, które są konieczne do wyliczenia całkowitej niepewności pomiaru i dokumentowania jej zgodnie z obowiązującymi normami.

Systemy bezpieczeństwa żywności umożliwiają poznawanie zagrożeń związanych z żywnością, a ich analiza wraz z walidacją metod analitycznych oznaczania newralgicznych składników żywności stanowią punkt wyjścia do doskonalenia produkcji i dystrybucji² oraz planowania zasad nadzoru nad rynkiem. Realizacja tych procesów wymaga z jednej strony znajomości technologii, składu i właściwości towarów oraz potrzeb konsumentów, a z drugiej zastosowania odpowiednich i wiarygodnych metod analitycznych. Ocena poziomu jakości towarów (np. zawartości metali ciężkich w produktach spożywczych) to obok kształtowania i ochrony, trzeci element definiujący towaroznawstwo. Wykorzystywane do tego celu metody badawcze należy doskonalić w oparciu o instrumenty statystyczne i standardy jakości. Wskazaniu koegzystencji wszystkich tych elementów służy cel badawczy pracy.

Głównym problemem badawczym pracy są zagadnienia związane z nadzorem rynkowym integralnie związanym z badaniami skażeń żywności opartymi na zwalidowanych metodach oznaczeń. Praca składa się z 8 rozdziałów. Rozdziały 1 – 5 tworzą część teoretyczną pracy, ale zawierają także elementy własnych analiz dotyczących kosztów epidemii pokarmowych oraz systemów zapewnienia bezpieczeństwa żywności (rozdziały 3 i 4). Rozdziały 6 – 8 tworzą część badawczą pracy. W rozdziale szóstym opisano wyniki badania ankietowego przeprowadzonego wśród laboratoriów akredytowanych badających metale ciężkie w żywności i wodzie. Rozdział siódmy dotyczy przykładowej pełnej walidacji metody analitycznej oraz określenia budżetu niepewności - na przykładzie oznaczania ołowiu w różnych gatunkach herbaty metodą AAS (Atomowa Spektrometria Absorpcyjna). Rozdział ostatni stanowi próbę oceny ekspozycji konsumentów na ołów zawarty w herbatach przy wykorzystaniu metodologii uwzględniającej wyniki laboratoryjne i dane rynkowe. Przedstawiono metodę oceny ekspozycji na zagrożenie, którą można zastosować także dla innych produktów spożywczych.

² Podejście „From Farm to Fork” – od pola do stołu.

HIPOTEZY BADAWCZE, TEZY I CELE PRACY

Funkcjonujące systemy zapewniania bezpieczeństwa żywności muszą opierać się na wiarygodnych wynikach badań – tylko dzięki temu ich działanie można uznać za skuteczne.³ Przedmiotem niniejszej dysertacji doktorskiej jest walidacja metody analitycznej na rzecz bezpieczeństwa żywności.

Właściwe i pełne określenie źródeł oraz zmierzenie niepewności uwiarygodnia jakość wyniku analitycznego. Jednocześnie czyni ten wynik miarodajnym i takim, na podstawie którego może zostać podjęta decyzja odnośnie wycofania lub pozostawienia produktu na rynku. Pełna walidacja metody analitycznej umożliwia podejmowanie wiarygodnych decyzji, co stanowi punkt wyjścia do poprawy relacji producent - konsument i wprowadzania zmian – zarówno w sferze produkcji, jak i w przypadku nadzoru rynkowego. Pozwala to w dużo wiarygodniejszy a także skuteczniejszy sposób:

- zarządzać jakością oraz oceniać jakość produktów,
- poprawiać jakość z perspektywy zarówno konsumenta jak i producenta,
- zapewniać konsumentowi produkt bezpieczny,
- ograniczać do minimum straty producentów związane z wycofaniem bądź nie produktów z rynku.

W przypadku badań laboratoryjnych najważniejszą miarą jest dokładność, czyli poprawność⁴ i precyzja pomiaru. Istotne jest określenie wszystkich źródeł niepewności oraz określenie, w jaki sposób poszczególne źródła niepewności wpływają na precyzję pomiaru. Otrzymanie wyniku charakteryzującego się niewielką zmiennością, ale jednocześnie niepoprawnego może prowadzić do błędnych wniosków, których konsekwencje mogą być bardzo poważne. Laboratoria badawcze winny mieć świadomość istotności określania budżetu niepewności, badań porównawczych (zarówno porównań międzylaboratoryjnych, jak i badania biegłości laboratorium⁵).

³ Skuteczność - stopień, w jakim planowane działania są zrealizowane a planowane wyniki osiągnięte – na podstawie normy ISO 9000

⁴ Poprawność - zgodność wartości otrzymanej podczas badania z wartością prawdziwą lub przyjętą wartością odniesienia – na podstawie normy PN-ISO 5725-1

⁵ Porównanie międzylaboratoryjne (*interlaboratory comparison* - ILC) – zorganizowanie, wykonanie i ocena badań tego samego obiektu przez co najmniej dwa laboratoria, a badanie biegłości laboratorium (*proficiency testing* – PT) to określenie za pomocą międzylaboratoryjnych badań porównawczych zdolności laboratorium do przeprowadzania badań.

W przypadku analiz ważkich składników żywności należy również pamiętać o możliwej zmienności aparatury pomiarowej,⁶ która może powodować odmienne wyniki pomiaru tej samej mierzonej wielkości. Walidację metody trzeba przeprowadzać w każdych warunkach, niezależnie od tego, czy metoda jest czy nie jest znormalizowana.

Tezy badawcze pracy można sformułować następująco:

- **Systemy zapewniania bezpieczeństwa żywności muszą opierać się na wiarygodnych wynikach badań newralgicznych składników żywności,**
- Konieczne jest szacowanie i minimalizowanie ryzyka popełnienia błędnych decyzji dotyczących zgodności lub niezgodności z wymaganiami poprzez uwzględnianie wszystkich źródeł niepewności pomiaru analitycznego.
- Właściwe i pełne określenie oraz zmierzenie źródeł niepewności oznaczenia analitycznego i wyeliminowanie zmienności aparatury (identyfikacja i niwelacja dryfu instrumentu) poprawiają jakość wyniku pomiaru analitycznego, a tym samym uwiarygodniają podejmowane w następstwie decyzje menedżerskie w obszarze bezpieczeństwa żywności;
 - w przypadku ilościowego oznaczania składu produktów najważniejszą miarą jest poprawność wyniku pomiaru,
 - istotne jest określenie wszystkich źródeł niepewności oznaczenia.

W związku z tezami można sformułować hipotezy dysertacji:

- I. Świadomość istotności badań porównawczych, określania niepewności i wykrywania dryfu instrumentu nie jest jeszcze powszechna w polskich laboratoriach badawczych deklarujących pełną walidację stosowanych metod.
- II. Walidacja metody, w tym szacowanie niepewności oznaczenia stanowi niezbędny element w procesie zapewniania wiarygodności pomiarów wykorzystywanych na rzecz zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności.
- III. Obniżanie norm dotyczących zawartości metali ciężkich w niektórych produktach może nieść dla konsumenta określone ryzyko.

W oparciu o sformułowane tezy i hipotezy przyjęto następujące cele badawcze:

⁶ zużycie elementów, zabrudzenia i inne przyczyny

1. Porównanie różnych systemów zapewnienia jakości zdrowotnej żywności oraz ocena możliwości wykorzystania danych z europejskiego systemu RASFF analizowanych według różnych kryteriów,
2. Ocena akredytowanych laboratoriów badających metale ciężkie w żywności w zakresie walidacji metod oznaczania (badanie ankietowe).
3. Doskonalenie metody oznaczania ołowiu w herbacie poprzez dobór parametrów wpływających na największą poprawność (nawet kosztem precyzji). Potwierdzenie poprawności w badaniach międzylaboratoryjnych:
 - a. Optymalizacja metody przygotowania próbki do badań – minimalizacja niepewności oznaczenia,
 - b. Określenie budżetu niepewności przy oznaczaniu zawartości ołowiu w różnych gatunkach herbaty metodą AAS,
4. Ocena ekspozycji konsumenta na ołów zawarty w herbacie.

1. Zagrożenia żywności oraz problemy ekonomiczne i społeczne z nimi związane

Celem rozdziału jest przedstawienie rodzajów zagrożeń żywności, opisanie problemu identyfikowalności produktów oraz ukazanie metod liczenia kosztów epidemii pochodzenia pokarmowego. Połączenie tych wszystkich elementów (czyli skali problemu związanego z zagrożeniami zdrowotnymi żywności, istotności wiarygodnych badań laboratoryjnych oraz identyfikowalności produktów) wraz z opisanymi przykładami epidemii zatruc (w różnych horyzontach czasowych) pozwala zrozumieć istotność podejmowania decyzji na podstawie wiarygodnych przesłanek. Jednocześnie ukazanie skali problemu (zarówno w kwestii ilości osób chorych, jak i kosztów ekonomicznych oraz społecznych) przekonuje do istnienia zaawansowanych systemów zapewniających bezpieczeństwo żywności, korzystających z wiarygodnych wyników badań oraz reagujących możliwie szybko i skutecznie na każde pojawiające się zagrożenie.

Według Codex Alimentarius zagrożenie żywności (*hazard*) to czynnik biologiczny, chemiczny lub fizyczny w żywności lub jej stan mogący potencjalnie spowodować efekt negatywny dla zdrowia (*biological, chemical or physical agent in, or condition of, food with the potential to cause an adverse health effect*) [Codex Alimentarius]. Definicja NACMCF (National Advisory Committee on Microbiological Criteria for Food) jest nieco inna – według Narodowego Komitetu ds. Mikrobiologicznych Kryteriów dla Żywności zagrożenie to biologiczny, chemiczny lub fizyczny czynnik, który może spowodować chorobę lub obrażenia w przypadku braku nad nim kontroli. Poza wymienionymi powyżej zagrożeniami należy także zwrócić uwagę na zagrożenia związane z niepełnymi, niesprawdzonymi lub nieprawdziwymi informacjami dotyczącymi zagrożeń żywności. Wiele witryn i publikacji wprowadza w błąd konsumenta wysuwając bezpodstawne oskarżenia lub publikując nieprawdziwe informacje. O skali problemu świadczy podjęcie kroków przez organy urzędowe, które ostrzegają przed witrynami internetowymi, które podają sprzeczne lub nieprawdziwe dane [NACMCF, 1998].⁷

Najczęściej literatura wymienia 3 rodzaje zagrożeń [Kijowski, Maleszka, 2005, Wiśniewska, 2005, Kołożyn-Krajewska, Sikora, 2010]:

- Chemiczne - wszystkie substancje i związki chemiczne, które po przekroczeniu pewnego dopuszczalnego poziomu mogą spowodować zatrucie. Może ono być

⁷ NACMCF - National Advisory Committee on Microbiological Criteria for Foods,

natychmiastowe, lub też mieć skutki odłożone w czasie – w zależności od tego, czy czynnik toksyczny kumuluje się w organizmie, czy też ulega wydaleniu.

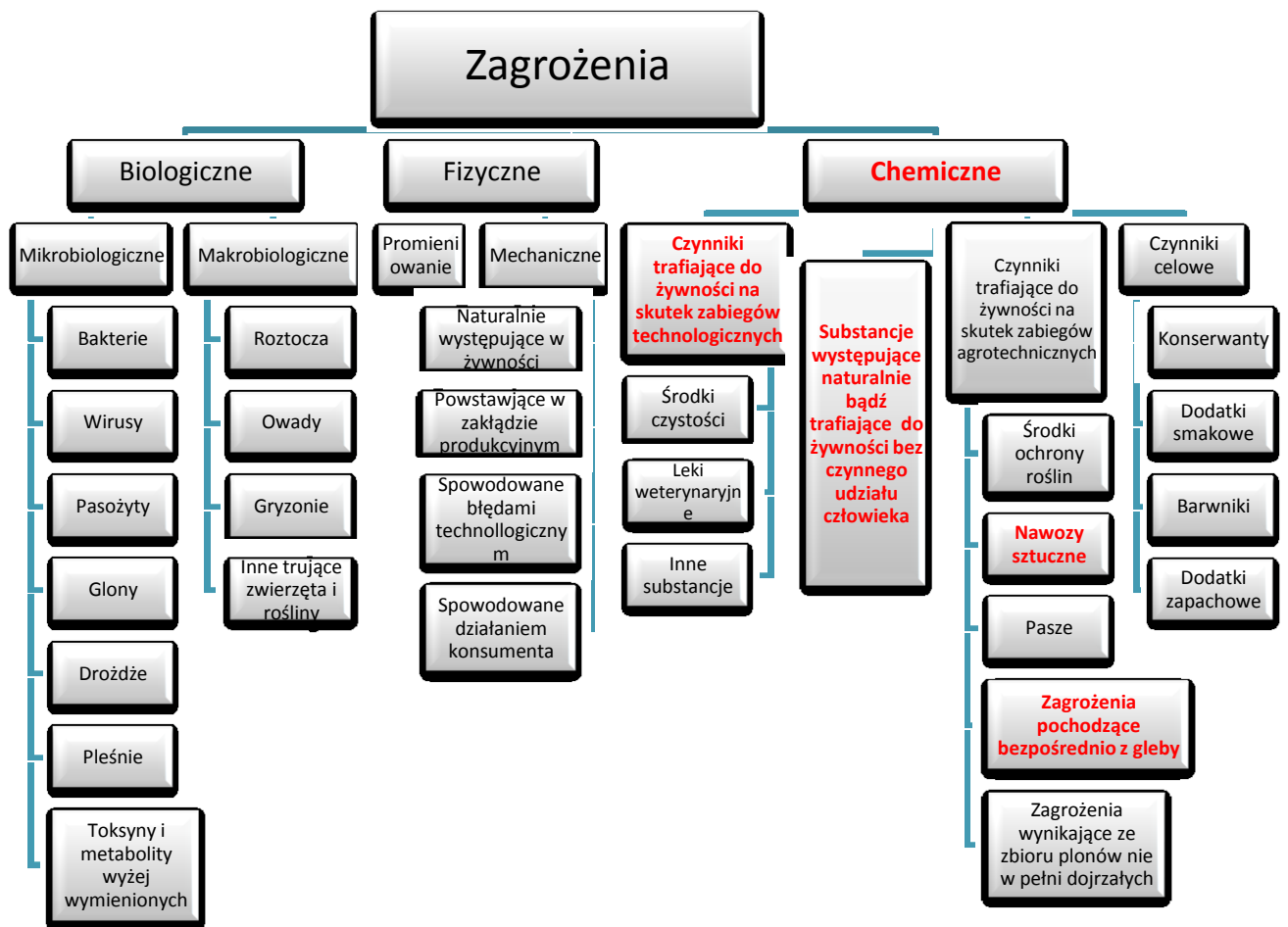
- Biologiczne
 - mikrobiologiczne (bakterie, wirusy, pasożyty, glony, drożdże, pleśnie, pierwotniaki, śluzowce, toksyny i metabolity wszystkich wymienionych wcześniej grup).
 - makrobiologiczne (spowodowane przez roztocza, owady, gryzonie, nicienie i inne – w tym pozostałości po toksycznych roślinach i zwierzętach) [Raoufat, Heshmati, 2001] .
- Fizyczne (ciała obce – szkło z opakowań, okien, narzędzi, źródeł oświetlenia i okularów, drewno – ze skrzynek i z innych opakowań, kamienie i piasek – najczęściej z tynku, kawałki metali – z narzędzi, maszyn, urządzeń oraz kawałki będące w innych surowcach). Ciałami obcymi są także kości, ostki i pestki pochodzące z surowców, tworzywa sztuczne (z opakowań, maszyn i z innych źródeł) oraz inne przedmioty takie jak włosy, przedmioty osobiste, guziki, bandaże, drobne monety, kolczyki i inne ozdoby, które dostają się do produktów najczęściej z powodu zaniedbań i braku prawidłowej kontroli podczas procesu produkcyjnego. Czasami do grupy tej zalicza się także pył i kurz – w zależności od składu mogą to być zagrożenia chemiczne oraz mikrobiologiczne [Kołozyn-Krajewska, Sikora, 2010], jak i fizyczne [Wiśniewska, 2005]. Ostatnią kategorią zagrożeń fizycznych są zagrożenia związane z napromieniowaniem żywności.

Bardziej szczegółowy podział zagrożeń przedstawiono na rysunku 4. Kolorem czerwonym na rysunku zaznaczono najczęstsze źródła zanieczyszczeń żywności metalami ciężkimi. Tematyka zanieczyszczeń żywności metalami ciężkimi (w szczególności herbaty) zostanie rozwinięta w dalszej części pracy.

Produkcja żywności wiąże się z różnorodnymi zagrożeniami – do żywności mogą zostać wprowadzone substancje, które mogą nie tylko obniżyć jej jakość, ale także doprowadzić do zachorowań lub śmierci. Dane statystyczne wskazują, że zatrucia pokarmowe w krajach rozwiniętych dotyczą ok. 30% populacji. W Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej stwierdza się (według różnych źródeł) od 6 – 80 mln zachorowań spowodowanych zatruciami i zakażeniami pokarmowymi. Powoduje to ponad 300000 hospitalizacji i 5000 zgonów rocznie. W Holandii na choroby przewodu pokarmowego zapada rocznie 30% populacji, z czego blisko połowa jest wywołana przez mikroorganizmy przenoszone przez wodę lub

żywność. Dane te nie dotyczą chorób przewlekłych, które także mogą być spowodowane przez zanieczyszczenie żywności (metale ciężkie, pozostałości nawozów sztucznych, pestycydy i inne). Na całym świecie w 2005 roku ok. 1,8 mln osób zmarło z powodu chorób, gdzie przyczynami była skażona żywność lub woda. W samej Azji jest to ponad 700 tysięcy osób rocznie [Kołóżyn-Krajewska, Sikora, 2010]. Koszty tych zatruc są olbrzymie – w samych tylko Stanach Zjednoczonych szacuje się, że z powodu zatruc pokarmowych gospodarka poniosła straty w wysokości 35 miliardów dolarów.⁸ Nie uwzględnia się przy tym wartości życia ludzkiego, a jedynie koszty hospitalizacji oraz spadek wydajności pracy.

Rysunek 1 Rodzaje zagrożeń żywności



Źródło: opracowanie własne

W Polsce liczba hospitalizacji osób cierpiących na choroby pokarmowe od kilku lat systematycznie rośnie. W roku 1993 było 22 tysiące przypadków zachorowań (hospitalizacji),

⁸ <http://www.who.int>

w latach następnych liczba osiągnęła 40 tysięcy (w tym ponad 36 tysięcy osób cierpiących na salmonellozę) [Kołóżyn-Krajewska, Sikora, 2010], ale od kilku lat ilość spada⁹. W roku 2004 na salmonellozę cierpiało ok. 16 tysięcy osób, dwa lata później liczba ta zmniejszyła się do 13,3 tysięcy, w roku 2007 było to 11,7 tysięcy, w roku 2008 9600, a w roku 2009 poniżej 9000. Jednocześnie jednostki nadzoru notują gwałtowny wzrost zachorowań na wirusowe zapalenia jelit (rota wirusy, wirus Norwalk i inne). O ile w 2004 roku zakażeń wirusowych było 10 tysięcy, to już dwa lata później było ich blisko 21 tysięcy, z czego ponad 75% stanowiły zakażenia rota wirusami. W latach następnych można zauważyć dalszy wzrost zachorowań – w 2008 i w 2009 roku było to ok. 32,5 tysiąca zakażeń, z czego blisko 75% dotyczyło rota wirusów.¹⁰

1.1. Zagrożenia chemiczne w żywności

Zagrożenia chemiczne spotykane w żywności można podzielić na kilka grup. Pierwszą grupą są naturalne substancje chemiczne występujące w żywności. Wymienić tutaj można między innymi:

- fitohemaglutynina, linamaryna (różne odmiany fasoli – w szczególności czerwona)
- grajanotoksyna (w miodzie)
- amygdalina (w migdałach)
- alkaloid sporyszu (w zarażonym zbożu)
- glikoalkaloidy np. solanina (w ziemniakach)
- makrelotokstyna (w rybach)
- ciguatoksyna (w rybach)
- awidyna – glikoproteina (w białku jaj)
- kwas erukowy (w rzepaku)
- wicyna i konwicyna (w bobie) [Kołóżyn-Krajewska, Sikora, 2010]
- saponiny – występują w roślinach stanowiących paszę dla zwierząt (tuje, tytoń szlachetny, kąkol polny, wawrzynek, wilcze łyko, szalej), a także w soi i innych roślinach strączkowych, chałwie, kawie i herbacie – tylko niektóre saponiny są truciznami [Rutkowska, 1982].
- alkaloidy pirolizydynowe (w ziołach)

⁹ Stan sanitarny kraju za rok 2009-2011, GIS, Warszawa, 2008 - 2010

¹⁰ Stan zdrowia ludności w Unii Europejskiej: ku lepszemu zdrowiu w Europie. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego. 2007

- cyjanki i cyjanowodór (fasola, pestki wiśni)
- czynniki przeciwtryptyczne (soja i inne rośliny strączkowe)
- kwas szczawiowy (szczaw, rabarbar, szpinak, buraki czerwone)
- kwas fitynowy (w zbożach)
- substancje wolotwórcze (rzepak, soja, rzeżucha) [Hasik, 2001].

Lista tych substancji jest o wiele dłuższa, a przykładowe związki tylko pokazują, jak wiele szkodliwych substancji znajduje się w żywności w sposób całkowicie naturalny lub powszechny.

Drugą grupą substancji chemicznych w żywności są substancje, które dostały się do żywności w wyniku działalności człowieka. Można wyróżnić dodatkowo podgrupę czynników dodawanych świadomie (konserwanty, dodatki smakowe, zapachowe i barwniki), a które mogą okazać się szkodliwe lub toksyczne. Jednym z przykładów jest tutaj barwnik czerwony Sudan – uznany za rakotwórczy. Dopuszczalne w Polsce ilości dodatków do żywności (oraz ich listę) określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych (Dz. U. z 2008 r. Nr 177, poz. 1094) z późniejszymi zmianami¹¹. Istotną podgrupą są czynniki chemiczne dodawane podczas zabiegów agrotechnicznych. Są to:

- azotany, azotyny i N-nitrozoaminy (ich źródłem są nawozy mineralne – szczególnie dużo azotanów znajduje się w warzywach takich, jak sałata, szpinak, marchew) N-nitrozoaminy nie znajdują się bezpośrednio w nawozach, lecz mogą powstawać z azotanów – np. w piwie (podczas suszenia słodu w suszarniach typu Mügera). W ostatnich latach osiągnięto postęp ograniczając zawartość azotynów i azotanów oraz innych prekursorów N-nitrozoamin zarówno w środowisku naturalnym jak i procesach technologicznych. [Gertig, 1996] Istotnym źródłem azotanów w żywności są także peklowane mięsa.
- pestycydy – substancje chemiczne przeznaczone do zwalczania różnorodnych plag. Wśród pestycydów możemy wyróżnić m.in. zoocydy (w tym insektycydy) – środki zwalczające szkodniki zwierzęce, herbicydy – substancje chwastobójcze/roślinobójcze, rodentycydy – środki do zwalczania gryzoni oraz wiele innych.

Trzecią grupą są substancje chemiczne, które dostają się do żywności w wyniku zabiegów weterynaryjnych i innych. W grupie tej znajdują się między innymi dioksyny,

¹¹ Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych (Dz. U. z 2008 r. Nr 177, poz. 1094) z późniejszymi zmianami

wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, antybiotyki i inne leki weterynaryjne, metale ciężkie oraz radionuklidy.

Obecność antybiotyków i innych leków weterynaryjnych dotyczy przede wszystkim ryb oraz mięsa, ale na rynku pojawiają się także inne produkty, w których stwierdza się ślady leków i antybiotyków (miody, propolis, suplementy diety)¹². Obecność antybiotyków w żywności może spowodować reakcję alergiczną, a także może uodparniać niektóre szczepy bakterii. Stosowanie antybiotyków jest w Polsce zakazane (za wyjątkiem dodawania nizinny do serów). Dopuszczalne jest jednak dodawanie antybiotyków do pasz [Kołożyn-Krajewska, Sikora, 2010]. Właśnie pasze mogą być nośnikiem wielu niebezpiecznych substancji – o ile kontrola nad żywnością jest stosunkowo dobrze rozwinięta, to w przypadku pasz dochodzi do wielu incydentów. Jeżeli same pasze nie są zagrożeniem, to groźne mogą być substancje w niej zawarte. Na przełomie roku 2010 – 2011 w Niemczech wybuchł skandal związany z dioksynami w paszy dla drobiu i świń. Zamknięto ponad 1000 farm i ubito kilka tysięcy kur-niosek.¹³

Następną grupą zagrożeń chemicznych, które mogą się pojawić w żywności są metale ciężkie. (zaliczamy do nich ołów, kadm, rtęć, arsen, nikiel i chrom). Za najbardziej niebezpieczne uznaje się zatrucia rtęcią, kadmem i ołowiem. Do metali, które chociaż są niezbędne dla organizmu, to w dużych ilościach mogą okazać się szkodliwe należą żelazo, mangan, kobalt, molibden, miedź i cynk. Dopuszczalną zawartość metali ciężkich w żywności określają odpowiednie przepisy, które określają maksymalne dopuszczalne zawartości metali ciężkich w różnych grupach żywności.¹⁴

Ostatnią grupą zagrożeń, którą także można zakwalifikować do zagrożeń chemicznych są alergeny. Według polskich przepisów producenci powinni przeprowadzić analizę ryzyka dotyczącą możliwości zanieczyszczenia żywności poszczególnymi alergenami (podzielonymi w odpowiednich przepisach na 13 grup¹⁵). Analiza ryzyka powinna być przeprowadzona nawet wtedy, gdy nie przewiduje się dodawania do wyrobów żadnych alergenów, a są one stosowane przy wyrobie innych produktów (np. przeprowadzenie analizy ryzyka dla czekolady mlecznej w przypadku, gdy w tym samym zakładzie produkuje się czekoladę mleczną z orzechami – na opakowaniu umieszcza się wtedy komunikat : „Może zawierać śladowe ilości orzechów arachidowych”). Do największych alergenów zalicza się: zboża

¹² Raport RASFF z roku 2009

¹³ <http://www.dw-world.de/dw/article/0,,14749913,00.html>

¹⁴ Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych

¹⁵ Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 10 lipca 2007 r. w sprawie znakowania środków spożywczych (Dz.U. nr 137, poz. 966)

zawierające gluten, jaja i produkty pochodne, ryby i owoce morza, orzeszki ziemne, mleko, orzechy, seler i gorczycę.

1.2. Identyfikowalność

Wykrycie zagrożenia oraz wycofanie produktu z rynku chroni konsumenta przed ryzykiem utraty zdrowia lub życia. Dzieje się tak dzięki rozwiniętemu systemowi identyfikowalności. Identyfikowalność rozumiemy jako zdolność śledzenia i podążania wszystkimi etapami produkcji i dystrybucji żywności i paszy¹⁶. Jeśli system identyfikowalności (*traceability*) działa prawidłowo to możliwe jest wycofanie wszystkich produktów z zagrożonej partii lub wszystkich produktów mogących zawierać szkodliwe substancje (obejmuje zagrożenia chemiczne, fizyczne oraz mikrobiologiczne). Pojęcie identyfikowalności stosowane jest w literaturze w czterech znaczeniach [Moe, 1998]:

- produktowym (materiał, z którego produkt jest wykonany, jego historię, pochodzenie, miejsce, gdzie produkt trafił),
- w odniesieniu do danych (powstałych w pętli jakości oraz do wymagań jakościowych)
- kalibracyjnym/pomiarowym,
- informatycznym (związek między projektowaniem, implementacją, a wymaganiami systemowymi).

W przypadku bezpieczeństwa żywności należy brać pod uwagę trzy znaczenia. W przypadku pomiarów identyfikowalność ma umożliwić poprawność oznaczenia (wzorcowanie) oraz ma wyeliminować wykonywane wielokrotnie pomiary tej samej wartości badanej. Pozwala to w sposób znaczący ograniczyć koszty badań, a przy stałym budżecie przebadać większą ilość produktów. Konieczność identyfikowalności jest dla przedsiębiorstw produkujących żywność i pasze wymogiem wynikającym bezpośrednio z obowiązującego prawa żywnościowego – *„Należy zapewnić, aby przedsiębiorstwo sektora żywnościowego lub paszowego, łącznie z importerem, mogło być utożsamiane przynajmniej z przedsiębiorstwem, z którego dostarczona została żywność, pasza, zwierzęta bądź substancja, która może być zawarta w żywności lub paszy, w celu zapewnienia możliwości ich lokalizacji na wszystkich etapach dochodzenia”*¹⁷. Zapis ten nie dotyczy opakowań mających kontakt z żywnością (identyfikowalność materiałów do pakowania żywności została ujęta w rozporządzeniu (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do

¹⁶ Rozporządzenie nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 28.01.2002

¹⁷ Rozporządzenie nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 28.01.2002

kontaktem z żywnością¹⁸) oraz środków weterynaryjnych i pasz. Jednak odpowiednie przepisy zapewniają powiązanie pomiędzy żywnością, a środkami ochrony roślin i lekami weterynaryjnymi. Wydano w tym celu 4 rozporządzenia – 3 z nich dotyczą higieny żywności¹⁹, a jedno pasz.²⁰ Dodatkowo istnieją specjalne rozporządzenia dotyczące identyfikowalności kilku szczególnych rodzajów żywności – ryb²¹, wołowiny²² jak również organizmów modyfikowanych genetycznie.²³ Identyfikowalność wiąże się jednak nie tylko z kosztami i wymogami prawnymi – można wyróżnić szereg zalet – zarówno w odniesieniu do identyfikowalności w łańcuchu dostaw, jak i identyfikowalności wewnątrz firmy – podczas produkcji. Pozwala lepiej planować wykorzystanie materiałów, umożliwia uniknąć nieopłacalnego mieszania materiałów o niskiej i wysokiej jakości. Identyfikowalność pozwala także na łatwe wskazanie przyczyn i skutków sytuacji, gdy produkt nie spełnia określonych standardów. Identyfikowalność wynikająca z problemów dotyczących bezpieczeństwa żywności, jest sposobem na obronę prawną w przypadku procesów o niewłaściwą jakość produktu. Pozwala także na optymalizację systemu dystrybucji (eliminacja zbędnych pośredników, skrócenie łańcucha dostaw), a także lepszą komunikację z konsumentem [Alfaro, Rabade, 2009].

Biorąc pod uwagę tylko aspekt bezpieczeństwa żywności należy rozważyć fakt, że co roku przynajmniej 7 milionów osób zapada na choroby związane z niewłaściwym poziomem bezpieczeństwa żywności [Sarig, 2003]. Konsument oczekuje żywności bezpiecznej i zdrowej, a transparentność pochodzenia produktów oraz szybkie radzenie sobie producenta z problemami to oczekiwania spełniają. Informacja o kraju pochodzenia produktu oraz jego składników wpływa pozytywnie na ocenę produktu [Alfaro, Rabade, 2009]. Co ciekawe

¹⁸ Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością

¹⁹ Rozporządzenie (WE) nr 852/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych; Rozporządzenie (WE) nr 853/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczegółowe przepisy dotyczące higieny w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego; oraz Rozporządzenie (WE) nr 854/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące organizacji urzędowych kontroli w odniesieniu do produktów pochodzenia zwierzęcego przeznaczonych do spożycia przez ludzi

²⁰ Rozporządzenie (WE) nr 183/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 stycznia 2005 r. ustanawiające wymagania dotyczące higieny pasz

²¹ Rozporządzenie Komisji (WE) nr 2065/2001 z dnia 22 października 2001 r. ustanawiające szczegółowe zasady stosowania rozporządzenia Rady (WE) nr 104/2000 w zakresie informowania konsumentów o produktach rybołówstwa i akwakultury

²² Rozporządzenie (WE) nr 1760/2000 Parlamentu Europejskiego i Rady z 17 lipca 2000 r. ustanawiające system identyfikacji i rejestracji bydła i dotyczące etykietowania wołowiny i produktów z wołowiny oraz uchylające rozporządzenie Rady (WE) nr 820/97

²³ Rozporządzenie (WE) nr 1830/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 września 2003 r. dotyczące możliwości śledzenia i etykietowania organizmów zmodyfikowanych genetycznie oraz możliwości śledzenia żywności i produktów paszowych wyprodukowanych z organizmów zmodyfikowanych genetycznie i zmieniające dyrektywę 2001/18/WE

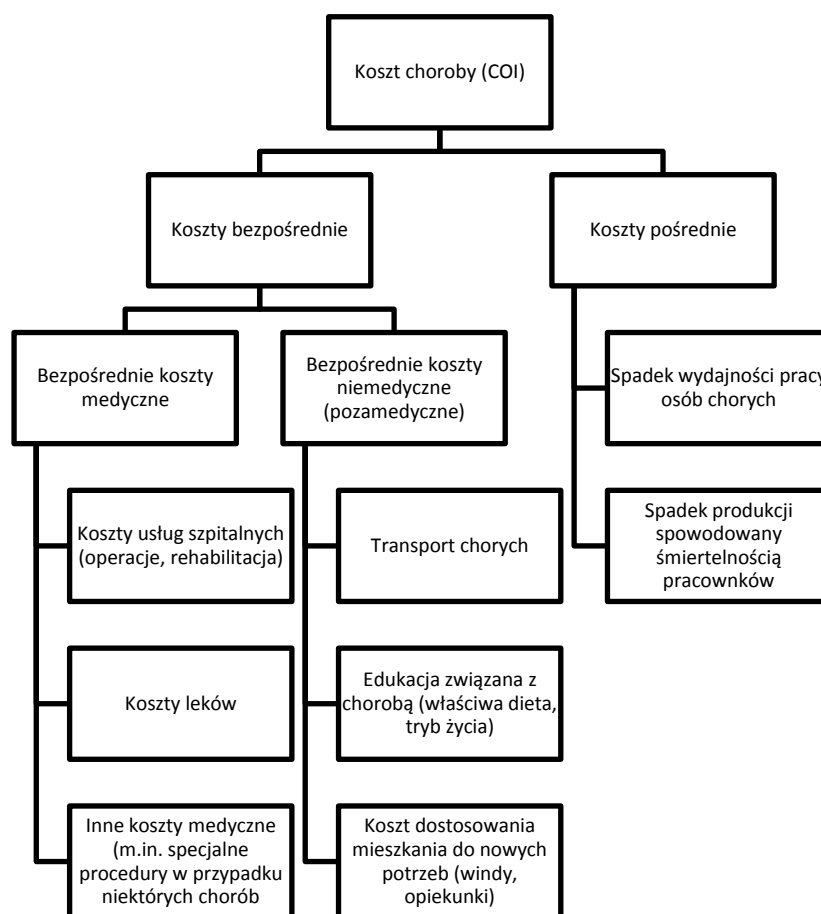
konsumenci stwierdzają, że jakość żywności nieustannie spada [Trienekens, Zuurbier, 2008] i jednocześnie są gotowi płacić więcej za produkty, co do których mają dokładniejszą informację o miejscu pochodzenia (i co do którego są bardziej przekonani w kwestii bezpieczeństwa) [Alfaro, Rabade, 2009]. Producenci nie mogą sobie pozwolić na żaden błąd, który przyczyniłby się do utraty zdrowia lub życia konsumenta. W przypadku ujawnienia takiego przypadku producentowi groziłoby bankructwo. Producenci są w tak trudnej sytuacji, gdyż w ostatnich dwudziestu latach liczba produktów w marketach zwiększyła się ze średnio 10000 produktów w asortymencie do ponad 30000. Jedną z przyczyn jest umiędzynarodowienie produkcji i globalizacja. W chwili obecnej producenci mogą korzystać z produktów z całego świata, a odległość ogranicza tylko w niewielkim stopniu. Nawet świeże produkty z drugiego krańca świata mogą być sprzedawane na danym rynku w konkurencyjnych cenach. To wszystko sprawia, że obecnie, jak nigdy wcześniej konsument ma szeroki wybór [Seojkin, Nakhai, 2008]. Wraz z globalizacją i większym wyborem znikają także bariery informacyjne. Konsumenci błyskawicznie dowiadują się o wszelkich zagrożeniach. Zdecydowana większość poruszanych na publicznym forum kwestii dotyczy żywności, która znajduje się już w obrocie. Tymczasem zgodnie z najpowszechniej przyjętym modelem kosztów jakości PAF (prevention-appraisal-failure) najlepsze efekty przynosi odpowiednie projektowanie procesu i wykrywanie zagrożeń w trakcie produkcji. Pozwala to uniknąć zarówno kosztów zwrotów, utraty wiarygodności, ewentualnych odszkodowań [Seojkin, Nakhai, 2008]. Identyfikowalność produktów obniża zarówno koszty błędów (efektywne wycofanie zagrażających życiu bądź zdrowiu produktów z rynku), koszty oceny (tańsze wykonywanie badań, poprzez unikanie wielokrotnych pomiarów tej samej wielkości, bardziej szczegółowe kontrole partii produkcyjnych, których elementy pochodziły od konkretnych, generujących ryzyko dostawców) oraz w niewielkim stopniu koszty prewencji. Obowiązek pełnej identyfikowalności produktów w Unii Europejskiej wszedł w życie zgodnie z rozporządzeniem nr 178/2002 z dniem 1 stycznia 2005 roku.

1.3. Koszty ekonomiczne i społeczne wybuchów epidemii chorób związanych z niewłaściwą jakością zdrowotną żywności

Każdy wybuch epidemii spowodowanej zagrożeniami żywności wiąże się z kosztami – są to zarówno koszty hospitalizacji, utraty zdrowia i życia, koszty wypłaconych odszkodowań, koszty związane z mniejszą wydajnością pracy. Najczęściej cytowane źródła amerykańskie podają liczbę 325000 hospitalizacji rocznie, dodatkowo dochodzi 5200 zgonów rocznie. Liczba zakażeń i chorób mających swoje źródło w żywności sięga 76 milionów (dane

dotyczące terenu Stanów Zjednoczonych). Jednocześnie brakuje dokładnych oszacowań w kwestii kosztu zatruc pokarmowych. Problemy w estymacji zjawiska można podzielić na te epidemiologiczne i metodologiczne [Buzby, Roberts, 2009]. Część autorów i badaczy skupia się w swoich szacunkach na jednym konkretnym patogenie, inni analizują zatrucia i ich skutki w ujęciu czasowym, terytorialnym, czy też ze względu na źródło pochodzenia pokarmu. Skutkuje to niemożnością porównania wyników poszczególnych autorów. Różne są także metodologie pomiaru kosztów. Przyjmuje się dwie główne grupy metodologii szacowania kosztów związanych z epidemiami - pieniężne i niepieniężne [Buzby, Roberts, 2009]. Najpopularniejszą w pierwszej grupie jest metoda COI (Cost-of-Illness), czyli szacowanie kosztu choroby. Koszt ten obejmuje zarówno koszty bezpośrednie, jak i koszty pośrednie. Do kosztów bezpośrednich należą bezpośrednio koszty medyczne i koszty niemedyczne – dokładny podział metodologii COI jest pokazany na rysunku 2.

Rysunek 2 Metodologia COI – podział kosztów choroby



Źródło: opracowanie własne

Według metodologii COI każdy z przypadków jest przydzielany do jednej z czterech grup (kryterium jest wielkość ryzyka oraz konieczne do podjęcia środki zaradcze). Następnie szacowany jest koszt choroby dla każdej z czterech grup. Jest to metodologia bardzo prosta w zrozumieniu oraz ukazująca całość kosztów (bezpośrednich i pośrednich). Jest także najczęściej wymieniana w literaturze. Za pomocą metody COI oszacowano między innymi koszt wszystkich chorób wywołanych przez skażoną żywność w Australii (według szacunków 1,25 mld dolarów australijskich [Abelson, Forbes, Hall, 2006]), Nowej Zelandii (55 milionów dolarów [Scott, Scott, Lake, 2000], ale tylko uwzględniając choroby zakaźne), w Szwecji, w Chorwacji oraz w Stanach Zjednoczonych. W USA analizie poddawano zarówno pojedyncze drobnoustroje (*Listeria monocytogenes* powodująca straty rzędu pół miliarda dolarów rocznie [Roberts, Pinner, 1990]) jak i grupy chorób (oszacowanie przez Todda kosztów ostrych zatruc pokarmowych spowodowanych przez bakterie w Stanach Zjednoczonych oraz w Kanadzie – stanowiło to w 1989 roku w sumie blisko 9 miliardów dolarów [Todd, 1989]. W innych przyjętych metodologiach koszty różnią się znacząco. Metoda WTP jest drugą z metod szacowania pieniężnych skutków zatruc pokarmowych. Nie posiada głównych wad metody COI, ale jednocześnie w metodzie WTP (Willingness-to-Pay – chęć/gotowość do płacenia) uwzględnia się zupełnie inne koszty niż w metodzie COI. Istotą tej metody jest szacowanie kosztów na podstawie pomiaru wielkości zasobów, jakie konsument jest w stanie poświęcić, by uniknąć ryzyka utraty zdrowia. Najczęściej stosuje się ją w ocenie rynku pracy, gdzie w miarę wzrostu ryzyka utraty życia w pracy oczekiwania płacowe rosną [Buzby, Roberts, 2009]. Roberts oszacował metodą WTP koszt dla Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej (koszt przekraczający 1,4 bilionów²⁴ dolarów [Roberts, 2007] – ten sam autor 18 lat wcześniej szacował metodą COI koszt wszystkich chorób spowodowanych przez bakterie zawarte w żywności na ok. 5 miliardów dolarów [Roberts, 1990] - szacunek zbliżony do obliczeń Todda - czyli według siły nabywczej ok. 100 miliardów dolarów z roku 2007). Wadą w ocenie kosztów zatruc pokarmowych jest nieporównywalność danych pomiędzy różnymi badaniami.

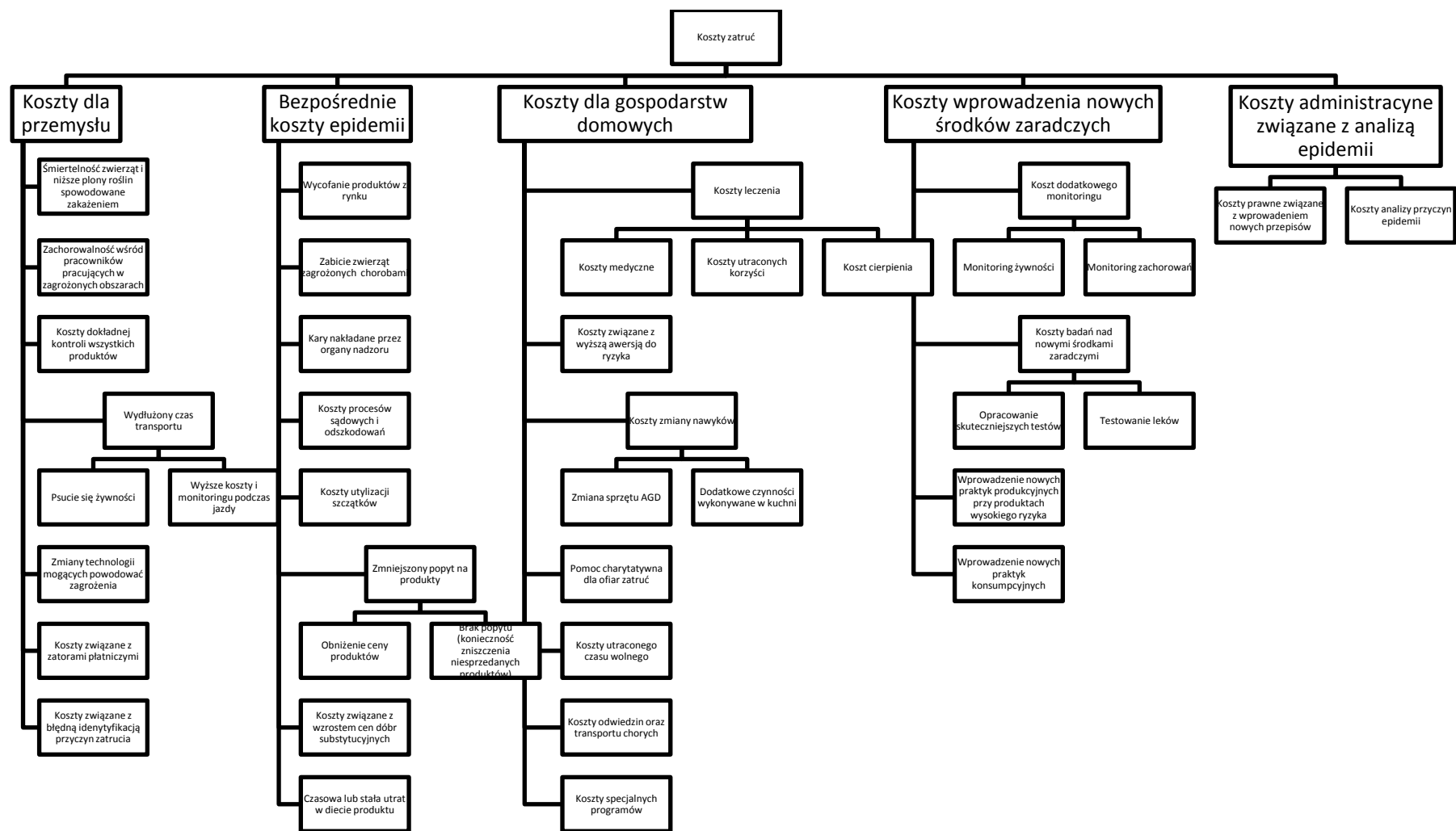
Osobną grupą metod oceny zagrożeń epidemiologicznych związanych z niewłaściwą jakością zdrowotną żywności są metody niepieniężne. Do najpopularniejszych i najczęściej stosowanych można zaliczyć HALY (Health-adjusted Life Years), a w ramach niej DALY (Disability-adjusted life years) i QALY (quality-adjusted life years) [Roberts, 1990]. Według WHO DALY w ocenie bierze pod uwagę lata życia utracone z powodu przedwczesnej śmierci

²⁴ \$1,4 trillion oznacza 1400 miliardów – różnice w nazewnictwie wynikają z różnego tłumaczenia nazw wielkich liczby – miliardów (*billions*), bilionów (*trillions*), trylionów (*quintillions*), kwintylionów (*nonillions*)

oraz lata przeżyte z niepełnosprawnością. Dzięki takiej definicji miara jest porównywalna na całym świecie i wyraża się ją w utraconych latach zdrowia (1 DALY to jeden utracony rok zdrowego życia. Miarę DALY w swoich badaniach wykorzystał m.in. Havelaar, który stwierdził, że każdy przypadek/każde ognisko występowania bakterii *Campylobacter* spp. niesie za sobą koszt 1400 DALY, czyli skraca życie ludzi w sumie o 1400 lat [Havelaar, 2000].

Podane powyżej metody uwzględniają koszty związane pośrednio i bezpośrednio z chorobą – koszty utraty zdrowia, życia, koszty hospitalizacji, koszty mniejszej wydajności pracy, koszty opiekunek i wiele innych. Pełne zestawienie tych kosztów przedstawia rysunek 6. Obejmuje on także dwa rodzaje kosztów: straty producentów związane z wycofaniem swoich produktów z rynku oraz straty związane z gwałtownym spadkiem popytu na poszczególne asortymenty produktów. Część z wymienionych kosztów można zaklasyfikować do kilku różnych grup, jednak podział ukazuje szerokie spektrum obszarów, które zostają dotknięte negatywnymi skutkami zatruc. Praktycznie każdy z tych skutków ma wymiar finansowy, chociaż pewnych kosztów nie sposób wyrazić ilościowo. Trudne jest wyrażenie pieniężnie strat związanych z bólem, ze stresem związanym rozprawami sądowymi, strat związanych z utratą pracy i poszukiwaniem nowej. Ciężko ocenić także utratę wizerunku jak i wielkość dodatkowych nakładów na monitoring. W tym miejscu pojawia się inny aspekt, który należy także wziąć pod uwagę przy szacowaniu kosztów epidemii zatruc pokarmowych. Jest to fakt, że czasami oszacowane wysokie koszty zatruc okazują się korzyścią dla firm i dla jednostek nadzoru. Przyczyniają się bowiem do zwiększonych nakładów na badania i systemy monitorujące, co pozwala lepiej przeciwdziałać epidemiom w przyszłości oraz zmniejsza ich częstotliwość występowania i potencjalne skutki. Dzięki poprawie procedur w firmie i wyeliminowaniu procesów mogących generować ryzyko możliwe staje się produkowanie wyrobów bezpieczniejszym oraz o dłuższym terminie przydatności. Ogranicza to straty związane z psuciem się surowców podczas transportu oraz pozwala wchodzić na nowe rynki. Wprowadzenie nowych technologii produkcji staje się także okazją do optymalizacji procedur kontrolnych oraz do zmniejszania kosztów jakości (szczególnie w kwestii oceny i kosztów błędów). Ostatnimi beneficjentami wybuchów epidemii są producenci wszystkich wyrobów substytucyjnych do wycofywanych z rynku oraz wyrobów, których spożycie/użycie wzrastało podczas epidemii (np. drób zamiast wołowiny w przypadku epidemii BSE w Wielkiej Brytanii).

Rysunek 3 Podział kosztów związanych z epidemiami zatruc pokarmowych



Źródło: opracowanie własne

1.4. Koszty ponoszone przez producentów podczas wybuchów epidemii zatruc pokarmowych

Oszacowanie kosztów ponoszonych przez producentów różni się od szacowania kosztów zatruc z punktu widzenia konsumentów. W przypadku konsumentów straty ponoszą przede wszystkim osoby chore, ich bliscy i rodziny, a w mniejszym stopniu pozostałe otoczenie. W przypadku producentów koszty zatrucia ponosi cała branża lub kilka branż. W wielu przypadkach wina jednego zakładu przekłada się na bankructwa kilkudziesięciu innych.

W poprzednim rozdziale podano oszacowania dotyczące kosztów wszystkich zatruc pokarmowych w USA, Kanadzie, Nowej Zelandii i innych krajach. Poza szacowaniem COI istotne jest również oszacowanie strat producentów. Poniżej zestawiono koszty kilku przypadków związanych z zatruciami pokarmowymi oraz z zanieczyszczeniem żywności.

Chorobą, która jest bezpośrednio związana z zatruciem metalami ciężkimi, była choroba Minamata (zatrucie metylortęcią) spowodowana spuszczeniem do rzeki resztek katalizatora. Proceder trwał przez ok. 30 lat (1932 – 1960). Mimo wykrycia objawów już w 1956 roku i znalezienia przyczyn w roku 1958 (odpady z fabryki Chisso powodujące skażenie wody rtęcią do poziomu 0,2%, czyli takiego, dla którego opłacalne ekonomicznie staje się wydobycie przemysłowe) niebezpieczna produkcja istniała do roku 1960. Do tego czasu nie były podejmowane konkretne działania. Było to związane z poparciem udzielonym zakładom Chisso przez różne ministerstwa.²⁵ Szacuje się, że z powodu choroby Minamata zmarło ok. 1800 osób (z blisko 3000, u których stwierdzono chorobę). Jednocześnie odszkodowania otrzymało ponad 10 000 osób. Według danych japońskiego Ministerstwa Środowiska roczne koszty związane z chorobą Minamata wyniosły ok. 13 mld jenów/rok (wydatki związane z opieką zdrowotną, odszkodowaniami dla chorych i ich rodzin oraz z oczyszczeniem Zatoki Minamata z rtęci – oczyszczenie ponad 1,5 mln metrów sześciennych ziemi i osadów z dna). Dla porównania koszty podjęcia działań zaradczych (kontrola i środki prewencyjne) podjętych przez koncern Chisso to ok. 120 mln jenów rocznie (czyli mniej niż 1%)²⁶. Według umowy z roku 2001 pacjenci otrzymywali odszkodowanie w wysokości ok. 300000 jenów rocznie, pokrycie kosztów leczenia do 40000 jenów miesięcznie oraz ok. 22 miliony jenów wypłaty jednorazowej.²⁷ Całkowity koszt choroby Minamata można oszacować na ponad 200

²⁵ National Institute for Minamata Disease (2001) *What We Have Learned from the Experience of Minamata Disease - Issues during the Occurrence of the Disease and up to 1968 -In the Hope of Avoiding Repetition of the Tragedy of Minamata Disease* The Social Scientific Study Group on Minamata Disease, NIMD

²⁶ <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/ch6.html>

²⁷ <http://www.env.go.jp/en/chemi/hs/minamata2002/ch4.html>

miliardów jenów (czyli ok. 7 miliardów złotych). Należy jednak pamiętać, że wypłaty odszkodowań się jeszcze nie zakończyły. Porównując obliczony koszt choroby Minamata w Japonii z kosztami szacowanymi w USA można zauważyć znaczące różnice – szacowany w Japonii koszt był dużo niższy, niż w USA. Biorąc jako punkt odniesienia rok 2001, koszt choroby Minamata wyniósł ok. 2 – 3 miliarda dolarów. Koszt zatruc pokarmowych w USA jest przynajmniej 20 – 30 razy wyższy. Dane te jednak są trudne do porównania ze względu na odległość w czasie oraz problemy w oszacowaniu ludzkiego życia.

Dwa inne przypadki dotyczące zanieczyszczenia żywności także pochodzą z Azji – jeden dotyczy zanieczyszczenia mleka dla dzieci melaminą [Qiao, Guo, Klein, 2010] (którą znaleziono także w proszku jajecznym oraz w proszku do pieczenia), a drugi zanieczyszczenia tą samą substancją karmy dla zwierząt. Szacuje się, że dwa największe chińskie koncerny zajmujące się produkcją mleka straciły w wyniku wybuchu skandalu ponad 500 mln dolarów (szacunki dotyczące ilości zgonów oraz ilości dzieci dotkniętych chorobą nie są potwierdzone, ponieważ chiński rząd nie ujawnił takich danych – oficjalnie mówi się o 3 zgonach, natomiast szacunki zachodnie to kilkanaście zgonów i ponad 100000 dzieci dotkniętych chorobą). Straty pozostałych producentów były podobne [Qiao, Guo, Klein, 2010]. Szacunek nie uwzględnia przy tym spadku popytu na produkty firm objętych skandalem. W przypadku firm chińskich późniejsze badania wykazały, że konsumenci wrócili do swoich przyzwyczajeń i sprzedaż osiągnęła poziom sprzed tzw. *baby milk scandal*, jednak zaufanie konsumentów zostało nadwątlone [Qiao, Guo, Klein, 2010].

W przypadku innego produktu i skandalu z nim związanego zaufanie konsumentów zostało poważnie nadszarpnięte. Dodatkowo doszło do trwałej zmiany nawyków żywieniowych [Corsi, 2005]. Epidemia BSE (zwana popularnie „chorobą szalonych krów”) dotknęła blisko 200000 osób, z czego blisko 300 osób zachorowało na chorobę Creutzfeldta-Jakoba. Pierwsze przypadki choroby stwierdzono w Wielkiej Brytanii w roku 1986, natomiast w roku 1996 został wydany dziesięcioletni zakaz na eksport wołowiny z Wielkiej Brytanii do pozostałych krajów UE. Według nieoficjalnych danych brytyjskiego Ministerstwa Rolnictwa [Atkinson, 1999] koszt związany z epidemią BSE wyniósł w roku 1996 ponad półtora miliarda funtów. Do roku 1999 łączny koszt epidemii przekroczył 3,5 miliarda funtów. Sprzedaż wołowiny w Wielkiej Brytanii spadła o 25 – 40%, eksport został całkowicie wstrzymany, cena wołowiny spadła o co najmniej 25%, a niższa produkcja i sprzedaż przemysłu mięsnego spowodowała spadek brytyjskiego PKB aż o 0,1 – 0,2%. Przemysł związany z wołowiną odpowiada za ponad 0,5% brytyjskiego PKB (uwzględniając wszystkie etapy produkcji – *from farm to fork*).

Koszt ogólny byłby znacznie wyższy, ale straty dla przemysłu mięsnego zostały ograniczone poprzez wzrost popytu na substytuty – drób, wieprzowinę i inne.

Producenci mogą ponosić straty nie tylko w skutek bycia producentem wyrobu stwarzającego ryzyko (producenci wieprzowiny, producenci drobiu podczas epidemii tzw. ptasiej grypy i wielu innych). W maju w roku 2011 wybuchła w Europie epidemia bakterii E. coli szczep O104:H4. Efektem była śmierć 43 osób (według danych EDEC²⁸) i blisko 4000 przypadków zachorowań. Poza Unią Europejską śmierć poniosła 1 osoba (w Stanach Zjednoczonych).²⁹ Pierwsze hipotezy winą za wybuch epidemii obarczyły ogórki pochodzące z Hiszpanii, jednak dalsze badania wykluczyły tę hipotezę. W wyniku paniki na rynku warzyw popyt drastycznie spadł, część krajów wprowadziła zakaz importu warzyw pochodzących z Europy (Rosja, Zjednoczone Emiraty Arabskie). Przedwczesna i niepotwierdzona informacja spowodowała wśród producentów warzyw olbrzymie straty – według danych Komisji Europejskiej na kompensację strat przeznaczono 210 milionów euro. Sami farmerzy oszacowali swoje straty na ponad 400 milionów euro (biorąc pod uwagę tylko jeden tydzień, w czasie którego warzywa zostały na polach i w magazynach)³⁰. Straty ludzkie szacuje się na blisko 3 miliardy euro (na sumę tą składają się koszty hospitalizacji, odszkodowań, koszty śmierci, koszty utraconego zdrowia, dalszą rehabilitację, koszty utraconych zarobków, zwolnień lekarskich i inne) [Marler, 2011].

W przypadku wybuchu epidemii E.coli w Europie (oraz podobnej w USA w roku 2006) wystąpiły podobne mechanizmy – przedwcześnie wydane przez organy nadzoru/laboratoria oświadczenia ostrzegały ludzi przed zagrożeniem, myląc się co do rzeczywistego źródła. W USA straty farmerów wyniosły co najmniej 80 milionów dolarów (producenci sałaty w Kalifornii), w Europie było to minimum 400 milionów euro (jednak straty producentów będą dużo większe ze względu na zerwanie kontraktów handlowych na warzywa eksportowane m.in. do Rosji, gdzie zamiast warzyw pochodzących z Bułgarii, Rumunii i z Polski importuje się warzywa tureckie oraz z krajów Azji Środkowej i z krajów kaukaskich. Jednocześnie można zastanawiać się, czy główną przyczyną tak dużych strat farmerów oraz zamknięcia przez inne państwa rynków była przedwcześnie wydana decyzja o wskazaniu ogórka jako

²⁸ EDEC – Europejskie Centrum Zapobiegania i Kontroli Chorób (The European Centre for Disease Prevention and Control)

²⁹ http://ecdc.europa.eu/en/healthtopics/escherichia_coli/epidemiological_data/Pages/Epidemiological_updat es.aspx

³⁰ www.aljazeera.com

winowajcy, czy też powodem było zbytne zawierzenie wynikom badań (lub też presja czasu ciążąca na laboratoriach).

W rozdziale przedstawiono podział zagrożeń żywności, przybliżono problemy identyfikowalności produktów oraz ukazano wyliczenia kosztów epidemii pochodzenia pokarmowego. Udało się, na podstawie przykładów szacowania kosztów kilku epidemii, pokazać, że w zglobalizowanym świecie każde, nawet najmniejsze zakażenie żywności może mieć gigantyczne skutki finansowe, a właściwe określenie źródła zagrożenia (na podstawie wyników badań laboratoryjnych) oraz wycofanie zagrożonych produktów (dzięki identyfikowalności) może te skutki w sposób znaczący ograniczyć. Jednocześnie należy zauważyć, że pochopne i pospieszne publikowanie wyników badań i wydawanie na podstawie tego decyzji nie tylko może nie chronić konsumenta przed rzeczywistym zagrożeniem, ale ponadto może spowodować daleko idące skutki ekonomiczne.

2. Metale ciężkie w żywności

Metale ciężkie w żywności są zagrożeniem bardzo powszechnym – dotyczy to zarówno żywności przetworzonej jak i nieprzetworzonej. Analizując dane zawarte w systemie RASFF można stwierdzić, że ilość zgłoszeń dotyczących metali ciężkich w żywności, paszach i materiałach mających kontakt z żywnością stale i systematycznie rośnie.

Na rysunkach poniżej przedstawiono ewolucję liczby zgłoszeń³¹ (w tym alertów) w ramach systemu RASFF³² w latach 1996 – 2010 (w latach wcześniejszych ilość zgłoszeń i alertów dotycząca metali ciężkich była znikoma).

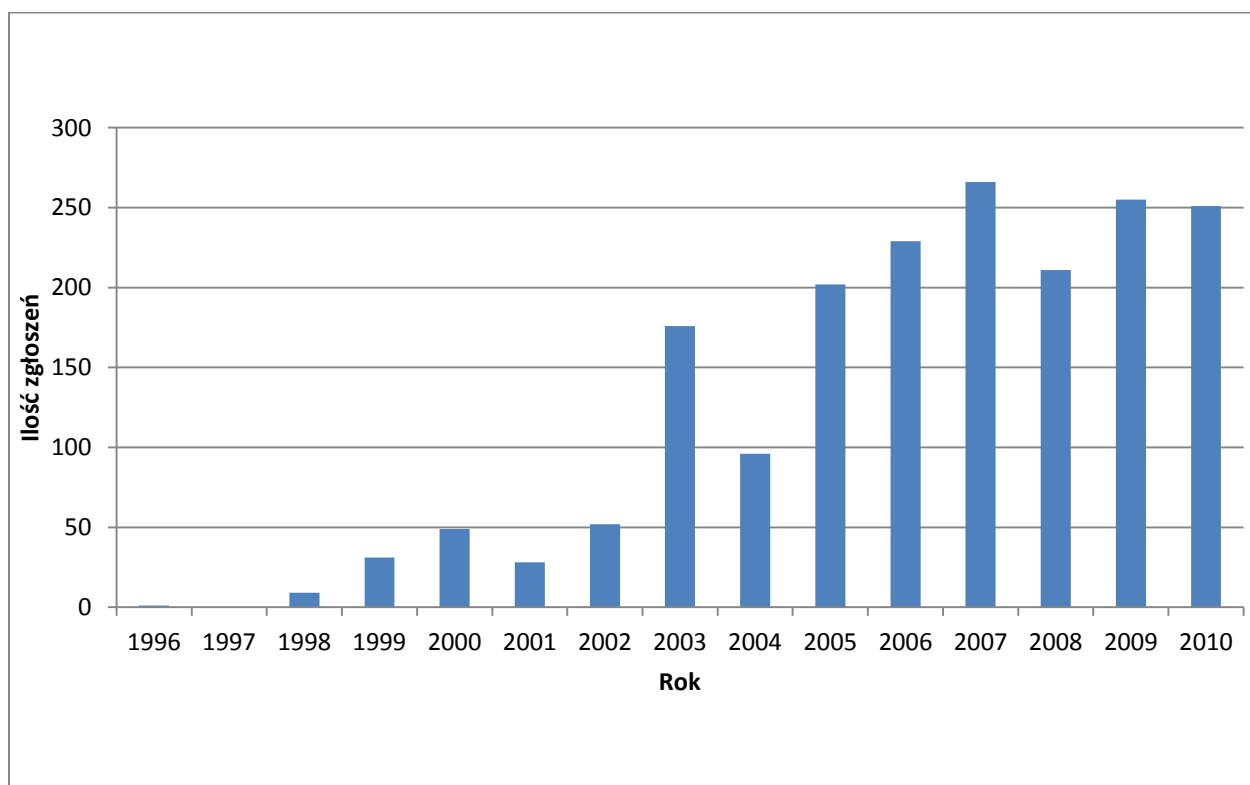
³¹ W ramach systemu RASFF funkcjonują 4 rodzaje zgłoszeń:

- powiadomienie o zagrożeniu (Alert Notification) - odnosi się do sytuacji, gdy konieczna jest natychmiastowa interwencja. Powiadomienie ma celu przekazanie krajom członkowskim informacji, by te mogły zweryfikować, czy produkt będący zagrożeniem znajduje się na ich rynku;
- powiadomienie informacyjne (Information Exchange) - nie wymaga podjęcia natychmiastowej interwencji, ale może dostarczać przydatnych informacji o źródle zagrożenia. Dotyczy to sytuacji, gdy żywność/pasza została zidentyfikowana jako niebezpieczna, ale jednocześnie nie dotarła ona na rynki stron zainteresowanych. Powiadomienie informacyjne najczęściej dotyczy żywności, która została zidentyfikowana na jednym z punktów kontroli/punktów granicznych. Jego celem jest niedopuszczenie, by wadliwe produkty dotarły na rynek inną drogą i w ten sposób mogłyby zagrozić konsumentowi
- wiadomości/informacje (News)] - dostarczają innych przydatnych informacji niezwiązanych bezpośrednio z wystąpieniem zagrożenia żywności. Są to wszystkie informacje, które nie są alertami i powiadomieniami, ale które mogą wzbudzić zainteresowanie organów kontrolnych.
- zawrócenie z granicy (Border Rejection) - informacja o takim zdarzeniu także trafia do zainteresowanych organów. Dzięki temu można zwrócić uwagę na pewne grupy towarów lub wzmocnić czujność w przypadku niektórych zagrożeń (przed rokiem 2007 funkcjonowały tylko trzy pierwsze typy powiadomień)

Szerzej o tematyce powiadomień w ramach systemu RASFF: [Maleszka, Matuszak, 2008, Maleszka, Matuszak, 2009] oraz http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/notifications_en.htm

Od roku 2003 można zaobserwować stały wzrost ilości zgłoszeń. O ile w latach 1979 – 1996 zgłoszeń dotyczących metali ciężkich praktycznie nie było (na 1916 zgłoszeń w ramach systemu do 9 lutego 2011 — tylko 17 dotyczyło przypadków przed rokiem 1996)³³. Do roku 2002 zgłoszeń było w sumie 187 – czyli tylko o 11 więcej niż w roku 2003. Pomijając rok 2004 ich liczba rośnie, obecnie jest na poziomie ok. 250 zgłoszeń na rok. Wzrost w roku 2003 był spowodowany między innymi dużą ilością zgłoszeń dotyczących zbyt dużej zawartości kadmu w produktach rybnych.³⁴

Rysunek 4 Ilość zgłoszeń dotyczących metali ciężkich w ramach systemu RASFF w latach 1996 – 2010



Źródło: opracowanie własne

W przypadku alertów (rysunek poniżej) wzrost ich liczby nastąpił w roku 2005 – w latach wcześniejszych było tylko o kilka alertów więcej niż w samym roku 2005 (w latach 1979 – 2004 w systemie RASFF znalazły się tylko 84 alerty – z czego zaledwie 21 zostały zgłoszone przed rokiem 2001, dlatego na rysunku nie uwzględniono lat 1979 - 1995) [Raporty RASFF z lat 2003 – 2010].

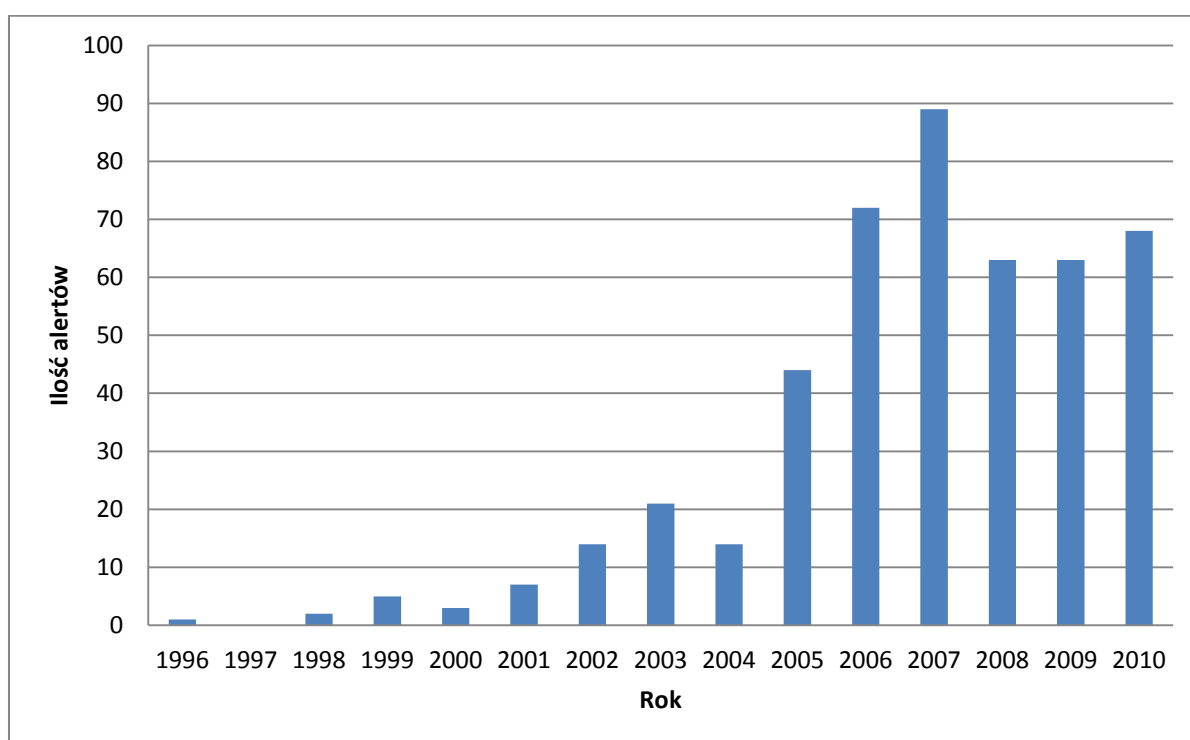
³² System RASFF szerzej opisany jest w rozdziale 4.4.

³³ Dane na podstawie raportów RASFF z lat wcześniejszych

³⁴ Raport RASFF z roku 2003

Większość zgłoszeń w ramach systemu dotyczy trzech metali – ołowiu, kadmu i rtęci. Ponad 50% alertów dotyczących metali ciężkich dotyczy produktów, w których wykryto zbyt wysoki poziom rtęci. Powyżej 25% alertów odnosiło się do kadmu i ołowiu, 7% do arsenu, 5% do cyny. Pozostałe metale nie przekroczyły 1%. W przypadku zgłoszeń (*notification*) ponad 35% dotyczyło rtęci, co trzecie zgłoszenie dotyczyło kadmu, jedno na siedem zgłoszeń dotyczyło ołowiu, jedno na osiem zgłoszeń dotyczyło chromu. Oprócz tego odnotowano ponad 100 zgłoszeń dotyczących niklu i arsenu (odpowiednio 159 i 117), co stanowiło 8,6% i 6,3% wszystkich zgłoszeń.

Rysunek 5 Ilość alertów dotyczących metali ciężkich w ramach systemu RASFF w latach 1996 – 2010



Źródło: opracowanie własne

Jak dowodzą tego badania przeprowadzane w różnych częściach świata zanieczyszczenie żywności metalami ciężkimi jest zjawiskiem powszechnym. Podczas badań przeprowadzanych w Rumunii na blisko 2000 próbek żywności (mięso, pieczywo, soki, warzywa i inne) znaleziono ołów i kadm w każdej z nich. Średnia zawartość ołowiu i kadmu w zależności od rodzaju produktu wahała się od 0,02 – 0,08 mg/kg [Hura, Hura, 2006].

W przypadku ryb badania pokazują, że problem także jest poważny (zawartość ołowiu i kadmu w jadalnych częściach 68 najpopularniejszych gatunków ryb sięgała poziomu 185 µg/kg (ołów) i 2,12 µg/kg (kadm) [Celik, Cakli, 2004]. Chociaż w przytoczonych badaniach

nie zanotowano żadnego przypadku przekroczenia przepisów prawnych, to jednak problem istnieje (szczególnie uwzględniając fakt, że metale ciężkie kumulują się w organizmie).

2.1. Źródła zagrożeń metalami ciężkimi

Można wyróżnić kilka głównych źródeł zanieczyszczenia żywności metalami ciężkimi³⁵:

- Metale pochodzące z gleby
 - Występujące naturalnie w glebie,
 - Znajdujące się w glebie wskutek działalności człowieka takiej jak: używanie dużej ilości nawozów sztucznych, stosowanie dużej ilości środków ochrony roślin, prace górnicze (szczególnie odkrywkowe), wylewanie ścieków, wyrzucanie odpadów je zawierających i inne,
- Metale pochodzące z powietrza
 - Jako składnik pyłów przemysłowych osiadających na naziemnych częściach roślin (pyły pochodzące ze spalania odpadów, z wyrobisk górniczych, z elektrowni),
 - Ze spalin (w krajach, gdzie stosuje się benzynę ołowiową),
 - Inne,
- Metale pochodzące z wody
 - Stosowanie do celów rolniczych zanieczyszczonej wody
 - Woda z zakładów przemysłowych,
 - Woda z pól, gdzie stosowano środki ochrony roślin zawierające metale ciężkie,
 - Zanieczyszczenie oceanów i innych siedlisk zwierząt wodnych
- Inne źródła
 - Zwierzyna łowna (z kawałkami ołowianego śrutu) [Haldimann, Baugarnter, 2002]

Literatura podaje, że ilość metali ciężkich w żywności zależy nie tylko od ich obecności w środowisku, ale także od stopnia dojrzałości zbieranych plonów, rodzaju gleby oraz ilości używanych środków ochrony roślin, które nawet jeśli nie zawierają metali ciężkich to poprzez zmianę fizykochemicznych właściwości gleby (pH, biodostępność niektórych pierwiastków) mogą wpływać na zwiększone wchłanianie tych metali. Zanieczyszczenie powietrza

³⁵ Źródła pochodzenia metali ciężkich w żywności można podzielić również inaczej – jak choćby na źródła pochodzenia naturalnego i antropogeniczne. Przedstawiony podział ma celu wskazanie szerokiego spektrum źródeł, skąd do żywności, a w konsekwencji do organizmu ludzkiego mogą przedostać się metale ciężkie.

powoduje nie tylko skażenie liści i odkrytych części roślin, ale wpływa także na górne partie gleby. Według indyjskich badań ciężko jest jednoznacznie stwierdzić główne źródło zanieczyszczeń żywności metalami ciężkimi. Wysoki poziom metali ciężkich zaobserwowano zarówno na obszarach, gdzie wykorzystywano w rolnictwie wodę pochodzącą z zakładów przemysłowych, uprawy położone przy autostradach (gdzie skażone były zarówno rośliny, jak i gleba), jak i uprawy, gdzie jako nawóz stosowano obornik i osady z oczyszczalni ścieków, ze stacji uzdatniania wody oraz inne formy biomasy. Duży wpływ na zawartość metali ciężkich w plonach ma ich stężenie w glebie [Sharma, Agrawal, Marshall, 2008, McBride, 2003]. Metale ciężkie częściej kumulują się w liściach i korzeniach, a o wiele rzadziej w częściach roślin takich, jak owoce czy łodygi. Problem metali ciężkich w glebach jest trudny do rozwiązania – w Szwecji stwierdzono, że pomimo zakazu używania rtęci w bateriach w dalszym ciągu można znaleźć jej pozostałości – może to być spowodowane nieefektywnym usuwaniem metali ciężkich z baterii, ale także nieskutecznym sortowaniem baterii zawierających rtęć. Zagadnienie dotyczyło lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku [Lindquist, 1995], jednak problem odpadów zawierających metale ciężkie pozostał – mimo stosowania benzyny bezołowiowej. Gleby dalej zanieczyszczone są metalami ciężkimi – o ile w Polsce jest to niewielki odsetek gruntów (3%), to są kraje, gdzie kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt procent powierzchni ma podwyższoną (w stosunku do naturalnej) zawartość kadmu, ołowiu czy rtęci. Proces naturalnego oczyszczania gleby trwa setki lat (a zanieczyścić można bardzo szybko – szczególnie wskutek nieodpowiedzialnej polityki rolnej może się to stać w ciągu kilku - kilkunastu lat – przykładem jest Holandia). Problemu nie rozwiązuje rolnictwo ekologiczne, ponieważ w chwili obecnej zawartość miedzi, cynku, ołowiu i innych metali ciężkich w nawozach organicznych jest niejednokrotnie dużo wyższa niż w nawozach sztucznych (choć są uważane za źródło metali ciężkich w glebach rolniczych – szczególnie w krajach wysoko rozwiniętych). Sytuację pogarsza stosowanie gotowych pasz – w Holandii zawierają one nawet do 10mg/kg miedzi i do 40 mg/kg cynku. Są to wartości poniżej dopuszczalnych poziomów, jednak naukowcy zalecają zmniejszenie tych limitów. Szacuje się, że rocznie do gleby trafia ponad 1 gram kadmu, 13 gramów ołowiu, 25 gramów miedzi, 40 gramów chromu i 110 gramów cynku (na hektar gruntów). W Holandii jest to prawie 240 gramów miedzi, 670 gramów cynku i ponad 2 gramy kadmu. W innych krajach wysoko rozwiniętych wartości te są podobne (szczególnie w krajach o dużym zużyciu nawozów) [Dach, Starmans, 2005]. O ile głównym źródłem metali ciężkich trafiających do gleb w Polsce w latach 80 była droga powietrzna, to już 20 lat później najwięcej metali ciężkich pochodziło z nawozów. Ponieważ nie jest możliwe

usunięcie metali ciężkich z paszy, dlatego konieczne jest opracowanie nowych sposobów na zmniejszanie zawartości metali w nawozach naturalnych (elektrooczyszczanie) [UKIE, 2003].

W przypadku metali ciężkich w glebie duża część zanieczyszczeń może pochodzić także z kopalń – w szczególności odkrywkowych (ale nie tylko), które wpływają zarówno na system wodny, jak i na układ warstw w ziemi (powodując także zmiany w krajobrazie). Skutkiem budowy kopalń jest zanieczyszczenie gleb i wód podziemnych składnikami takimi jak: piryty, markazyty, glina i metale ciężkie. Wszystkie negatywnie wpływają zarówno na wielkość plonów, powodują zanieczyszczenie żywności i organizmów żywych metalami ciężkimi [Zocche, 2010].

2.2. Metale ciężkie w herbacie

Jednym z zanieczyszczeń niebezpiecznych dla człowieka, które może znaleźć się w herbacie jest ołów i inne metale ciężkie. Ilość zanieczyszczeń jest różna i zależy od wielu czynników, jednak istotny jest sam fakt, że takie zagrożenie istnieje. W herbacie znajduje się także wiele innych pierwiastków, których wpływ należy ocenić i kontrolować, by poziom poszczególnych pierwiastków i związków nie przekroczył zalecanych wartości³⁶ [FAO/WHO, 1989, 1993, 2000, International Organization for Standardization, 2004]. Kwestie prawodawstwa dotyczącego metali ciężkich w żywności oraz wymagań dla herbaty zostały poruszone w kolejnym rozdziale. Wśród innych (poza ołowiem) metali, których nadmiar znajduje się w herbacie należy wymienić przede wszystkim glin, miedź, kadm, cynk oraz mangan [Fernandez, Pablos, Martin, Gonzalez, 2002, Tsushida, Takeo, 1977, Mehra, Baker, 2007, Mierzwa J i inni, 1998, Narin i inni, 2004, Jin i inni, 2005, 2008]. Jak pokazują badania herbata zawiera także duże ilości fluoru. Niektórzy autorzy podają także, że w herbacie mogą znaleźć się większe od oczekiwanych ilości kobaltu [Narin, Soyak, 2003].

Można wyróżnić dwa podstawowe źródła zanieczyszczeń herbat:

- środowiskowe
 - wchłanianie z gleby,
 - wchłanianie z powietrza;
- spowodowane przechowywaniem i nieodpowiednią obróbką
 - Przechowywanie w pojemnikach zawierających ołów (migracja ołowiu do materiału roślinnego),

³⁶ Kwestie te są regulowane przez wielu czołowych eksporterów herbaty, którzy ustalają własne standardy, np. standardy ustalone przez Chiny (Chinese ministry of Health (1988) *Chinese Tea Hygiene Standard GB 9679-1988*)

- Zbieranie herbaty za pomocą maszyn zawierających ołów (w ostrzach),
- Stosowanie środków ochrony roślin.

Ołów bardzo dobrze wchłania się z gleby przede wszystkim ze względu na jej kwaśny odczyn – w takim środowisku istnieje dużo większa dostępność dla części podziemnych krzewów herbacianych. Jednakże istnieją także badania stwierdzające, że brak jest wyraźnej dodatniej korelacji pomiędzy stężeniem ołowiu w glebie, a jego stężeniem w krzewach herbacianych. Stwierdzono, że im niższe pH, tym większy procent ołowiu zawartego w glebie mógł być wchłonięty przez roślinę. Podobnie jest z innymi roślinami - przy bardziej zakwaszonej glebie (korzystanie z nawozów) ilość metali ciężkich wzrasta [Jin i inni, 2005, Davies, 1995]. Drugim czynnikiem wpływającym na ilość ołowiu pochodzącego z gleby jest ilość materii organicznej – w tym przypadku zachodzi także dodatnia korelacja [Han i inni, 2005].

Drugim źródłem ołowiu jest powietrze – herbata wchłania ołów za pomocą liści. Dzieje się tak szczególnie w miejscach, gdzie jest duży ruch samochodowy oraz rozwinięty przemysł. Co prawda zawartość ołowiu w powietrzu zmniejszyła się po zakazie stosowania dodatków z ołowiem w benzynie, ale zakaz ten dotyczył głównie krajów dobrze rozwiniętych (Europa Zachodnia, Ameryka Północna). Zakaz ten zmniejszył także ilość ołowiu w wodzie oraz zmniejszenie ogólnej ekspozycji na ołów (zakaz stosowania w farbach, lakierach i innych). Niestety nie dotyczy to głównych rejonów uprawy herbaty – Chin, Indii, Sri Lanki czy Kenii i Indonezji [Han, 2006].

Przetwórstwo herbaty – jej obróbka od zebrania liści z krzewów do otrzymania gotowego produktu – jest także etapem, gdzie może dochodzić do zanieczyszczenia. Według badań [Jin, He i inni, 2005] podczas usuwania z liści wody, ich skręcania oraz podczas otrzymywania gotowego produktu ilość ołowiu może zwiększać się o 10 – 60%. Przemycanie liści wodą destylowaną zmniejszało ilość ołowiu nawet o 40% - dotyczyło to szczególnie upraw znajdujących się w pobliżu dróg, jednak ich mycie dawało najlepszy efekt (ołów znajdował się głównie na liściach, a nie wewnątrz). W kilku przypadkach podczas ostatniego etapu obróbki, ilość ołowiu zmniejszała się – nie była to zmiana znacząca, ale badaczom chińskim trudno ją wyjaśnić.

Liście herbaty, jej korzenie oraz łodygi można uznać za pewnego rodzaju hiperakumulator, który umożliwia wchłanianie ołowiu oraz innych metali (arsenu, kadmu) [Shi Yuan-zhi, Ruan Jian-yun, Ma Li-feng, Han Wen-yan, Wang Fang, 2008, Shi, Ma i inni, 2003], jednak to, co jest jej zaletą w opinii specjalistów w zakresie ochrony środowiska jest jednocześnie poważną

wadą w kwestii herbaty jako środka spożywczego. Jednocześnie wiadomo, że najlepsze w całym krzewie są młode listki. Charakteryzują się one stosunkowo małym stężeniem ołowiu (różnice między listkami młodymi i starszymi są blisko czterokrotne). Spadek był bardzo wyraźny w zależności od odległości od drogi – przeciętnie to ok. 1mg/kg na każde 100 metrów [Han, Shi, 2006]. W opisywanych badaniach wzięto także pod uwagę wpływ ołowiu zawartego w glebie na ten zawarty w roślinie oraz wpływ mycia liści i usuwania zanieczyszczeń z powierzchni. Badania wykazały, że istnieje pewna słaba zależność pomiędzy zawartością ołowiu w glebie i w liściach herbaty (wzięto przy tym pod uwagę także pH gleby). Otrzymano następującą zależność: $\log(\text{Pb}) = 0,33 + 0,48 * (\text{Pb w glebie}) - 0,08 * \text{pH}$ [Han, Shi, 2006]. Niestety współczynnik R^2 dla podanego równania wyniósł tylko 0,25, co oznacza, że równanie wyjaśniło tylko 25% zmienności.³⁷ W przypadku przemywania liści, wyniki były dość zaskakujące – liście młode (1 – 2 lata) nie „zyskiwały” na przemywaniu zupełnie nic. Inaczej było z liśćmi starszymi, gdzie stężenie ołowiu spadało nawet o 20%.

Analizując dostępne wyniki badań można zauważyć olbrzymie różnice w przypadku oznaczania metali ciężkich w herbatach – różnice dotyczą nie tylko herbat z różnych rejonów świata, różnych gatunków i rodzajów, ale wynikają także z tego, kto przeprowadza badania. Według badań chińskich i hinduskich [Shi, 2008] średnia zawartość ołowiu w herbatach z południowych Indii to 0,81 mg/kg (i tylko w pojedynczych przypadkach przekroczyła 1 mg/kg – stwierdzone maksimum to 1,36mg/kg). Jest to bardzo mało, zważywszy, że ich normy krajowe zakładają, że zawartość tego metalu nie powinna przekraczać 10 mg/kg. W przypadku badań polskich autorów [Dmowski, Śmiechowska, Stasiuk, 2008] wartość średnia dla herbat indyjskich oscylowała wokół poziomu 2 mg/kg, a w pojedynczych przypadkach dochodziła do 4 mg/kg. Średnia zawartość ołowiu we wszystkich zbadanych herbatach wyniosła 2,79+/- 2,21 mg/kg. Największe różnice dotyczyły pyłu herbacianego oraz herbaty granulowanej, gdzie w pojedynczych przypadkach zawartość ołowiu przekroczyła 10 mg/kg. Wystąpiły także różnice w zawartości ołowiu zależnie od kraju pochodzenia herbaty – najbardziej zanieczyszczone były herbaty chińskie i wietnamskie – średnio ponad 4 mg ołowiu w kilogramie, a najmniej herbaty afrykańskie (Kenia i Malawi – poniżej 2 mg w kilogramie) [Dmowski, Śmiechowska, Stasiuk, 2008]. Zanieczyszczenie herbat chińskich potwierdzają także inne źródła. Według Han co trzecia próbka herbaty przekracza poziom ustalony przez władze chińskie jako graniczny na poziomie 2 mg/kg

³⁷ R^2 – współczynnik determinacji informuje on o tym, jaka część zmienności całkowitej zmiennej objaśnianej została wyjaśniona regresją liniową względem zmiennych objaśniających

suchej masy [Liu, Zhoua, Zhangd,Wei, 2010]. Można zaobserwować jednocześnie niekorzystny trend – ilość ołowiu w herbacie i innych roślinach uprawianych w Chinach stale rośnie (porównując dane z początku lat dziewięćdziesiątych i obecnie). Jako główną przyczynę przyjmuje się:

- szybką industrializację (w szczególności wzrost produkcji energii elektrycznej pochodzącej ze źródeł konwencjonalnych³⁸),
- wzrost ilości samochodów (i tym samym konsumpcji benzyny ołowiowej),
- coraz częstsze stosowanie nawozów i zakwaszenie gleb,
- postępujące zanieczyszczenie środowiska [Han i inni, 2006, Shi i inni, 2003, 2008].

Przyczyną tego jest także traktowanie krajów azjatyckich (oraz innych krajów rozwijających się) jako miejsca, gdzie można składować odpady elektroniczne (kineskopy, płyty główne, lampy, telefony komórkowe i inne) – ilość odpadów elektronicznych w Korei Południowej w latach 1995 – 2005 wzrosła dwukrotnie, w Chinach nieustannie rośnie ilość sprzętu zakupionego przez gospodarstwa domowe – w ciągu 5 lat (2000 – 2005) ilość sprzedanego sprzętu elektronicznego wzrosła niemalże dwukrotnie. Wśród metali, które znajdują się w wyżej wymienionych sprzętach w dużych ilościach są ołów, kadm, rtęć i chrom [Guoemi, 2006, Park, 2006]. Większość krajów, gdzie składowane są tzw. e-odpady to znaczący producenci herbaty (Chiny, Indie, Wietnam, Indonezja), więc problem dotyczący zawartości metali ciężkich w żywności i w herbacie w szczególności istnieje właśnie tam.

3. Wpływ ołowiu na zdrowie

Ekspozycja i spożycie (wchłanianie) metali ciężkich może spowodować poważne choroby, a w skrajnych wypadkach doprowadzić do śmierci. Ołów, obok arsenu i kadmu, jest metalem dobrze poznanym, z którym ludzkość miała styczność od czasów starożytnych [Hu, 2000]. Literatura najczęściej podaje, że wysoki poziom ołowiu we krwi może nieodwracalnie uszkadzać nerki i system nerwowy [Pagliuca, Mufti, 1990, Ries, Halm, 2007]. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem już ponad 30 lat temu uznała niektóre związki ołowiu za kancerogenne [IARC, 1980]. Niestety ludzki organizm bardzo dobrze go absorbuje [Jin-Young, Kyoung-Bok, Rokho, Sung-II., Domyung, 2008]. Jego wiązania z proteinami

³⁸ Według danych amerykańskich produkcja 1 kWh w elektrowni konwencjonalnej wiąże się z emisją do środowiska 0,023 mg rtęci. Źródło: "Mercury in Lighting" www.newmoa.org/prevention/mercury/imerc/factsheets/lighting.pdf, Northeast Waste Manage Officials' Association

wzmacniają niekorzystny efekt i powodują kumulację tego pierwiastka w organizmie. Nawet przy niewielkich stężeniach zmniejsza się odporność organizmu ludzkiego na wszelakie schorzenia [McCabe, Lawrence, 1991]. Przez część naukowców jest uważany za neurotoksynę, z którą ludzkość spotyka się już ponad 5000 lat [Judy, 1996]. Już Hipokrates opisywał pierwszy przypadek choroby zawodowej, gdzie pod wpływem łożowiu wytapianego z rud robotnicy cierpieli na kolkę łożowiczą. Do narządów najbardziej narażonych na toksyczne działanie łożowiu należą między innymi: wątroba, nerki, szpik kostny i mózg – oprócz tego kumuluje się on w kościach, zębach i włosach. W celu uporządkowania i usystematyzowania wszystkich schorzeń, dokonano podziału schorzeń na rozmaite układy wewnętrzne – zarówno u dorosłych, jak i u dzieci. Dodatkowo osobno zostaną ujęte zagrożenia, które dotyczą kobiet w ciąży.

3.1. Wpływ łożowiu na zdrowie dzieci i dorosłych

Dzieci są bardziej podatne na zatrucie łożowiem niż dorośli – jest to spowodowane szybszym tempem oddychania, aktywnością na linii usta-ręce, a także wyższym wchłanianiem przez układ pokarmowy w stosunku do masy ciała [Ahamed, Siddiqui, 2007]. Dodatkowo ich mózg jest dużo bardziej podatny na uszkodzenia niż mózg osób dorosłych – szczególnie dotyczy to okresu intensywnego rozwoju – od urodzenia do końca okresu dojrzewania [Ziegler, Edwards, Jensen, 1978]. Uszkodzeniu pod wpływem łożowiu w organizmie podlegają także mięśnie. Część wymienionych dolegliwości nie dotyczy dzieci, część z nich występuje tylko u nich. Dawka łożowiu, przy której występują dane objawy jest w przypadku dzieci około czterokrotnie niższa niż u dorosłych³⁹ [Ahamed, Siddiqui, 2007, Karri i inni, 2008].

Układ nerwowy (ośrodkowy i obwodowy), narządy ruchu i ośrodki czucia (zmysły)

Łołów może powodować wiele schorzeń układu nerwowego, narządów ruchu oraz negatywnie wpływać na ludzkie zmysły. Literatura podaje m.in. konwulsje [Smith, Grant, Sors, 1989], zmianę funkcji mózgu i zmianę elektrencefalogramu [Pagliuca, Mufti, 1990, Ries, Halm, 2007, Ahamed, Siddiqui, 2007, Cecil i inni, 2008, Zocche, 2010, Burchfile i inni, 1992] oraz ostrą encefalopatia [Dubi, Schneider, Regli, 1978, Alli, 1977] i inne choroby mózgu [Smith, Grant, Sors, 1989, Schwartz, 1992a, 1992b, Cecil i inni, 2008, Zocche, 2010]. Skutkami nadmiernej ekspozycji na łożów mogą być także zawroty głowy [Smith, Grant, Sors, 1989,

³⁹ Pod dopuszczalną dawką można rozumieć 3 wskaźniki - PTWI - Provisional Tolerable Weekly Intake - tymczasowe dopuszczalne tygodniowe pobranie danego pierwiastka lub związku toksycznego ze wszystkich źródeł, bez szkody dla zdrowia, ADI (acceptable daily intake – dopuszczalne dzienne pobranie) oraz TDI (tolerable daily intake – tolerowane dzienne spożycie). W przypadku łożowiu najbardziej adekwatnym wskaźnikiem jest PTWI.

Henretig, 2006], obniżony czas reakcji na bodźce [Kosnett, 2006], zaburzenia czucia [Alperstein, 1991] i apatia [Henretig, 2006].

Zmiany w układzie nerwowym mogą uwidocznić się dopiero po latach, jednak w przypadku ostrego zatrucia ołowiem objawy są widoczne bardzo szybko (konwulsje, zawroty głowy). Wśród schorzeń związanych z narządami ruchu najczęściej wymienia się ból mięśni [Shiri i inni, 2007, Merrill i inni, 2007] i zaburzenia ruchu [Smith, Grant, Sors, 1989, Shiri i inni, 2007, National Research Council, 1993, Merrill i inni, 2007, Rutter, Jones, 1983]. Autorzy podają także problemy z koordynacją ręka-oko [National Research Council, 1993], paraliż [National Research Council, 1993], bóle kończyn i stawów [Graeme, 1998, Salome, Gulson, 1996] oraz słabość mięśni [US ATSDR, 1989, Salome, Gulson, 1996]

Problemy z koordynacją ręka-oko można zakwalifikować również do schorzeń układu nerwowego. Paraliż może wystąpić przy silnym zatruciu ołowiem. Ołów upośledza również zmysły – może spowodować utratę słuchu lub obniżoną wrażliwość na dźwięki [US ATSDR, 1989, National Research Council, 1993, Mycyk, Hryhorczuk, Amitai, 2005, Fox, 1992, Royce, 1992, Shen, Rosen, Guo, Wu, 1996], zaburzenia ostrości wzroku [Silbergeld, 1992], a także „dziwny” smak w ustach [Patrick, 2006].

Układ pokarmowy

Ołów negatywnie oddziałuje także na układ pokarmowy i moczowy. Wśród jego skutków literatura podaje najczęściej schorzenia takie, jak: anoreksja, utrata wagi [US ATSDR⁴⁰, 1989, Graeme, 1998, Rutter, Jones, 1983], biegunka i szok po odwodnieniu [US ATSDR, 1989, Merrill i inni, 2007, Brunton i inni, 2007], zaparcia [Brunton i inni, 2007], skurcze jelit (kolki) [Kim i inni, 1996, Merrill i inni, 2007], utrata apetytu [US ATSDR, 1989, Merrill i inni, 2007], nudności [US ATSDR, 1989, Merrill i inni, 2007] oraz uszkodzenia wątroby [Graeme, 1998]. Powoduje także uszkodzenie nerek [Graeme, 1998, Marchewka, Grzebinoga, 2005], nefropatię (m.in. cukrzycowa) [Marchewka, Grzebinoga, 2005], dnę moczanową [National Research Council, 1993, Graeme, 1998], a także może być przyczyną obecności hemoglobiny w moczu [Brunton i inni, 2007]

Rozwój i wzrost (fizyczny i intelektualny)

Ołów i inne metale ciężkie powodują również trudności z nauką i zwiększoną absencją szkolną [Ziegler i inni, 1978, Royce, 1992, Shen, Rosen, Guo, Wu, 1996, Rosen, 1995], trudności w czytaniu, nauce języków i matematyki [Ziegler i inni, 1978] oraz zaburzenia

⁴⁰ The Agency for Toxic Substances and Disease Registry – Agencja ds. Substancji Toksycznych i Rejestru Chorób z siedzibą w Atlancie.

pamięci krótkotrwałej [Rutter, Jones, 1983]. Jest to problem dotyczący przede wszystkim dzieci w krajach rozwijających się, gdzie w dalszym ciągu stosuje się ołowiane instalacje, farby z dużą zawartością ołowiu oraz benzynę ołowiową.

Układ sercowo-naczyniowy

Najczęściej wymieniane schorzenia to anemia [Smith, Grant, Sors, 1989, National Research Council, 1993, Graeme, 1998, Rutter, Jones, 1983], choroba wieńcowa [Silbergeld, 1992, Rutter, Jones, 1983], choroby układu sercowo-naczyniowego [Schwartz, 1992b], podwyższone ciśnienie krwi [Schwartz, 1992b i inni] oraz zaburzenia w płytkach krwi [Schwartz, 1992b i inni]

Inne dostrzegalne zmiany w organizmie ludzkim to między innymi: zmniejszona długość życia i śmierć [Hu, 2000, Smith, Grant, Sors, 1989, US ATSDR, 1989 i inni], niezdarność [Mycyk, Hryhorczuk, Amitai, 2005], impotencja i obniżona płodność u mężczyzn [National Research Council, 1993, Graeme, 1998, Castellino i inni, 1995], cukrzyca [Marchewka, Grzebinoga, 2009], podrażnienie [Graeme, 1998, Rutter, Jones, 1983, Rosen, 1995], obniżony popęd seksualny [Karri i inni, 2008, Castellino i inni, 1995], zmęczenie [Karri i inni, 2008], zmiany osobowości (agresja) [Patrick, 2006], trudności z koncentracją [Kosnett, 2006, Henretig, 2006, Shen, Rosen, Guo, Wu, 1996, Rosen, 1995], utrata włosów [Royce, 1992, Shen, Rosen, Guo, Wu, 1996 oraz inni], zaburzenia przysadki (np. gigantyzm) [National Research Council, 1993], zaburzenia w przyswajaniu wapnia [National Research Council, 1993, Silbergeld, 1992], uszkodzenia nadnerczy [US ATSDR, 1989, IARC, 2004⁴¹], uszkodzenia komórek [US ATSDR, 1989, IARC, 2004], zaburzenia przy wchłanianiu jodu [Mycyk, Hryhorczuk, Amitai, 2005, Dart, Hurlbut, Boyer-Hassen, 2004, Merrill, Morton, Soileau, 2007] oraz zaburzenia syntezy hemoglobiny [Mycyk, Hryhorczuk, Amitai, 2005, Dart, Hurlbut, Boyer-Hassen, 2004, 29, Graeme, 1998, Rutter, Jones, 1983].

3.2. Wpływ ołowiu na zdrowie kobiet w ciąży i ich płodu

Ze względu na dużą podatność systemu nerwowego płodu na wszelkie uszkodzenia konieczne jest zapewnienie możliwie jak najmniejszej ekspozycji kobiet ciężarnych na ołów. Zbyt wysokie stężenie ołowiu może zahamować rozwój mentalny przyszłego noworodka. Na szczęście zmiany te, w większości wypadków są odwracalne i wystarczy zmniejszenie dawki ołowiu (np. ekspozycji), by upośledzenie neurologiczne się cofnęło [Bellinger, Sloman, Leviton, 1990, Black i inni, 2002].

⁴¹ IARC - International Agency for Research on Cancer - Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem

Literatura podaje, że zbyt duża dawka ołowiu może u kobiet w ciąży spowodować schorzenia takie jak: mniejsza masa przy urodzeniu [Smith, Grant, Sors, 1981, Schwartz, 1992a i 1992b, Graeme, 1998], przedwczesne urodzenie [Smith, Grant, Sors, 1981, Schwartz, 1992b, Graeme, 1998], zaburzenia rozwoju płodu po urodzeniu [Ries, Halm, 2007, Ahamed, Siddiqui, 2007, Bellinger, Sloman, Leviton, 1990, Black i inni, 2002, Graeme, 1998], anomalie genetyczne [Schwartz, 1992a, National Research Council, 1993], wyższe ryzyko śmierci noworodka [National Research Council, 1993], poronienie [National Research Council, 1993].

Zbyt wysoka zawartość ołowiu może prowadzić do wielu schorzeń – począwszy od mało uciążliwych, aż do ciężkich uszkodzeń ciała, poważnych chorób i śmierci. Szczęśliwie część z tych zmian jest odwracalna, jednak ze względu na to, że ołów kumuluje się w kościach i tkankach miękkich, przy stresie bądź innym napięciu nerwowym może dojść do powtórnego przeniknięcia metalu do krwi i powrotu niebezpiecznych objawów.

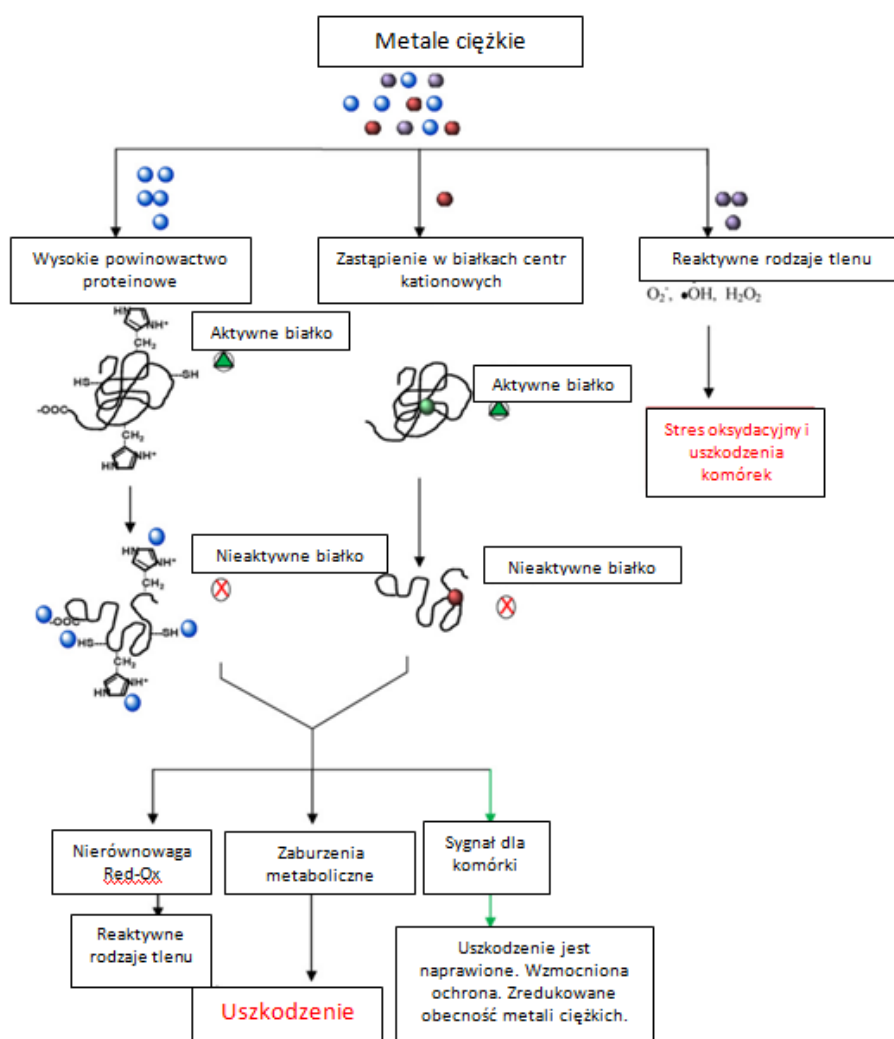
Ze względu na zagrożenia związane z nadmierną ekspozycją na ołów, konieczne jest przedsięwzięcie odpowiednich działań zapobiegawczych. W tym celu między innymi należy monitorować ilość ołowiu, z jaką człowiek styka się w żywności.

3.3. Wpływ innych metali ciężkich na zdrowie

Podobnie jak ołów, inne metale ciężkie także bardzo znacząco wpływają na zdrowie – szczególnie niebezpieczne są rtęć i kadm (w przypadku innych dopuszczalna dawka jest dużo wyższa, dodatkowo w pewnych, niewielkich ilościach są one w organizmie potrzebne – np. miedź, cynk, mangan, kobalt). Mechanizm działania metali ciężkich na rośliny (można to odnieść do wszystkich organizmów żywych) przedstawia rysunek 3.

Stwierdzono, że metale ciężkie podnoszą ryzyko zachorowalności na raka. Literatura podaje, że zwiększają szansę na raka jamy ustnej [Su i inni, 2010] i nie tylko. Arsen zwiększa ryzyko wystąpienia raka płuc, skóry, pęcherza moczowego i prostaty. Kadm zwiększa ryzyko raka piersi i płuc. Chrom uszkadza DNA oraz może powodować raka wątroby, płuc i nerek. Rak płuc może być także powodowany przez związki rtęci [Peralta-Videa i inni, 2009]. Rtęć może także spowodować silne wymioty, gorączkę, problemy gastryczne, nudności, zespół nerczycowy, neurastenię, dygotanie, zapalenie dziąseł oraz hiperwrażliwość (tzw. różowa choroba) [Soghoian, 2009].

Rysunek 6 Mechanizm działania metali ciężkich na rośliny



Źródło: Opracowanie na podstawie Peralta-Videa J.R., Lopez M.L., Narayan M., Saupé G., Gardea-Torresdey J. (2009) *The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain*, The International Journal of Biochemistry & Cell Biology 41 (2009) 1665–1677

Chrom powoduje hemolizę, ostre zapalenie nerek oraz zwłóknienie płuc. Kadm może uszkodzić nerki i kości. Stwierdzono także, że może być przyczyną zmian w macicy i jajnikach oraz wpływać na gospodarkę hormonalną. Zwiększa także znacznie śmiertelność związaną z chorobami układu krążenia [Järup, 2003]. Zatrucie arsenem może objawiać się wymiotami, nudnościami, rozwolnieniem, encefalopatią, bolesną neuropatią i cukrzycą. Efekty działania innych metali ciężkich nie są już tak poważne [Soghoian, 2009, ATSDR⁴²]. Zatrucie miedzią może powodować wymioty, krwotoki, hemolizę oraz nerwowość, w przypadku żelaza objawia się to krwotokami, wymiotami i hepatyczną marskością wątroby.

⁴² <http://www.atsdr.cdc.gov>

Nikiel może wpłynąć negatywnie na jakość nasienia, może spowodować drgawki, encefalopatię i zwłóknienie płuc. Nadmiar cynku wpływa na występowanie osteoporozy, problemów gastrycznych, bólów mięśni i degeneracji nerwów. Metale takie jak srebro, kobalt, selen czy mangan nie powodują zbyt wielu dolegliwości zdrowotnych, a dodatkowo dolegliwości te występują przy niespotykaniu wysokich stężeniach (w przeciwieństwie do ołowiu, rtęci i kadmu, które nie są wydalane z organizmu) [Soghoian, 2009].

4. Systemy nadzoru nad żywnością w Polsce i w innych krajach

Niniejszy rozdział prezentuje funkcjonowanie nadzoru nad żywnością w Polsce oraz w innych krajach oraz ukazuje zmiany w zakresie prawodawstwa związanego z bezpieczeństwem żywności, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości metali ciężkich w żywności.

4.1. Potrzeba rozwoju systemów – globalizacja i konsumenci

Jedną z przyczyn powstania ogólnosiwiatowych standardów jest umiędzynarodowienie produkcji i globalizacja spożycia. Pojęcia takie, jak rynek lokalny, regionalny bądź krajowy straciły na znaczeniu. W chwili obecnej producenci mogą korzystać z produktów z całego świata, a odległość ogranicza tylko w niewielkim stopniu. Nawet świeże produkty z drugiego krańca świata mogą być sprzedawane na danym rynku w konkurencyjnych cenach – to wszystko sprawia, że obecnie, jak nigdy wcześniej konsument ma wybór. Duże markety w latach dziewięćdziesiątych XX wieku miały w swoim asortymencie około 10000 produktów, a teraz ta liczba się potroiła [Trienekens, Zuurbier, 2008]. Zmieniło to produkcję i handel żywnością w sposób niemożliwy do ogarnięcia. Rządy wszystkich państw powinny podjąć wspólny wysiłek, by wprowadzać nowe regulacje prawne w celu zapewnienia bezpiecznej produkcji, ograniczenia zanieczyszczeń oraz ekonomicznego rozporządzania zasobami. Jednym z najlepszych przykładów tego typu działań było uchwalenie standardów zawartych w „Codex Alimentarius”. W przypadku systemów warto wziąć pod uwagę rozwiązania ze Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej oraz rozwiązania przyjęte w Unii Europejskiej. Podejścia są tam diametralnie różne. W USA funkcjonuje kilka różnych sposobów identyfikacji zagrożeń podczas produkcji żywności. Literatura kategoryzuje metody wczesnej identyfikacji zagrożeń – na te, które następują w trakcie produkcji lub w trakcie swojej drogi w łańcuchu żywnościowym oraz na te, które są zgłaszane przez konsumentów. Część literatury wymienia dodatkowo, jako źródło środowisko zewnętrzne (*surrounding environment*), czyli

różnego rodzaju badania, studia przypadków [Kleter, Marvin, 2008] i ocenę zagrożeń, które nigdy wcześniej nie wystąpiły lub takie, które wcześniej wystąpić nie mogły (np. spowodowane przez zastosowanie nieużywanych wcześniej materiałów).

4.2. EFSA (European Food Safety Authority)

Jedną z organizacji zajmujących się bezpieczeństwem żywności i pomagającej identyfikować różne zagrożenia jest EFSA (European Food Safety Authority), utworzona na podstawie Dyrektywy Rady 178/2002. Jej głównymi zadaniami są kwestie związane z ryzykiem – zarówno jego ocena (risk assessment), jak i komunikacja (risk communication). Według swojej misji EFSA zajmuje się:

- zapewnieniem wsparcia technicznego i naukowego we wszystkich dziedzinach, które mogą mieć bezpośredni lub pośredni wpływ na żywność i pasze,
- oceną nowo pojawiających się ryzyk,
- zbieraniem i analizą danych w celu scharakteryzowania i monitorowania ryzyk w przemyśle spożywczych i paszowym,
- komunikacją ryzyka w wyżej wymienionych sektorach,
- współpracą z instytucjami i organizacjami w krajach członkowskich.

Jednocześnie EFSA nie jest odpowiedzialna za bezpieczeństwo i politykę żywnościową w krajach UE, nie może zastępować organizacji krajowych, jak również nie ma prawa zarządzać kontrolą bezpieczeństwa żywności, sprawdzać prawidłowości oznaczeń itp. Jest organem doradczym – w szczególności z jej usług korzysta Komisja Europejska, choć uprawnione do tego są także wszystkie kraje członkowskie i Parlament Europejski [Silano, Silano, 2008].

4.3. EMRISK (The Emerging Risks)

Jednym z projektów EFSA mającym identyfikować zagrożenia w środowisku zewnętrznym był projekt EMRISK (*The Emerging Risks*). Jest to jeden z paneli/jednostek naukowych w ramach EFSA. Odpowiada za tworzenie procedur do monitorowania, zbierania i analizowania danych oraz informacji w celu identyfikacji zagrożeń w obszarze bezpieczeństwa żywności i pasz oraz zapobiegania im.⁴³ EMRISK, pracując pod nadzorem VWA – Holenderskiego Narodowego Biura ds. Bezpieczeństwa Konsumenta i Żywności (Dutch National Food and Consumer Product Safety Authority) wykorzystuje modele holistyczne w zbieraniu i analizowaniu danych. Projekt jest rozwinięciem projektu PeriApt. Polskim partnerem PeriApt jest Instytut Żywności i Żywienia (IŻŻ). Jego głównym celem

⁴³ http://www.efsa.europa.eu/EFSA/ScientificPanels/efsa_locale-1178620753812_EMRISK.htm

było ustanowienie podstaw trwałej sieci informacji o powstających zagrożeniach poprzez przygotowanie działań z narodowymi i regionalnymi agencjami oraz ośrodkami badawczymi, co w efekcie miało prowadzić do konkretnych ustaleń dotyczących wymiany informacji oraz współpracy w tych obszarach.⁴⁴ Programem, w ramach którego działało PeriApt był ERANET – miał na celu łączenie aktywności naukowej w różnych krajach europejskich. W ramach PeriApt wyodrębniono 8 obszarów (rolnictwo, przemysł i technologia, rząd i polityka, ekonomia, natura i środowisko, informacja, zachowania konsumentów oraz czynniki kulturalne i demograficzne). EMRISK dodał jeszcze dziewiąty obszar - zdrowie [Kleter, Marvin, 2008, s. 1022 – 1039], nad którymi należało podjąć badania i które należało nadzorować. Wcześniej, w trakcie badań przeprowadzonych pod agendą OECD, brano pod uwagę tylko cztery obszary.

Dzięki badaniom przeprowadzonym w ramach PeriApt i EMRISK zaprojektowano system wczesnego ostrzegania – system pro aktywny i antycypujący pojawiające się zagrożenia w ich wczesnej fazie rozwoju. Takie podejście pozwala na skuteczniejszą ochronę przy niższych kosztach. EMRISK rozróżnia dwa typy źródeł informacji – pierwszorzędne i drugorzędne. Pierwsze są związane z produkcją żywności oraz systemami HACCP i RASFF, natomiast źródła drugorzędowe to źródła niebezpośrednie, które nie dotyczą samej żywności, ale odnoszą się głównie do środowiska zewnętrznego.

W ramach EMRISK stworzono listę zmiennych jakościowych i ilościowych dotyczących bezpieczeństwa żywności, a następnie określono 6 kryteriów w celu bardziej precyzyjnej oceny ryzyk. Tymi kryteriami są:

- mierzalność (measurability) – każdy sygnał musi być możliwy do zmierzenia – w przypadku kryteriów ilościowych bada się przekroczenie dopuszczalnych zakresów, a w przypadku kryteriów jakościowych bada się zjawisko zero-jedynkowe,
- interpretowalność (interpretability) – wyniki i obserwacje muszą być możliwe do oceny – tak, by dało się zauważyć trendy i tendencje,
- bezpośredniość (directness) - pomiędzy wskaźnikiem, a wskazywanym przez nie ryzykiem powinna być możliwie krótka droga,
- potencjalny wpływ (potential impact) - należy określić potencjalne szkody, które mogą być wywołane przez analizowane zagrożenie,

⁴⁴ <http://www.periapt.net/pages/Objectives.aspx>

- szeroki zakres (comprehensiveness) – bardziej ceni się wskaźniki ogólne, łatwiejsze do zebrania niż szczegółowe dane, które mogą wskazywać tylko na jeden rodzaj ryzyka,
- dyskryminująca natura (discriminatory nature) – należy unikać wskaźników mogących duplikować/powielać informację.

W raporcie dotyczącym działalności EMRISK określono także kierunki, w których system ma podążać, jego słabe i mocne strony, szanse i zagrożenia z nim związane oraz zalecenia na przyszłość.⁴⁵

Jak już wspomniano wcześniej EMRISK nie jest jedynym systemem identyfikującym zagrożenia żywności w Europie. EFSA opracowała raport, w którym wymienia kilka grup działań mających na celu identyfikację pojawiających się zagrożeń. Są to: identyfikacja sygnałów, ich ocena oraz raportowanie i podejmowanie decyzji. Wśród źródeł identyfikacji sygnałów należy wymienić zarówno system RASFF, doniesienia mediów i dane handlowe, jak i dane zaczerpnięte z doniesień konferencyjnych, z literatury naukowej, z informacji od krajów członkowskich. Jako źródło informacji można także traktować panele EFSA oraz doniesienia od szeroko rozumianej grupy pozostałych interesariuszy – zarówno wewnętrznych, jak i zewnętrznych. Za filtrowanie wiadomości odpowiedzialna jest w pierwszej kolejności jednostka EMRISK, a następnie jednostki i panele powołane w ramach EFSA. Po ich ocenie i aprobachie nowo zidentyfikowane ryzyko jest zgłaszane do krajów członkowskich i międzynarodowych agencji. Działaniami, które wymienia EFSA są:

- system RASFF,
- monitorowanie mediów (w ramach European Media Monitor),
- analiza danych o handlu (z UN Comtrade i EUROSTATU),
- tworzenie modeli statystycznych dla ilościowego wykrywania sygnału (Statistical models for quantitative signal detection) – w ramach RASFF.

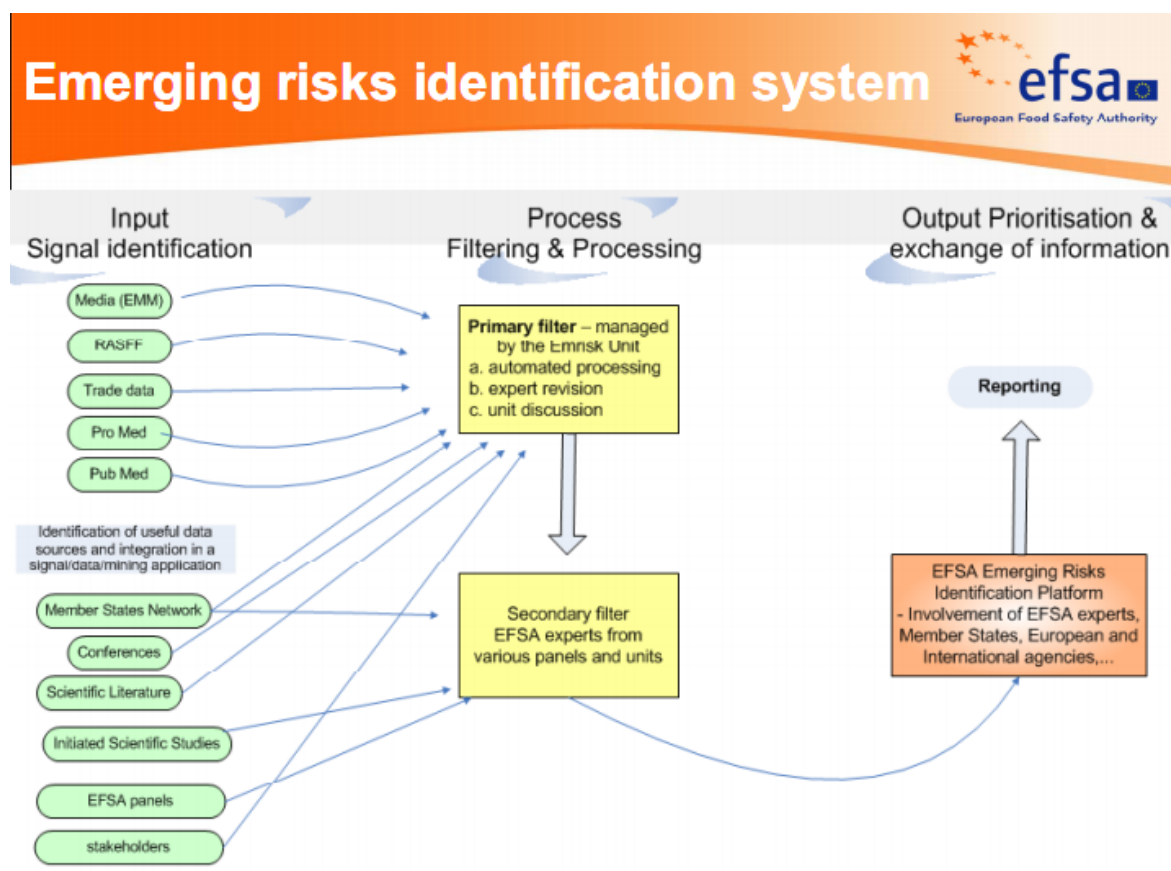
Skuteczne wykrywanie ryzyk jest możliwe tylko przy spełnieniu dwóch warunków:

- stworzenie sprawnie działającej sieci wymiany informacji o zasięgu ogólnoeuropejskim,
- stworzenie odpowiedniego modelu współpracy, tak by uszanować odrębność i niezależność każdej z organizacji biorącej udział w przedsięwzięciu.

Schemat działania w ramach identyfikacji nowych zagrożeń przedstawia rysunek 7.

⁴⁵ EMRISK, *Forming a Global System for Identifying Food-related Emerging Risks - Final Report*, Food and Consumer Product Safety Authority (VWA) with BfR, BVL, FAO, FAVV-AFSCA, FSA, CSL, OIE, RIKILT and RIVM, The Hague, Version 06 April 2006

Rysunek 7 System identyfikacji nowo pojawiających się ryzyk (EMRISK)



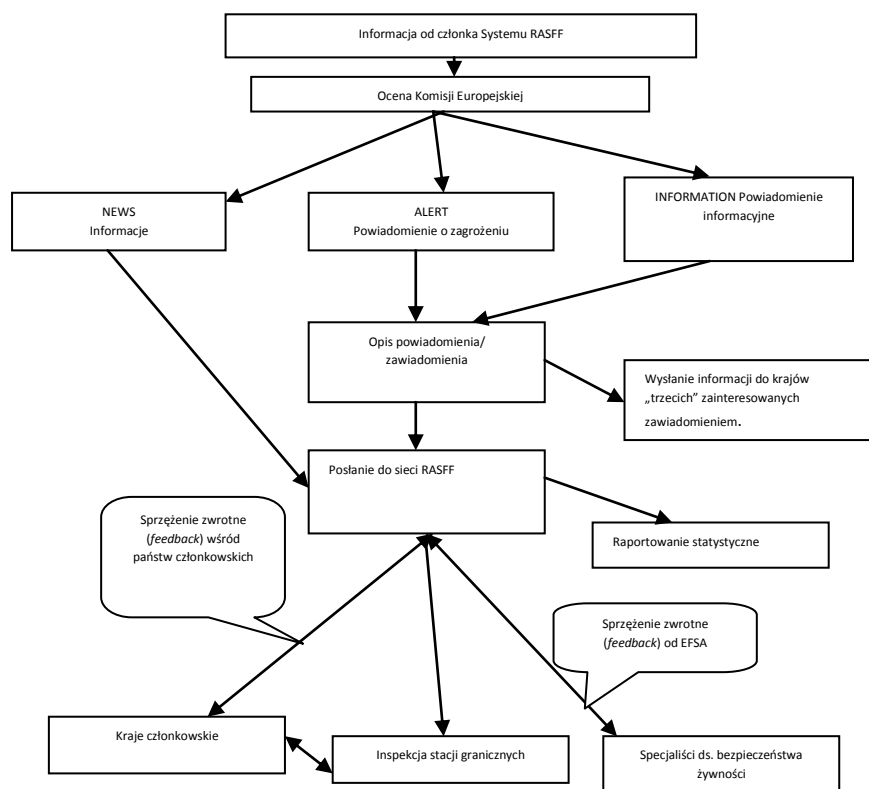
Źródło: <http://www.efsa.europa.eu>

4.4. RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed)

RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed), czyli System Wczesnego Ostrzegania o Niebezpiecznych Produktach Żywnościowych i Środkach Żywnienia Zwierząt istnieje w Unii Europejskiej już od 1978 roku (84/133/EEC), kiedy to powołano do życia system służący do natychmiastowego powiadamiania o poważnych zagrożeniach zdrowia lub bezpieczeństwa związanych z produktami żywnościowymi/konsumpcyjnymi. Po zmianach w latach 1992 i 2002 objął cały łańcuch żywniowy – w tym środki żywienia zwierząt. Obecnie członkami systemu są wszystkie kraje Unii Europejskiej oraz EFTA, natomiast wśród krajów współpracujących są między innymi Chiny i Stany Zjednoczone [Maleszka, Matuszak, 2008, s.93-103]. System RASFF działa na zasadzie sieci – w każdym z krajów uczestniczących w programie napływają zgłoszenia do Krajowego Punktu Kontaktowego. Z tych punktów napływają zgłoszenia do centralnego rejestru – podobnie jak z punktów rozmieszczonych na granicach międzypaństwowych (w szczególności na granicach zewnętrznych Unii Europejskiej oraz w portach). Każdy element systemu ma własną skrzynkę mailową, na którą przesyłane są informacje rozpowszechniane w systemie (czyli organizacja przypomina

specyficzną listę mailingową). Rysunek 8 przedstawia przebieg informacji w ramach systemu RASFF:

Rysunek 8 Schemat przepływu informacji w systemie RASFF



Źródło: opracowanie własne

Do wymiany informacji w obrębie systemu służą przygotowane formularze obejmujące cztery rodzaje powiadomień:

- powiadomienie o zagrożeniu (Alert Notification) - odnosi się do sytuacji, gdy konieczna jest natychmiastowa interwencja. Powiadomienie ma na celu przekazanie krajom członkowskim informacji, by te mogły zweryfikować, czy produkt będący zagrożeniem znajduje się na ich rynku.
- powiadomienie informacyjne (Information Exchange) - nie wymaga podjęcia natychmiastowej interwencji, ale może dostarczać przydatnych informacji o źródle zagrożenia. Dotyczy to sytuacji, gdy żywność/pasza została zidentyfikowana jako niebezpieczna, ale jednocześnie nie dotarła ona na rynki stron zainteresowanych. Powiadomienie informacyjne najczęściej dotyczy żywności, która została zidentyfikowana na jednym z punktów kontroli/punktów granicznych. Jego celem jest

niedopuszczenie, by wadliwe produkty dotarły na rynek inną drogą i w ten sposób mogłyby zagrozić konsumentowi.

- wiadomości/informacje (News) [Maleszka, Matuszak, 2008, s.93-103] - dostarczają innych przydatnych informacji niezwiązanych bezpośrednio z wystąpieniem zagrożenia żywności. Są to wszystkie informacje, które nie są alertami i powiadomieniami, ale które mogą wzbudzić zainteresowanie organów kontrolnych.
- zawrócenie z granicy (Border Rejection)⁴⁶ - informacja o takim zdarzeniu także trafia do zainteresowanych organów. Dzięki temu można zwrócić uwagę na pewne grupy towarów lub wzmocnić czujność w przypadku niektórych zagrożeń.⁴⁷

4.5. System oceny podatności żywności na występowanie zagrożeń (food system vulnerability assessment)

RASFF jest rozwiązaniem europejskim, jednak, jak wspomniano wcześniej, istnieją systemy sprawujące podobną funkcję w innych rejonach świata. W Stanach Zjednoczonych powstał system oceny podatności żywności na występowanie zagrożeń (food system vulnerability assessment). Bezpośrednim bodźcem do aktywnych prac nad tym systemem były wydarzenia z 11 września 2001 (zamachy na WTC). W związku z tym wydarzeniem rząd USA postanowił podjąć działania prewencyjne przeciwko potencjalnemu agroterroryzmowi, czyli atakom terrorystycznym polegającym na zanieczyszczeniu środków spożywczych. Zajął się tym Strategiczny Partnerski Program ds. Agroterroryzmu – SPPA (*Strategic Partnership Program Agroterrorism*). Pierwsze przepisy dotyczące bioterroryzmu pochodzą z roku 2002.⁴⁸ Inicjatywa SPPA jest odnawiana – w roku 2009 (22 czerwca) postanowiono, że przedstawiciele Ministerstwa Rolnictwa, Ministerstwa Zdrowia, Ministerstwa Żywności i Leków, Ministerstwa Bezpieczeństwa Wewnętrznego oraz Federalnego Biura Śledczego (*Department of Agriculture, Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration (FDA), Department of Homeland Security, Federal Bureau of Investigation*) [Lang, Les, 2009] będą współpracowali z organami stanowymi i przedsiębiorcami z branży spożywczej w celu ochrony źródeł żywności przed zagrożeniem terrorystycznym.

Pierwszym etapem programu było utworzenie przez FDA klasyfikacji potencjalnych zagrożeń. Zostało to zrobione we współpracy z Centrum Chorób Zakaźnych i obejmowało

⁴⁶ Według *Annual Reports 2007* dotyczących działalności systemu RASFF – w latach wcześniejszych powiadomienie to nie było rozróżniane

⁴⁷ http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/notifications_en.htm

⁴⁸ Public Health Security and Bioterrorism Preparedness and Response Act of 2002 (PL107-188) July 17, 2002

różnorakie czynniki, takie jak: stabilność szkodliwego czynnika w żywności, jego wpływ na kolor i smak produktu (wykrywalność przez konsumenta), dostępność, toksyczność oraz wpływ na zdrowie publiczne. Poza tym oceniano odporność na obróbkę cieplną – zarówno, jeśli chodzi o związki chemiczne jak i drobnoustroje bądź pasożyty, którymi można zanieczyścić żywność [Kleter, Marvin, 2008]. Przy szacowaniu ryzyka w USA zastosowano sześciostopniową metodę, której kolejne kroki są następujące:

1. identyfikacja zagrożenia
2. ocena ryzyka
3. analiza miar kontroli ryzyka
4. podejmowanie decyzji odnośnie kontroli
5. implementacja kontroli ryzyka
6. nadzór i przegląd.

Zakładano przy tym różne scenariusze dla poszczególnych ryzyk – w zależności od wyniku analizy dokonano grupowania na ryzyka duże, średnie i małe. Innym narzędziem służącym do oceny podatności żywności na zagrożenie był CARVER+Shock (Criticality - krytyczność, Accessibility - dostępność, Recuperability – zdolność do działania po uszkodzeniu, Vulnerability - podatność, Effect - efekt, Recognizability – rozpoznawalność) – ostatni człon nazwy dotyczy psychologicznego efektu ataku bioterrorystycznego. Poszczególne czynniki są oceniane przez ekspertów w skali od 1 – 10. Po ocenie wszystkich zadanych ryzyk, czy po zastosowaniu narzędzia CARVER+Shock zostają wybrane najbardziej istotne ryzyka, przeciwko którym podejmuje się działania zapobiegawcze. Mogą to być nowo opracowane metody wykrywania zagrożeń, modyfikacja procesów produkcyjnych mająca na celu zminimalizowanie ryzyka lub też ograniczenie dostępu do krytycznych miejsc. FDA wydała także cały szereg poradników dla importerów i producentów żywności z wymaganiami i zaleceniami mającymi podnieść poziom bezpieczeństwa żywności oraz zminimalizować prawdopodobieństwo potencjalnego ataku terrorystycznego.⁴⁹

Według innego podejścia – zaproponowanego przez Frasera [Kleter, Marvin, 2008] – ryzyko zagrożeń należy oceniać nie na podstawie prognoz bezpieczeństwa żywności, lecz na podstawie oceny adaptacji społeczności konsumujących żywność (adaptability of food-consuming community).

⁴⁹ FDA, <http://www.fda.gov/Food/FoodDefense/Bioterrorism/default.htm>,
<http://www.fda.gov/Food/FoodDefense/Bioterrorism/ucm080817.htm>

4.6. Dobre praktyki w łańcuchu żywnościowym

Dobre praktyki w łańcuchu żywnościowym są warunkiem koniecznym, podstawą do identyfikowania zagrożeń i zapewnienia bezpieczeństwa konsumentom spożywającym dane produkty. Są podstawą, fundamentem, na którym tworzy się inne rozwiązania (rysunek 3) – systemy dużo bardziej zaawansowane. Jednak bez dobrych praktyk jest to niemożliwe. Dobre praktyki są podstawą dla wdrożenia systemu HACCP, w dalszej kolejności do implementacji kolejnych systemów zarządzania jakością (ISO 9001, ISO 14001, ISO 17025, ISO 22000 i inne) – tak, by zapewnić nie tylko bezpieczeństwo produktu, ale także jego jakość w każdym aspekcie.

W Polsce najczęściej mówi się o Dobrych Praktykach Higienicznych (GHP), Dobrych Praktykach Produkcyjnych (GMP) oraz Dobrych Praktykach Laboratoryjnych (GLP).

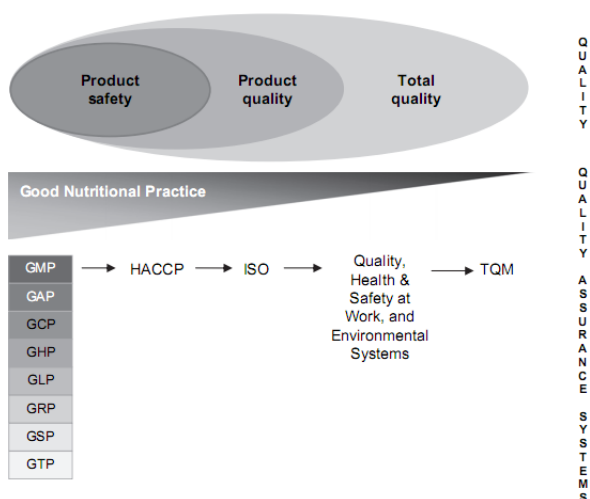
Poza nimi stosuje się także inne:

- GAP - Dobre Praktyki Rolnicze (Good Agricultural Practice) – dotyczące zarówno sfery produkcyjnej, jak i utrzymania we właściwym stanie środowiska naturalnego,
- GCP - Dobre Praktyki Cateringowe (Good Catering Practice) - dotyczy jakości żywności serwowanej poza gospodarstwem domowym,
- GRP - Dobre Praktyki Sprzedażowe (Good Retail Practice),
- GTP - Dobre Praktyki Transportowe (Good Transport Practice),
- GSP - Dobre Praktyki Magazynowania (Good Storage Practice) – dotyczą zarówno przechowywania w magazynach producentów, pośredników jak i sprzedawców ostatecznych,
- GHKP - Dobre Praktyki w Gospodarstwie Domowym (Good Housekeeping Practice) – jedyne z dobrych praktyk przeznaczone nie dla producentów bądź pośredników, a konsumentów.

Stosowanie dobrych praktyk jest zgodne z filozofią, którą nazywa się : „from stable to table”, „from farm to fork” lub też „from spring to drink” [Raspor, 2008], jednak wszystkie oznaczają to samo – należy zadbać o jakość żywności na każdym etapie, na którym produkt przebywa – zarówno zebranie surowca pierwotnego, jego przetworzenie, dystrybucję jak i przygotowanie w domu. Odpowiednie stosowanie Dobrych Praktyk Żywnościowych jest warunkiem koniecznym zapewnienia minimalnej ilości zagrożeń oraz identyfikacji innych – takich, które mogą się pojawić. W świetle tego tym groźniejsza wydaje się sytuacja, w której konsument niestosujący się do praktyk jest najbardziej zaniedbanym [Reid, Wood, Kinney,

1998] ogniwem łańcucha pokazanego na rysunku 9. Dzieje się tak po części z powodu braku spójnej, ogólnoswiatowej koncepcji „bezpiecznej żywności”, zarówno w kwestii terminologii, jak i przyjmowanej legislacji.

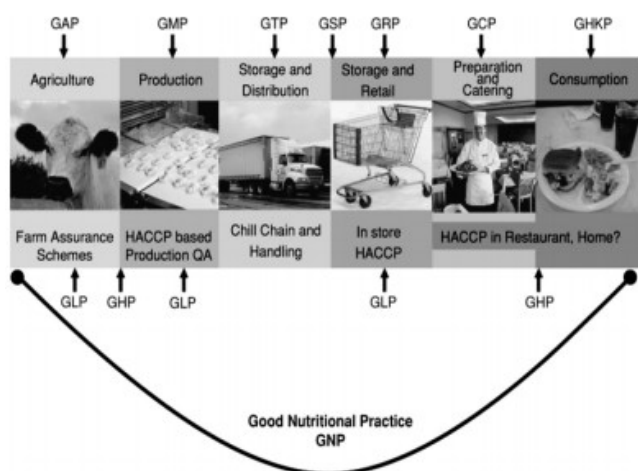
Rysunek 9 Integracja dobrych praktyk żywieniowych w systemach zarządzania



Źródło: Raspor P., *Total food chain safety: how good practices can contribute?* Trends in Food Science&Technology 19(2008) p. 405 – 412

Drugą przyczyną, dla której wśród elementów tworzących dobre praktyki żywieniowe (GNP) właśnie GHKP są najbardziej zaniedbanymi praktykami jest fakt różnego rozumienia terminu bezpieczeństwo żywności przez konsumentów. Według badań [Jevsnik, 2006] 38% konsumentów uważa, że bezpieczeństwo żywności dotyczy braku zagrożeń dla zdrowia, 17% rozumie pod tym pojęciem zdrową żywność, po ok. 10% respondentów odnosi termin „bezpieczeństwo żywności” do metod produkcji i procedur technologicznych. Tylko co czwarty konsument uważa bezpieczeństwo żywności za kombinację wyżej wymienionych pojęć. Świadczy to z jednej strony o niewielkiej świadomości, a z drugiej o tym, że nikt tej świadomości nie stara się budować. By to osiągnąć potrzebna jest współpraca rządów, naukowców, organów kontroli, producentów, przedstawicieli handlu, logistyki oraz wszystkich innych biorących udział w łańcuchu żywieniowym.

Rysunek 10 Elementy tworzące dobre praktyki bezpieczeństwa żywnościowe



Źródło: Raspor P., *Total food chain safety: how good practices can contribute?* Trends in food Science&Technology 19(2008) p. 405 – 412

4.7. HACCP

Ocena ryzyka jest jedną z części HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Point) – Analizy Zagrożeń i Krytycznych Punktów Kontroli, systemu, który kładzie nacisk na postępowanie systemowe. Jego celem jest zapewnienie bezpieczeństwa zdrowotnego żywności poprzez identyfikację i oszacowanie skali potencjalnych zagrożeń. Ideą systemu jest odejście od poddawania żywności i produktów spożywczych drobiazgowym badaniom. Zamiast tego tworzy się system, który będzie gwarantował bezpieczeństwo zdrowotne żywności [Turlejska, Pelnzer, 2003]. W ramach systemu stosuje się 7 zasad, które systematyzują i ułatwiają stosowanie systemu w praktyce:

1. Przeprowadzenie analizy zagrożeń.
2. Określenie krytycznych punktów kontroli (CCP).
3. Ustalenie granic krytycznych.
4. Ustalenie systemu monitorowania CCP.
5. Ustalenie działań korygujących (gdy CCP wykracza poza granice).
6. Ustalenie procedury weryfikacji efektywności systemu.
7. Ustalenie sposobu dokumentacji. [Kijowski, Sikora, 2003].

Wykrywanie nowych zagrożeń jest w HACCP możliwe podczas analizy zagrożeń – określając istotność i prawdopodobieństwo poszczególnych ryzyk ułatwione jest także szacowanie go dla zjawisk nowych – można ustalić sposób postępowanie analogicznie do postępowania adekwatnego do innych ryzyk i zagrożeń.

Dodatkowo należy uwzględniać wpływ zmian w łańcuchu żywnościowym – szczególnie, jeśli chodzi o sposób przechowywania, transportu czy pochodzenie geograficzne produktu – ten sam materiał roślinny pochodzący z różnych stron świata może nieść za sobą inne zagrożenia.

HACCP nie jest cudownym lekiem na zagrożenia w łańcuchu żywnościowym, dodatkowo nie jest jeszcze wszędzie obligatoryjny, a czasami jego stosowanie może być kłopotliwe bądź zbyt kosztowne. Ma swoje wady i zalety – jednym z poważniejszych mankamentów systemu są właśnie koszty i problemy z kwalifikacjami personelu. Nie każdy zakład, szczególnie niewielkie zakłady produkcji pierwotnej mogą sobie pozwolić na stałe monitorowanie procesów – mimo tego, iż HACCP ma być systemem przyjaznym – dającym klientowi poczucie bezpieczeństwa [Berdowski, Berdowski, 2006] (oczywiście w przypadku, gdy działa prawidłowo) i umożliwiającym producentowi odpowiednią kontrolę nad ewentualnymi niezgodnościami.

System HACCP jest obowiązkowy w wielu krajach - w tym w Polsce, jednak jest tak dopiero od roku 2001, gdy w ustawie o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia⁵⁰ wprowadzono obowiązek wdrażania systemu HACCP w produkcji oraz sklepach i restauracjach. Z obowiązku tego zwolniono tylko produkcję pierwotną, jednak warunkiem zwolnienia było stosowanie zasad Dobrej Praktyki Produkcyjnej (GMP) i Dobrej Praktyki Higienicznej (GHP). Można stwierdzić, że HACCP rozwija się głównie w dużych i średnich zakładach przemysłowych – jednak zawsze istnieje ryzyko, że rozwój następuje w niewłaściwym kierunku – szczególnie, że ilość zachorowań, gdzie przyczyną jest żywność, rośnie. Należy także pamiętać, że poza wdrożeniem HACCP należy przedsięwziąć także inne działania – w tym wdrożenie dobrych praktyk w łańcuchu żywieniowym [Motarjemi, Kaferstein, 1999].

4.8. Przepisy prawne dotyczące żywności w Polsce

Ustawodawstwo polskie w kwestii bezpieczeństwa żywności jest zgodne z unijnym. Pierwszym przepisem prawnym w Polsce regulującym sprawy nadzoru nad żywnością stawiającym środkom spożywczym określone wymagania było Rozporządzenia Prezydenta Rzeczypospolitej Polski z 1928 roku o dozorcze nad artykułami żywnościowymi i przedmiotami użytku. Było ono zmieniane w latach 1934 i 1939. Rozporządzenie to było nazywane „Ustawą żywnościową” i stanowiło przepisy ramowe. Wszystkie szczegółowe

⁵⁰ Ustawa z dn. 11.05.2001r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia (Dz.U. Nr 63, Poz. 634) - obecnie zastąpiona Ustawą z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. Nr 171, poz. 1225),

wymagania dotyczące jakości towarów określały osobne rozporządzenia wykonawcze. W okresie przedwojennym przepisy dotyczące żywności miały charakter represyjny, ponieważ każdy produkt mogący zagrozić zdrowiu człowieka był niszczone lub przeznaczony na inne cele [Gertig, 1996]. Za niewłaściwą jakość produktu odpowiadali zarówno producent i sprzedawca, jak i osoba używająca środków spożywczych w sposób szkodliwy dla zdrowia i życia innych ludzi. Przewidziane były także sankcje karne za niewłaściwe warunki przechowywania, transportu i sprzedaży produktów. Ustawa określała także pojęcia takie, jak „produkt szkodliwy dla zdrowia”, zepsuty, podrobiony, fałszywie oznaczony czy sfalszowany.

Ustawa ta obowiązywała (łącznie z uaktualnieniami, uzupełnieniami i nowelizacjami) do roku 1970, kiedy to uchwalono nową Ustawę o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia. Miała ona mieć charakter zapobiegawczy (w miejsce represyjnego z poprzedniej ustawy). Swój główny cel, czyli ochronę życia konsumenta, miała realizować poprzez nie dopuszczanie do obrotu środków spożywczych, które mogłyby mieć negatywne skutki dla zdrowia. Idea ta została wypaczona ze względu na gospodarkę planowaną i ostatecznie dobrem, które było chronione była produkcja żywności, a nie jej jakość zdrowotna. Objawiało się to szczególnie w braku wielu przepisów wykonawczych. Ustawa wyznaczyła jako organ nadzoru nad sprawami żywności ministerstwo rolnictwa. Było to spowodowane czynnikami natury ustrojowej oraz ze względu na podejście od strony producenta. Obowiązywała ona do roku 2001 (ale w 1992 roku wprowadzono pewne zmiany).

W 2001 roku ukazała się nowa Ustawa o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia.⁵¹ Obowiązywała ona przez ostatnie kilka lat, jednak była parokrotnie zmieniana, tak, by dostosować prawodawstwo polskie do unijnego. Zmiany takie miały miejsce między innymi w roku 2002 (lipiec) i 2003 (dwukrotnie – maj i październik). Nadrzędnym celem tej ustawy jest regulacja spraw związanych z jakością zdrowotną żywności i żywienia, bezpieczeństwem konsumenta oraz dostosowaniem polskiego ustawodawstwa do regulacji prawnych obowiązujących w Unii Europejskiej.

Ustawa z 2001 roku wprowadziła kilka nowych elementów do urzędowej regulacji spraw związanych z żywnością:

- Zasady przeprowadzania urzędowej kontroli żywności.

⁵¹ Ustawa z dn. 11.05.2001r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia (Dz.U. Nr 63, Poz. 634)

- Określenie warunków produkcji i obrotu oraz wymagań dotyczących przestrzegania higieny w produkcji i obrocie żywnością.
- Określenie warunków produkcji i obrotu materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- Wymagania w zakresie jakości zdrowotnej żywności, dozwolonych substancji dodatkowych i innych składników oraz substancji pomagających w przetwarzaniu.⁵²

Poza tym ustawa wprowadziła szereg definicji (w tekście możemy ich wyróżnić 46). Ustawodawca definiuje między innymi, czym jest żywność, zanieczyszczenie, suplement diety, obrót żywnością, system HACCP, środek spożywczy, bezpieczeństwo żywności i wiele innych. Według ustawy stosowane środki spożywcze nie mogą być szkodliwe dla zdrowia, zepsute lub zafałszowane (czyli podobnie, jak w pierwszej ustawie z roku 1928), a za ich jakość odpowiada producent, a tylko w szczególnych przypadkach dystrybutor (jest to znacząca różnica w podejściu do wyznaczania odpowiedzialności).

Bardzo ważnym składnikiem ustawy jest rozdział dotyczący urzędowej kontroli żywności. Według niego:

- Nadzór nad przestrzeganiem ustawy i wykonywaniem urzędowej kontroli żywności ma minister zdrowia w porozumieniu z ministrem rolnictwa.
- Nadzór nad przestrzeganiem ustawy i wykonywaniem urzędowej kontroli w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego ma minister do spraw rolnictwa, działając w porozumieniu z ministrem zdrowia.
- Nadzór nad jakością zdrowotną żywności sprawują organy Inspekcji Sanitarnej (z wyjątkiem środków zastrzeżonych dla Inspekcji Weterynaryjnej).
- Nadzór nad żywnością przywożoną z zagranicy sprawują organy Inspekcji Sanitarnej (z wyjątkiem zastrzeżonych dla Inspekcji Weterynaryjnej) [Gertig, 1996].

W 2006 uchwalono nową ustawę - **Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia**. Zastąpiła ona poprzednią, z roku 2001. Określa ona:

- „wymagania i procedury niezbędne dla zapewnienia bezpieczeństwa żywności i żywienia zgodnie z przepisami rozporządzenia (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28 stycznia 2002 r. ustanawiającego ogólne zasady

⁵² Ustawa z dn. 11.05.2001r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia (Dz.U. Nr 63, Poz. 634)

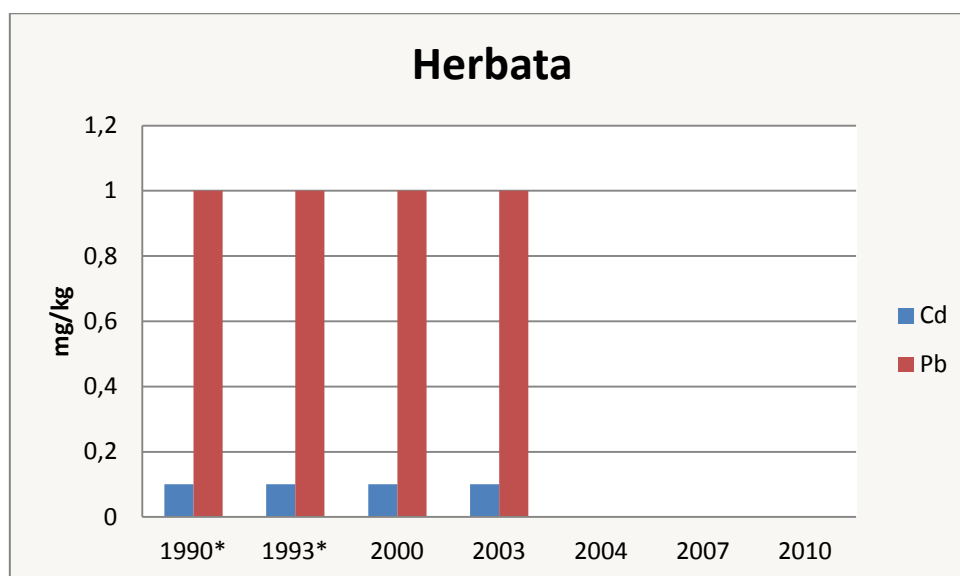
i wymagania prawa żywnościowego, powołującego Europejski Urząd do Spraw Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiającego procedury w sprawie bezpieczeństwa żywności” i tak już obowiązujące od 2004 od momentu członkostwa UE wszystkie unijne rozporządzenia z tego zakresu⁵³

- wymagania zdrowotne żywności,
- wymagania dotyczące przestrzegania zasad higieny:
 - żywności
 - materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością
- właściwość organów w zakresie przeprowadzania urzędowych kontroli żywności,
- wymagania dotyczące przeprowadzania urzędowych kontroli żywności – w zakresie nieuregulowanym w rozporządzeniu nr 882/2004

Szczegółowe kwestie zawartości ołowiu w żywności regulują osobne przepisy. Dopuszczalny poziom ołowiu i innych metali ciężkich w żywności zmieniał się, a poszczególne produkty były obejmowane lub wyłączone w odpowiednich przepisach. Od roku 2003 w Polsce obowiązywało Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności (Dz.U. Nr 37, poz. 326)”, Zmieniła to „Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia”, która wprowadziła Rozporządzenie Komisji (WE) nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych” wraz z późniejszymi zmianami. Później obowiązywało Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności” , natomiast obecnie obowiązuje **Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych**”. Wykresy 1 – 5 pokazują zmiany w najwyższych dopuszczalnych poziomach ołowiu i kadmu w niektórych produktach spożywczych.

⁵³ Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. Nr 171, poz. 1225)

Wykres 1 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w herbacie w latach 1990 – 2010



Źródło: opracowanie własne na podstawie obowiązujących w poszczególnych latach aktów prawnych

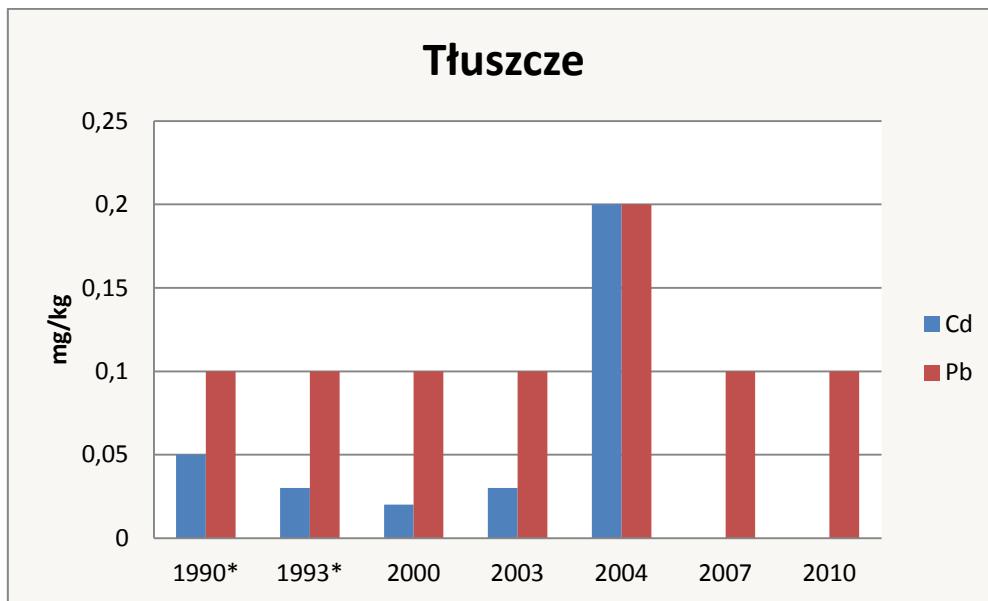
Zawartość ołowiu w herbacie jest obecnie nienormowana – do roku 2003 było to niezmiennie 1 mg/kg. Nienormowana obecnie jest także zawartość kadmu – wcześniej było to 0,1 mg/kg.

W przypadku przedstawionych dalej produktów (mleka, tłuszczu) przestano normować zawartość kadmu w tłuszczach i mleku, natomiast ołów normowany jest we wszystkich produktach. Jednocześnie można zauważyć, że normy dotyczące ołowiu w przypadku mięsa, mleka i ryżu są coraz bardziej restrykcyjne. Jest to zgodne z filozofią określoną w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, gdzie stwierdzono: „W 2004 r. w ramach dyrektywy 93/5/EWG zrealizowano zadanie badawcze SCOOP 3.2.11 „Ocena narażenia na pobranie z dietą arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci przez ludność państw członkowskich UE”. W świetle tej oceny i opinii Komitetu Naukowego ds. Żywności należy przyjąć środki mające na celu jak najskuteczniejsze zmniejszenie występowania ołowiu w żywności.⁵⁴ Jednocześnie w rozporządzeniu pojawia się stwierdzenie, że w oparciu o badania sprzed roku 1994 średnia zawartość ołowiu w środkach spożywczych wydaje się nie budzić obaw wymagających natychmiastowej reakcji.⁵⁵

⁵⁴ Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych

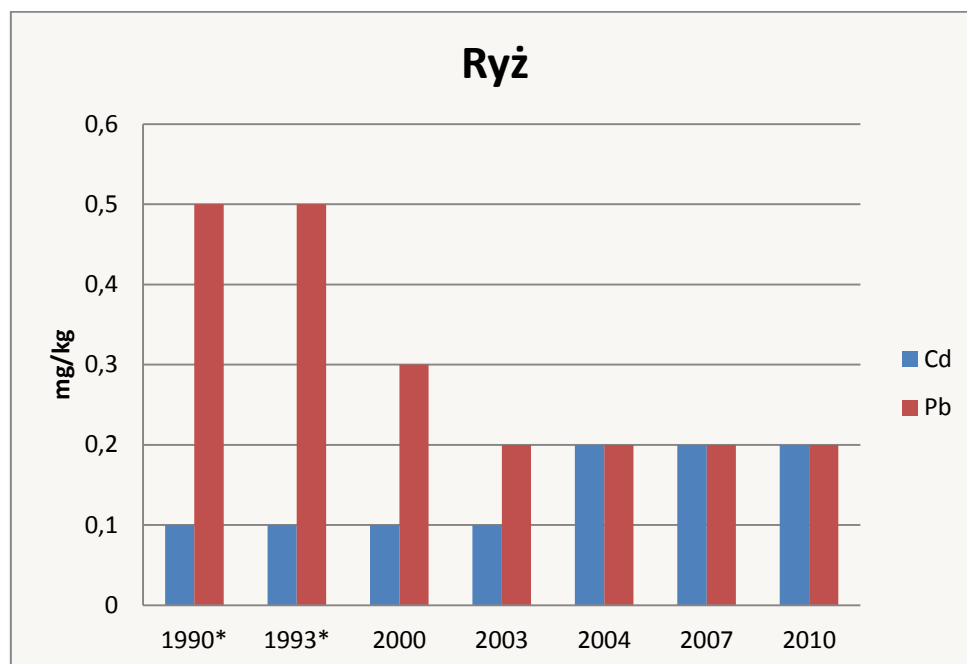
⁵⁵ http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_32.pdf - Sprawozdania Komitetu Naukowego ds. Żywności, seria 32, opinia Komitetu Naukowego ds. Żywności na temat: „Potencjalne zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikające z obecności ołowiu w żywności i napojach

Wykres 2 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w tłuszczach w latach 1990 – 2010



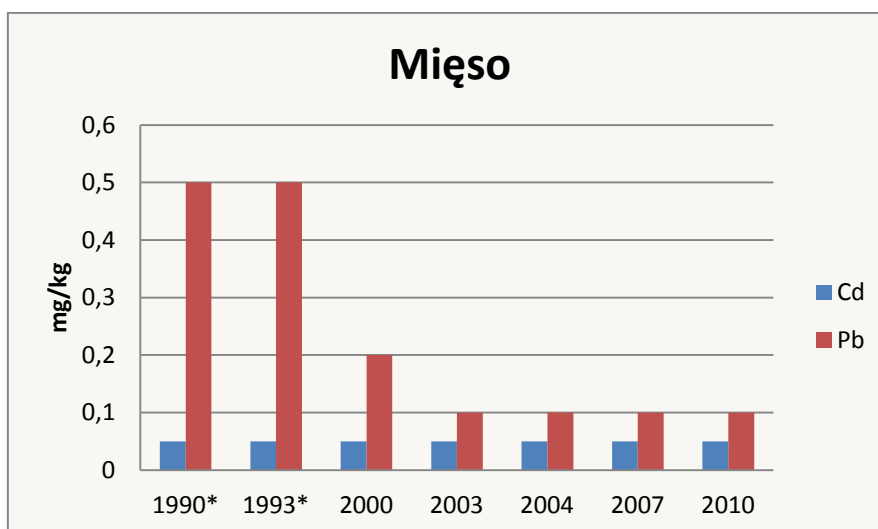
Źródło: opracowanie własne na podstawie obowiązujących w poszczególnych latach aktów prawnych

Wykres 3 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w ryżu w latach 1990 – 2010



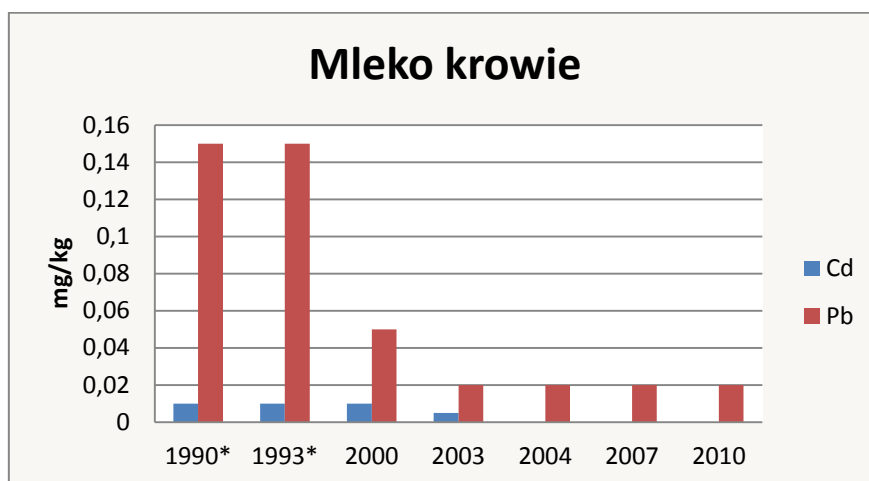
Źródło: opracowanie własne na podstawie obowiązujących w poszczególnych latach aktów prawnych

Wykres 4 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w mięsie w latach 1990 – 2010



Źródło: opracowanie własne na podstawie obowiązujących w poszczególnych latach aktów prawnych

Wykres 5 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w mleku krowim w latach 1990 – 2010



Źródło: opracowanie własne na podstawie obowiązujących w poszczególnych latach aktów prawnych

Nawet największa liczba systemów nastawionych na identyfikację zagrożeń podczas produkcji żywności nie zapewni pełnego bezpieczeństwa konsumentowi. Jednak każdy kolejny system to bezpieczeństwo podnosi. Postępująca integracja europejska oraz skoordynowane działania jednostek nadzoru w Stanach Zjednoczonych powodują, że działania te są coraz bardziej skuteczne i efektywne. Dodatkowo sytuację poprawia fakt współpracy pomiędzy Unią Europejską i innymi krajami (USA, Chiny), co w konsekwencji może doprowadzić do powstania ogólnoświatowego systemu identyfikacji i wykrywania zagrożeń.

Z drugiej strony należy pamiętać o prewencji, która generuje o wiele mniejsze koszty niż identyfikacja czy kontrola podczas lub po produkcji. Oczywiście jedno i drugie się uzupełnia, jednak poza systemami identyfikacji zagrożeń należy doceniać i wykorzystywać potencjał, jaki mają w sobie narzędzia proste i znane – takie jak HACCP (i ramach niego dobre praktyki). Dotyczy to szczególnie GHKP, które są praktykami najbardziej niedocenianymi, a mającymi przy tym największy potencjał rozwoju. Każdy z nas jest konsumentem, więc stosowanie dobrych praktyk nie powinno być tylko obowiązkiem/powinnością/dobłą wolą producentów i sprzedawców, ale także winno być zakorzenione w świadomości ostatecznego ogniva w łańcuchu żywnościowym, czyli konsumenta, właściwie postępującego z żywnością – zgodnie z zaleceniami producenta.

5. Problemy walidacji w badaniach laboratoryjnych składników chemicznych stanowiących zagrożenia żywności

5.1. Etapy walidacji

W celu formalnego uznania kompetencji laboratoriów badawczych konieczna jest akredytacja. W przypadku części laboratoriów jest to procedura warunkująca ich funkcjonowanie w systemie nadzoru, inne laboratoria poddają się akredytacji całkowicie dobrowolnie. Według ustawy o systemie oceny zgodności z dnia 30 sierpnia 2002 roku akredytacja to uznanie przez jednostkę akredytującą kompetencji jednostki certyfikującej, jednostki kontrolującej oraz laboratorium do wykonywania określonych działań. Według normy ISO 17025 akredytacja to zbiór wymagań, które laboratorium musi spełnić w celu udowodnienia swych kompetencji.⁵⁶ Jednym w wymagań akredytacji jest stosowanie metod walidowanych. Poprzez walidację metody uzyskuje się potwierdzenia, że zostały spełnione wszystkie wymagania dotyczące zastosowania w konkretnym przypadku. Walidacja obejmuje szereg aspektów, wśród których jest sprawdzenie, czy metoda jest przydatna oraz czy poprzez zastosowanie metody zostają spełnione postawione wcześniej wymagania, dotyczy zarówno metod znormalizowanych, metod własnych i nieznormalizowanych.

Walidacja metody składa się z kilku następujących po sobie etapów:

1. Określenie celu walidacji,
2. Definicja procesu analitycznego,
3. Wybór próbek,

⁵⁶ PN-EN ISO/IEC 17025:2005

4. Określenie planu doświadczeń,
5. Określenie cech charakterystycznych metody,
6. Przeprowadzenie analizy (separacja badanej substancji i detekcja jej poziomu),
7. Wykrycie i eliminacja błędów grubych (pomyłek),
8. Określenie dokładności pomiaru (precyzji i poprawności),
9. Określenie granicy wykrywalności oraz granicy oznaczania ilościowego,
10. Sprawdzenie poprawności na granicy wykrywalności (oraz w tzw. skrajnych punktach zakresu stężeń),
11. Określenie selektywności i specyficzności zastosowanej metody,
12. Sprawdzenie prawidłowości wyznaczenia krzywych wzorcowych.
13. Ocena uzyskanych danych (porównanie danych z innymi laboratoriami)
14. Określenie niepewności i innych danych uzyskiwanych w procesie walidacji i wymaganych przez normę⁵⁷

Jednocześnie w normie ISO 17025 w uwagach do punktu 5.4.5.3 zawarte jest wyjaśnienie precyzujące zakres walidacji (specyfikacja wymagań, określenie cech charakterystycznych metody, sprawdzenie, czy wymagania mogą zostać spełnione w przypadku zastosowania danej metody, czyli stwierdzenia o jej przydatności)⁵⁸. Norma zaleca także regularne przeglądy walidacji oraz szczególnie nadzór nad zmianami wymagań. Norma nie określa poziomu niepewności, jaką musi spełnić metoda – w jednej z uwag zawarte jest zdanie, że „walidacja jest zawsze kompromisem pomiędzy kosztami, ryzykiem i możliwościami technicznymi”⁵⁹ oraz że istnieje wiele przypadków, gdzie część wartości może być podana tylko w sposób uproszczony ze względu na brak informacji.

W przypadku analizy jakościowej ilość koniecznych do określenia parametrów jest znacznie mniejsza, niż w przypadku analizy ilościowej – należy oznaczać tylko granicę wykrywalności oraz sprawdzić specyficzność i selektywność metody. W przypadku analizy ilościowej (w szczególności przy niewielkich stężeniach) należy pamiętać także o granicach oznaczania, liniowości, odzysku, czułości oraz innych wymienionych wcześniej parametrach.

⁵⁷ Według normy ISO 17025 (rozdział 5 – Wymagania techniczne, punkt. 5.4.5.3) podczas walidacji należy uzyskać informacje dotyczące niepewności wyników, granicy wykrywalności, selektywności metody, liniowości, granic odtwarzalności i/lub powtarzalności, odporności na czynniki zewnętrzne i/lub wrażliwość na wzajemne zakłócenia pochodzące z matrycy/próbki badanego obiektu).

⁵⁸ PN-EN ISO/IEC 17025, punkt 5.4.5.3

⁵⁹ Ibidem

Literatura podaje najczęściej [Huber, 2007] 8 wymaganych kroków do walidowania metody: określenie poprawności (accuracy), precyzji (precision) – w szczególności powtarzalności (w tym pośredniej precyzji), odtwarzalności⁶⁰, specyficzności (specificity), granic wykrywania (limit of detection), granic oznaczania (limits of quantitation), liniowości i zasięgu metody (linearity&range), odporności metody (ruggedness) oraz jej mocy (robustness).⁶¹ W zależności od tego, czy dana metoda jest metodą całkowicie nową, typową czy tylko zmodyfikowaną, jednostki akredytujące zalecają określenie wszystkich (dla nowej metody) lub tylko części kroków (w przypadku metody modyfikowanej określenie specyficzności, liniowości i mocy metody jest niekonieczne). Dla metody typowej konieczne będzie sprawdzenie liniowości, natomiast specyficzność i moc metody także można pominąć [Zoonen, Hoogerbrugge, Gort, van de Wiel, van't Klooster, 1999].

5.1.1. Określenie celu walidacji

Rozpoczynając walidowanie metody należy w pierwszej kolejności określić wymagania klienta – zarówno klienta istniejącego, jak i klienta potencjalnego. Można wtedy ustalić potencjalne możliwości laboratorium, dostępne metody i techniki analityczne, możliwe do poniesienia koszty oraz akceptowalne przez laboratorium ryzyko. W zależności od tego, czy laboratorium zamierza wykorzystać metody znormalizowane, czy nieznormalizowane cel walidacji może się różnić – w pierwszym przypadku konieczne jest tylko sprawdzenie, czy możliwe jest osiągnięcie (przy posiadanych zasobach) wartości cech charakteryzacji podanych w normie. W przypadku, gdy metoda zawarta w normie takich cech nie posiada konieczne jest postępowanie identyczne, jak dla metod nieznormalizowanych [Maleszka, 2010]. Norma PN-EN ISO/IEC 17025 w punkcie 5.4.4 podaje zbiór informacji, który musi być przedstawiony w przypadku nowych metod badań i wzorcowań. Właściwe określenie celu walidacji pozwala ograniczyć koszty związane zarówno z walidacją, jak i późniejszym funkcjonowaniem laboratorium. Przy ustaleniu celu walidacji należy także pamiętać, że zbyt restrykcyjne wymagania założone w procesie walidacji (przed jej rozpoczęciem bądź w trakcie) powodują bardziej złożoną wewnętrzną kontrolę jakości badań, problemy dotyczące przekroczeń założonych norm, a co za tym idzie – problemy w utrzymaniu założonego

⁶⁰ Pod pojęciem pośredniej precyzji (intermediate precision) należy rozumieć zmienność mającą swoje źródło wewnątrz laboratorium – stosowanie różnych aparatów, analizy w różnych porach dnia przeprowadzane przez różnych laborantów z wykorzystaniem odczynników pochodzących od różnych dostawców.

⁶¹ Według definicji odporność metody i jej moc są definiowane jako zdolność do pozostawiania poza wpływem małych zamierzonych zmienności w parametrach metody oraz wskazuje ich zdolność podczas normalnego użytkowania- ICH Harmonised Tripartite Guideline prepared within the Third International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH), Text on Validation of Analytical Procedures, 1994

poziomu jakości (szczególnie, że może być on dużo wyższy, niż oczekuje tego osoba zamawiająca badania).

5.1.2. Pobieranie próbek

Badana próbka powinna charakteryzować się możliwie małą zmiennością wewnętrzną, a jednocześnie powinna być zgodna z oczekiwaniami klienta. W przypadku próbki roślinnej należy zadbać o jej właściwe przechowywanie, poddanie próbki homogenizacji oraz właściwą kontrolę jej parametrów fizykochemicznych (zmienność w czasie zawartości wody, substancji lotnych). Zawartość metali ciężkich w próbce podczas przechowywania nie zmienia się, należy natomiast zadbać o określenie zawartości wody i zapewnienie próbce właściwych warunków przechowywania. Zalecane jest także zapewnienie próbkom roślinnym możliwie długiego okresu przechowywania – stabilizacja próbki (stosownie do posiadanych warunków przechowalniczych).

5.1.3. Wybór planu doświadczeń

Zasadniczym celem określenia planu doświadczeń jest zdobycie informacji o wpływie poszczególnych czynników na wyniki analityczne, przy jak najmniejszej liczbie pomiarów (czyli minimalnych kosztach badań) [PN-ISO 3534-3]. Drugim celem jest uporządkowanie i usystematyzowanie doświadczeń, by nie pominąć istotnych opcji⁶². Rozróżnia się dwa zastosowania planów doświadczeń – w przemyśle i w nauce. Głównym celem planowania doświadczeń w przemyśle jest ograniczenie kosztów oraz uzyskanie jak najpełniejszej informacji dotyczącej wszystkich istotnych czynników wpływających na proces produkcji. Celem planowania doświadczeń w badaniach naukowych jest wykazanie, że wpływ wybranego czynnika (lub wybranych czynników) na interesującą wielkość jest statystycznie istotny.

Wyboru planu doświadczeń dokonuje się w oparciu o cechy takie jak:

- Ilość wariantów badanych cech (np. występowanie cechy na poziomie niskim/wysokim; niskim/średnim/wysokim etc.),
- Interakcja między badanymi cechami (możliwość przyjmowania przez nie jednocześnie wysokich bądź niskich wartości, ujemne bądź dodatnie korelacje pomiędzy analizowanymi cechami),

⁶² Jest to podstawowa korzyść z korzystania z planów kompletnych, czyli obejmujących wszystkie możliwe warianty. Jednocześnie wykorzystanie planów kompletnych generowanych losowo umożliwia wyeliminowanie lub minimalizację wpływu innych czynników niż uwzględniane w badaniu.

- Sumowanie się wszystkich czynników do stałej wartości (np. udziały procentowe przy mieszaninach),
- Konieczność badania próbki w pewnych określonych punktach (nieujętych w klasycznym planie badań).

Do najczęściej wybieranych planów badań należą:

- Plany frakcyjne dwuwartościowe $2^{(k-p)}$ ⁶³ (w tym plany niuwikłane) – stosowane w przypadku, gdy badane cechy występują na dwóch poziomach (wysoki/niski lub występowanie/brak występowania). W przypadku planu kompletnego liczba doświadczeń dla 10 cech sięgałaby 2^{10} wariantów, czyli 1024 doświadczeń. W celu zminimalizowania wysiłku związanego z gromadzeniem danych można zdecydować się na pominięcie efektów interakcyjnych wyższego rzędu i zamiast tego skoncentrować się na określeniu efektów głównych i efektów interakcyjnych niższego rzędu, które mogą być wyznaczone w doświadczeniu używającym mniejszej liczby układów (z pominięciem planów kompletnych). Nieefektywne ekonomicznie jest zajmowanie się poszukiwaniem interakcji wyższego rzędu, przy jednoczesnym pomijaniu efektów nieliniowych niższych rzędów, takich jak efekty kwadratowe i sześciennie, które nie mogą być określone w sytuacji, gdy każda wielkość wejściowa przybiera tylko dwie wartości⁶⁴. Rzeczywistość stymuluje potrzebę planowania doświadczeń z odpowiednio mniejszą liczbą układów (np. plany frakcyjne $2^{(k-p)}$). Możliwe jest wtedy obliczenie interakcji niższego rzędu, a jednocześnie liczba doświadczeń jest zredukowana (plan 2^{10-5} zakłada tylko 32 doświadczenia – zamiast 1024 w przypadku planu pełnego) .
- Plany frakcyjne trójwartościowe $3^{(k-p)}$ – stosowane w przypadku, gdy zależność między cechami może nie być liniowa (możliwe jest wyznaczenie zależności kwadratowych lub innych wyższego rzędu), lub gdy naturalnie występują one na 3 poziomach. Plan pełny obejmuje 3^k pomiarów, czyli dla 5 cech konieczne byłoby przeprowadzenie 243 pomiarów, dla 10 cech 59049 pomiarów. Zastosowanie planów frakcyjnych pozwala zmniejszyć tą wartość do rozmiarów mających sens.
- Plany centralne kompozycyjne (metoda RSM – wyznaczanie powierzchni odpowiedzi). Wykorzystywane przy:

⁶³ K – ilość zmiennych wejściowych, p – ilość zmiennych, które można wygenerować z interakcji planu kompletnego.

⁶⁴ www.statsoft.pl

- ustalaniu zakresu zmienności czynników badanych oraz postaci funkcji,
- wyborze planu eksperymentu zapewniającego optymalną aproksymację badanej funkcji odpowiedzi,
- oszacowaniu wartości powierzchni odpowiedzi.

Metodę RSM stosuje się wtedy, gdy plany dwuwartościowe i trójwartościowe nie są możliwe do zrealizowania, ponieważ niektóre wielkości cech mogą być ograniczone. Dodatkowo przydatne jest badanie obszaru doświadczalnego w pewnych szczególnych punktach, co nie może być ujęte przy pomocy planu frakcyjnego.

- Plany kwadratów łacińskich - są stosowane wówczas, gdy liczba wartości/opcji wielkości wejściowych (czyli badanych cech) jest większa od 2 oraz wiadomo, że nie ma żadnych interakcji (lub można je pominąć) pomiędzy wielkościami wejściowymi (wpływ kilku różnych katalizatorów na wydajność reakcji przy zastosowaniu kilku różnych instalacji – jeśli wszystkich cech byłoby po 5 – czyli 5 katalizatorów, 5 reakcji oraz 5 instalacji to należałoby przeprowadzić 125 pomiarów – w przypadku zastosowania planu kwadratu łacińskiego wystarczy przeprowadzić 25 pomiarów).
- Doświadczenia z zastosowaniem metody Taguchi (wykorzystanie tablic ortogonalnych).

Metodę Taguchi można podzielić na 3 etapy – określenie funkcji straty jakości, określenie współczynników stosunku sygnału do szumu (S/N) oraz wykorzystanie tablic ortogonalnych. W pierwszym etapie szacujemy jakość poprzez estymację jej straty – im większa strata jakości tym mniejsza jest jakość badanego wyrobu/badanej rzeczy. W etapie drugim określamy charakter badanych cech. Badana cecha może być stymulantą, destymulantą oraz dominantą.⁶⁵ Stosunek sygnału do szumu można także określić dla sytuacji, w której celem jest tylko jedna, konkretna wartość do minimalizowania ilości defektów.

- Plany dla mieszanin oraz dla powierzchni o podstawie trójkątnej,
- Inne plany (D-optymalne i A-optymalne).

⁶⁵ Stymulanta - dodatnia korelacja ze zmienną objaśnianą; wzrost wartości zmiennej objaśniającej prowadzi do wzrostu zmiennej objaśnianej, destymulanta - ujemna korelacja ze zmienną objaśnianą; wzrost wartości zmiennej objaśniającej prowadzi do spadku zmiennej objaśnianej, nominanta - zmienna ma charakter stymulanty (lub destymulanty) do pewnego punktu, zwanego wartością nominalną, a później charakter de stymulanty (lub stymulanty) - Aczel A. (2000) *Statystyka w zarządzaniu*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

W badaniach dotyczących optymalnych warunków mineralizacji wykorzystano plan kompletny – 3 zmienne wejściowe (czas, naważka, ciśnienie) – dwie z nich (czas i naważka) na trzech poziomach, a ciśnienie na dwóch poziomach. Łączna ilość doświadczeń: 18.

5.1.4. Charakteryzacja metody

Jako charakteryzację metody należy rozumieć ustalenie cech, które są niezbędne do rozwiązania problemu, a następnie nadanie tym cechom wartości liczbowych. Jest to ustalenie parametrów metody w celu ich dalszego wykorzystania [Huber, 2007, Dobecki, 2004, Maleszka, 2010]. Wśród określanych parametrów znajdują się takie jak granica oznaczania ilościowego, poprawność i precyzja, czułość, odzysk, liniowość, specyficzność, selektywność i inne. Należy jednak pamiętać, że charakteryzacja metody nie jest walidacją, a tylko ustaleniem parametrów w celu ich dalszego zastosowania. Wśród czynników, które należy wziąć pod uwagę podczas charakteryzacji metody należy wymienić pobieranie i transport próbek, posiadany sprzęt i odczynniki (aparatura, szkło laboratoryjne, materiały odniesienia) oraz analizę i opracowanie danych.

Przeprowadzenie analizy, wykrycie i eliminacja błędów grubych

Błędami, które należy wyeliminować w pierwszej kolejności są pomyłki – czyli błędy grube popełnione w trakcie wykonywania pomiaru, odczytu bądź zapisywania wyniku. Może to być na przykład pomylenie skali (na analogowych przyrządach pomiarowych), jednostek, przesunięcie przecinka, nieprawidłowe zamontowanie elementów pomiarowych, wykorzystanie zanieczyszczonych odczynników, uszkodzenie aparatury pomiarowej, niewłaściwe przygotowanie próbki, czy błędy w obliczeniach. Jednak pomyłki grube mogą być łatwo wyeliminowane przez staranne wykonanie pomiarów i sprawdzenie wyników. Błąd gruby może wynikać także z niewłaściwego zastosowania przyrządu lub też z korzystania z uszkodzonego przyrządu pomiarowego [Arendarski, 2003].

5.1.5. Wyznaczenie dokładności pomiaru

Na dokładność pomiaru składają się dwa elementy – poprawność i precyzja. Według normy PN-ISO 5725-1 dokładność określa stopień zgodność między wynikiem badania i przyjętą wartością odniesienia⁶⁶. Pod pojęciem poprawności pomiaru rozumie się zgodność wartości otrzymanej podczas badania z wartością prawdziwą lub przyjętą wartością odniesienia. Najczęściej wyraża się poprawność w kategoriach obciążenia, czyli całkowitego błędu systematycznego. Błąd ten może być spowodowany między innymi poprzez: obecność w

⁶⁶ PN-ISO 5725-1 *Dokładność (Poprawność i precyzja) metod pomiarowych, cz.1: Ogólne zasady i definicje*, PKN 2002

próbce związków maskujących, utrudniających oznaczenie; niepełną ekstrakcję badanego związku z próbki. W celu określenia obciążenia (i weryfikacji poprawności) stosuje się dodawanie wzorca oraz kalkulacja odzysku.

Odzysk wyrażany jest wzorem⁶⁷:

$$\frac{X_k - X_0}{X_w} \cdot 100\%$$

gdzie:

X_k - stężenie analitu w próbce fortyfikowanej

X_0 - stężenie analitu w próbce niefortyfikowanej

X_w - stężenie analitu w dodanym wzorcu (wielkość fortyfikacji)

Po określeniu odzysku można określić, czy różni się on statystycznie od jedności (100%). Można to zrobić między innymi przy wykorzystaniu testu t-Studenta. W przypadku, gdy różnica jest statystycznie istotna badanie należy powtórzyć dla kilku różnych stężeń badanej substancji. Następnie należy sprawdzić, czy różnica między skrajnymi średnimi jest istotna. AOAC (Association of Official Analytical Chemists) zaleca, by w zależności od stężenia analitu odzysk nie przekraczał 110-115%, oraz był większy niż 80% (większy niż 60% dla stężeń na poziomie 10 ppb) [Dobecki, 2004, Huber, 2007].

Precyzja to stopień zgodności pomiędzy niezależnymi wynikami badania otrzymanymi w ustalonych warunkach. Precyzja nie ma odniesienia do wartości rzeczywistej lub innej określonej wartości. Zależy tylko od rozkładu błędów losowych (przypadkowych). Precyzja jest pojęciem, które opisuje zmienność wyników powtarzanych. Za miarę precyzji przyjmuje się zwykle odchylenie standardowe wyników badania (odchylenie standardowe z próby). Im większe jest odchylenie standardowe, tym precyzja jest mniejsza. Wykorzystując serię analiz można obliczyć precyzję odtwarzalności, precyzję powtarzalności lub pośrednią [Maleszka, 2010]. Do oceny precyzji najczęściej stosuje się RSD, czyli względne odchylenie standardowe lub współczynnik zmienności (CV – coefficient of variation). Drugą używaną miarą jest odchylenie standardowe średniej (SDM)

—

==

Gdzie:

s – odchylenie standardowe z próby (σ – odchylenie standardowe z populacji)

⁶⁷ PN-ISO 5725

– średnia z próby (μ - średnia z populacji)

RSD – względne odchylenie standardowe

CV – współczynnik zmienności

SDM – odchylenie standardowe średniej.

Według przewodników AOAC współczynnik zmienności dla ilości oznaczanych na poziomie 1 ppm (1 mg/kg) nie powinien przekraczać 16%. Dla wielkości oznaczanych na poziomie 1 ppb (1 μ g/kg) CV nie powinno być większe niż 45%.

Określenie powtarzalności i odtwarzalności jest kolejnym elementem określania precyzji metody analitycznej. Pod pojęciem powtarzalności norma PN-ISO 5725-1:2000 rozumie precyzję przy spełnieniu warunków powtarzalności, gdzie warunki powtarzalności to warunki, w których niezależne wyniki badania takich samych jednostek badania są otrzymane:

- za pomocą tej samej metody,
- w tym samym laboratorium,
- przez tego samego operatora,
- z użyciem tego samego wyposażenia,
- w krótkich odstępach czasu.

Dla oznaczeń precyzji wyznacza się granicę powtarzalności, czyli wartość, której z prawdopodobieństwem 95% nie przekracza wartość bezwzględna różnicy między dwoma wynikami badania otrzymanymi w spełnionych warunkach powtarzalności. Granicę powtarzalności oznacza się zwykle przez r ,

Odtwarzalność (oznaczana R) to według normy precyzja w warunkach odtwarzalności, czyli warunkach, w których wyniki badania takich samych jednostek badania są otrzymane:

- za pomocą tej samej metody lub innej metody,
- w różnych laboratoriach,
- przez różnych operatorów,
- z użyciem różnego wyposażenia.⁶⁸

5.1.6. Określenie granic wykrywalności i oznaczania ilościowego oraz sprawdzenie poprawności na granicy wykrywalności

Określenie granicy wykrywalności pozwala na określenie, przy jakim stężeniu substancji można ją wykryć metodą analityczną. Najczęściej stosowaną miarą dla określenia granic wykrywalności jest stężenie badanej substancji w próbce ślepej [Dobecki, 2004, Huber,

⁶⁸ PN-ISO 5725

2007]. Zwykle wykonuje się wiele próbek – można na ich podstawie obliczyć odchylenie standardowe. Można wyróżnić kilka sposobów na określenie granicy wykrywalności

—

Gdzie:

s- odchylenie standardowe próby ślepej

b – czułość metody

W przypadku, gdy istnieją dane literaturowe (bądź pochodzące z norm) dotyczące granicy oznaczania ilościowego metody to granicę można wyznaczyć ze wzoru:

Kolejnym sposobem na oznaczenie granicy wykrywalności jest skorzystanie ze stosunku sygnału analitycznego do amplitudy szumów (stosunek powinien wynosić 2:1 lub 3:1).

Wtedy granica wykrywalności jest równa:

Gdzie:

x_0 – średnia ślepych pomiarów

s_0 – odchylenie standardowe ślepych pomiarów

k – współczynnik liczbowy zależny od wybranego poziomu ufności.

Inną, stosowaną przez laboratoria metodą jest doświadczalne wyznaczenie granicy wykrywalności (metoda rozcieńczeń). Literatura podaje, że np. w przypadku środków ochrony roślin granica wykrywalności powinna wynosić co najmniej 1/10 najwyższego dopuszczalnego poziomu (NDP), a gdy NDP jest mniejsze od 0,05 mg/kg to granica wykrywalności powinna być równa co najmniej 1/5 NDP. W żadnym wypadku granica wykrywalności nie powinna być zbliżona do NDP.

Granice oznaczania ilościowego definiuje się jako stężenie substancji, przy którym jest możliwe jej oznaczenie ilościowe (przy znanej precyzji i poprawności). Literatura podaje kilka sposobów obliczania tej granicy. Jeśli do granicy wykrywalności doda się trzy odchylenia standardowe próby ślepej, to z prawdopodobieństwem ok. 99,8% można określić poprawny wynik [Dobecki, 2004]. W związku z tym granica, powyżej której możliwe jest wykrycie zanieczyszczenia o stężeniu równym granicy wykrywalności to:

Zawartość substancji odpowiadająca granicy oznaczalności wyznacza się następująco:

IUAPAC zaleca stosowanie wzoru:

W analizie instrumentalnej można również skorzystać ze stosunku sygnału do szumu, który powinien wynosić 5 do 1 lub 10 do 1.

Po obliczeniu granicy oznaczania ilościowego należy zweryfikować empirycznie, czy laboratorium jest w stanie oznaczyć analit na granicy oznaczalności (oraz czy jest w stanie go wykryć na granicy wykrywalności).

Oprócz oznaczenia granicy wykrywalności i granicy oznaczania ilościowego konieczne jest także oznaczenie czułości (różnicy stężenia oznaczanego składnika odpowiadającą najmniejszej różnicy odpowiedzi, którą można wykryć). Czułość metody wpływa bezpośrednio zarówno na granicę oznaczania ilościowego, jak i granicę wykrywalności. Parametrami charakteryzującymi czułość są stężenie graniczne oraz minimum wykrywalne.

5.1.7. Określenie zakresu roboczego

Zakres roboczy metody to przedział stężeń analitu, w którym można osiągnąć liniowość oraz akceptowalną poprawność i precyzję [Zoonen, Hoogerbrugge, Gort, van de Wiel, van't Klooster, 1999]. W założonym przedziale roboczym konieczne jest sprawdzenie:

- jednorodności wariancji wyników analiz na skrajnych poziomach stężeń⁶⁹
- liniowości lub jej braku
- istotności różnic precyzji w skrajnych punktach
- istotności różnic poprawności w różnych punktach zakresu (odzysk).

Można wyznaczyć kilka zakresów roboczych dla danej metody – wtedy suma wszystkich zakresów roboczych stanowi zakres analityczny metody. W przypadku metod, co do których wiadomo, że odznaczają się dobrą liniowością oznaczanie zakresu roboczego jest stosunkowo proste – do stworzenia krzywej wzorcowej wystarczy 5 punktów pomiarowych. Zwykle dolna granica zakresu roboczego to granica oznaczania ilościowego, chociaż stosuje się też inne podejścia (np. przy analizie dopuszczalnych stężeń w produktach bądź środowisku wystarczy określić zakres roboczy pomiędzy połową wartości dopuszczalnej – dolna granica zakresu roboczego, a 150% granicy dopuszczalnej – jako górna granica zakresu roboczego. Maksymalne dopuszczane prawem stężenie znajduje się wtedy zwykle na środku

⁶⁹ Jeśli różnice między wariancjami będą istotne należy za pomocą testów statystycznych wyznaczyć granice zakresu roboczego.

zakresu (środku krzywej wzorcowej). Jeśli analizie podlega czynnik nie unormowany przepisami prawa należy przyjąć zakres roboczy arbitralnie [Dobecki, 2004].

5.1.8. Określenie specyficzności i selektywności zastosowanej metody

Terminy „specyficzność” i „selektywność” są czasami używane zamiennie. Dodatkowo różne organizacje różnie definiują jedno i drugie pojęcie. Selektywność to zdolność do rozróżnienia i oznaczenia składników (lub grupy składników) bez zakłóceń ze strony innych składników [Maleszka, 2010]. Specyficzność oznacza, że metoda jest idealnie selektywna dla oznaczanej substancji. Według ICH termin specyficzność odnosi się do metod, które można stosować tylko do pojedynczego analitu, a selektywność odnosi się do metod, które zapewniają wynik dla kilku substancji, ale jednocześnie możliwe jest rozróżnienie poszczególnych sygnałów. Według standardów amerykańskich (USP) selektywność to zdolność do uzyskiwania dokładnych wyników mimo oddziaływania prekursorów, substancji pomocniczych, enancjomerów oraz degradacji produktów pochodzących z matrycy [Huber, 2007]. Przykładem zabiegów do zapewnienia selektywności w chromatografii ciekowej jest wykorzystanie optymalnej kolumny oraz ustalenie innych parametrów (długość fali, temperatura, skład fazy ruchomej). Selektywność można także poprawiać poprzez optymalizację próbki.

Wybór między metodami bardziej specyficznymi (i mniej precyzyjnymi), a mniej specyficznymi (i jednocześnie bardziej precyzyjnymi) jest trudny i zależy przede wszystkim od celu stosowania metody.

5.1.9. Określenie liniowości i sprawdzenie prawidłowości wykreślenia krzywych wzorcowych

Konieczne jest sprawdzenie liniowości w zakresie przeprowadzanych oznaczeń analitycznych.

5.1.10. Typy niepewności i innych danych uzyskiwanych w procesie walidacji i wymaganych przez normę

W celu określenia niepewności⁷⁰ należy zidentyfikować źródła, z których mogą pochodzić różnice pomiędzy wartością zmierzoną, a wartością rzeczywistą. Do obliczania niepewności można posłużyć się niepewnością standardową (u), wyrażoną w formie odchylenie standardowego, w postaci niepewności typu A (u_A) i niepewności typu B (u_B)[GUM, 1999].

⁷⁰ Niepewność wg PN-EN ISO 3534-1:2002 to parameter związany z wnikim pomiaru, charakteryzujących rozrzut wartości, której można w uzasadniony sposób przypisać wartości mierzonej

Niepewność typu A oblicza się na podstawie analizy statystycznej serii pojedynczych obserwacji (przy wykorzystaniu rozkładu normalnego). Jest ona odchyleniem standardowym eksperymentalnym średniej otrzymanej metodą uśredniania lub odpowiednią analizą regresji.

Niepewność typu B obliczana jest innymi metodami niż w przypadku A. Najczęściej wykorzystuje się rozkład prostokątny opisujący błędy systematyczne spowodowane nierozpoznanym oddziaływaniem systematycznym. Niepewność standardowa jest określana za pomocą analizy naukowej opartej na wszystkich dostępnych informacjach na temat możliwej zmienności zmiennej. W celu obliczenia niepewności typu B korzystamy z różnych źródeł, wśród których trzeba wymienić:

- dane uzyskane z wcześniej przeprowadzonych pomiarów
- specyfikacje producenta i dane uzyskane ze świadectw wzorcowania
- niepewności związane z danymi odniesienia
- posiadane doświadczenie odnośnie przyrządów pomiarowych

Literatura przedstawia szereg podziałów źródeł niepewności [Horwitz, Albert, 1996, Arendarski, 2003, Maleszka, 2010]. Poniżej przedstawiono podział źródeł błędów pomiarowych wpływających na błąd pomiaru (i niepewność) oraz istotność tych źródeł w wykonanej analizie oznaczania ołowiu w herbacie.

1. Błędy ludzkie
2. Błędy obliczeniowe
3. Zaokrąglenia badanych wartości
4. Błędy środowiskowe
5. Błędy instrumentalne (występujące najczęściej i mające największy wpływ na wartość badaną)
6. Błędy metody

Według EURACHEM⁷¹ najważniejszymi źródłami niepewności w analizach chemicznych są:

- niepełna definicja wielkości mierzonej,
- pobieranie próbek,
- niepełna ekstrakcja,
- przechowywanie próbek,
- błędy instrumentalne,
- efekty matrycy,

⁷¹ EURACHEM/CITAC (2000) Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement

- obciążenie związane z błędnym odczytem przyrządów analogowych,
- niepewność związana z wyposażeniem do pomiaru masy i objętości,
- rozdzielczość aparatu,
- wartości stałych i innych parametrów uzyskanych ze źródeł zewnętrznych wykorzystanych w obróbce danych,
- przybliżenia i założenia przyjęte w procedurze pomiarowej,
- wartości związane z wzorcami i materiałami odniesienia,
- warunki środowiskowe wpływające na nieprawidłowy pomiar lub nieprawidłowy odczyt,
- czystość odczynników,
- korekcja tła i inne ustawienia aparaturowe.

Horwitz podaje, że zmienność międzylaboratoryjna jest dominującą w porównaniu do innych zmienności, co powoduje, że pojedyncze laboratorium nie jest w stanie określić w pełni struktury swoich własnych błędów inaczej niż poprzez badania międzylaboratoryjne lub używanie matryc i certyfikowanych materiałów odniesienia. Należy także zwracać uwagę na możliwość spełnienia ogólnie założonych wymagań. W przypadku, gdy za większość niepewności odpowiada jedno źródło, które ma współczynnik zmienności na poziomie 30 – 40%, to nieefektywne jest wymaganie od innych przyrządów dokładności o współczynniku zmienności na poziomie promila [Horwitz, Albert, 1996]. Te ogólne założenia uwzględniono w analizie niepewności oznaczania ołowiu.

6. Akredytacja laboratoriów w Polsce zajmujących się oznaczeniami metali ciężkich w żywności i wodzie

Wśród laboratoriów badawczych i wzorcujących coraz większą rolę odgrywają laboratoria akredytowane. Jest to spowodowane zaufaniem oraz przeświadczeniem, że laboratoria akredytowane zapewniają świadczenie swoich usług w sposób solidny i kompetentny. Według Polskiego Centrum Akredytacji „akredytację należy rozumieć jako formalne uznanie przez upoważnioną jednostkę akredytującą kompetencji organizacji działających w obszarze oceny zgodności, czyli jednostek certyfikujących, inspekcyjnych lub laboratoriów do wykonywania określonych działań. Upoważnienie jednostki akredytującej jest zwykle uzyskiwane od rządu.”

Zasady akredytacji ujęte są w międzynarodowych normach (oraz innych dokumentach i wytycznych), w których określone są ogólne i szczególne wymagania, odnoszące się zarówno dla jednostek akredytujących (w Polsce jest to Polskie Centrum Akredytacji), jak i dla podlegających akredytacji jednostek oceniających zgodność (np. Instytut Transportu Drogowego, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych i wiele innych). Uzyskanie akredytacji oznacza, że akredytowane podmioty zostały ocenione według tych norm i wytycznych.

Przegląd pozycji literaturowych dotyczących laboratoriów akredytowanych wykazał, że tematyka problemów dotyczących walidacji nie jest poruszana. Publikacje dotyczą tylko badań międzylaboratoryjnych, benchmarkingu [Olędzki, 2006] i problematyki niepewności poszczególnych metod analitycznych, opisywane są poszczególne procedury badawcze, metody obliczania niepewności czy konkretne przypadki (np. badania w laboratorium kryminalistycznym). Brakuje natomiast szerszej analizy problemów występujących w laboratoriach akredytowanych.

6.1. Uzasadnienie doboru próby do badań oraz jej charakterystyka

W poprzednich rozdziałach zwrócono uwagę na istotność kwestii związanych z bezpieczeństwem żywności oraz z kosztami epidemii związanych z niewłaściwą jakością zdrowotną żywności. Zwrócono także uwagę na koszty ponoszone przez producentów w przypadku błędnie przeprowadzonych analiz. Dlatego przygotowano badanie mające na celu ocenę przygotowania krajowych laboratoriów akredytowanych do badania metali ciężkich w żywności. Podstawową weryfikowaną kwestią były dostrzegalne trudności podczas walidacji metody analitycznej, z jakimi spotkały się poszczególne laboratoria, w tym zagadnienia dryfu instrumentów i inne problemy funkcjonowania laboratorium. Podobne badanie, ale dotyczące problemów funkcjonowania urzędowych jednostek nadzoru uczestniczących w badaniach żywności (nie wszystkie z nich mają akredytację PCA) przeprowadzono w roku 2007.⁷² Najpoważniejsze problemy funkcjonowania laboratoriów, stwierdzone w wyniku poprzedniego badania można podzielić na dwie grupy: problemy finansowe i personalne. Laboratoria nie mają wystarczających środków na przeprowadzanie badań, zakup kosztownych odczynników, naprawy i serwisowanie sprzętu, nie wspominając o kupnie (część laboratoriów korzystało ze sprzętu mającego ponad 25 lat). Laboratoria dobrze wyposażone mają zbyt mało dodatkowych zleceń, by móc wypracować nadwyżkę finansową.

⁷² Szczegóły dotyczące badania z roku 2007 opublikowano w: Maleszka A., Matuszak L. (2009), *Problemy funkcjonowania laboratoriów badawczych i urzędowych jednostek nadzoru w świetle badań ankietowych*, ZSIJ, Warszawa, s. 175-182

Problemy personalne związane są zarówno z finansami (niskie stawki płacowe analityków), jak i z brakiem wykwalifikowanych osób mogących wykonywać szeroki zakres analiz. Zgłaszanym w 2007 roku problemem były również kwestie organizacyjne i prawne – jednostki nadzoru są obciążane nowymi obowiązkami i wymaganiami, ale nie wiąże się to z adekwatnym wzrostem budżetu.

Badaniem objęto wszystkie akredytowane przez Polskie Centrum Akredytacji laboratoria badawcze zajmujące się badaniami żywności i wody oraz jednocześnie oznaczające metale ciężkie.⁷³ Wśród głównych celów, dla których przeprowadza się akredytację laboratoriów należy wymienić budowanie i wzmacnianie zaufania do wyników badań⁷⁴. Akredytacja może również budować i wzmocnić zaufanie do wyników wzorcowań i inspekcji, a także może dotyczyć certyfikowanych wyrobów i usług.⁷⁵ Wyboru badanych laboratoriów akredytowanych dokonano na podstawie dokumentów akredytacyjnych znajdujących się na stronie www.pca.gov.pl. W momencie przeprowadzania badania (marzec - maj 2010) spełniały warunki (badały żywność i zajmowały się oznaczaniem metali ciężkich) i jednocześnie miały aktualną akredytację 153 laboratoria chemiczne. Wśród laboratoriów chemicznych posiadających akredytację i oznaczających metale ciężkie była także grupa jednostek, które nie badały żywności. Dobór próby do badania był celowy, ponieważ wybrano laboratoria chemiczne badające metale ciężkie w wodzie i żywności. Zrobiono wszystko, by dobór próby był wyczerpujący (do laboratoriów wysłano kwestionariusz pocztą tradycyjną, a następnie dwukrotnie drogą elektroniczną). Listy i e-maile były kierowane na adres podany w dokumentach akredytacyjnych. W przypadkach, gdy laboratoria miały wątpliwości odnośnie pytań (lub udzielone przez nie odpowiedzi były niejasne) prowadzono dodatkowo rozmowy telefoniczne lub korespondencję mailową.

Jednostkami badanymi były laboratoria działające w ramach jednostek nadzoru, były to także szkoły wyższe i firmy prywatne. Strukturę badanych laboratoriów pokazuje wykres 6.

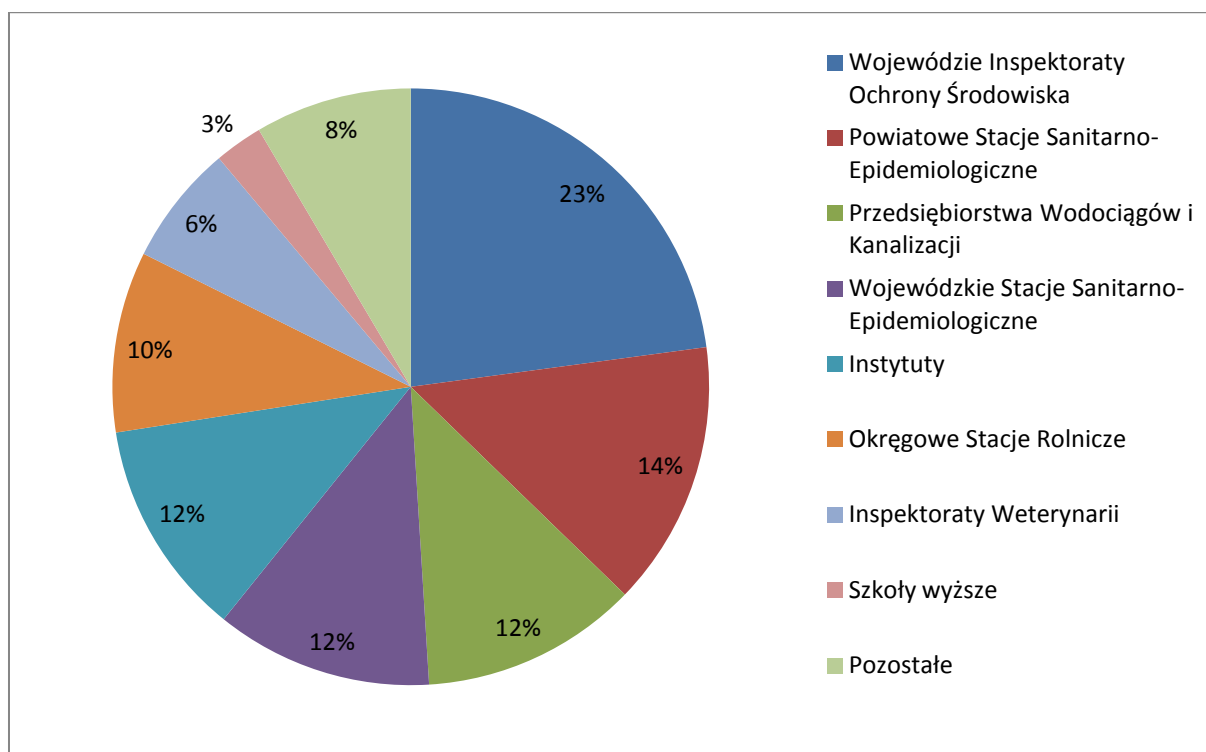
Wśród poddanych badaniu jednostek największy odsetek stanowiły laboratoria będące urzędowymi jednostkami nadzoru (stacje sanitarno-epidemiologiczne, inspektoraty weterynarii, inspektoraty ochrony środowiska oraz kilka innych jednostek znajdujących się w kategorii „Pozostałe”).

⁷³ Zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17000:2006 pod pojęciem akredytacji rozumiemy: "atestację przez stronę trzecią, dotyczącą jednostki oceniającej zgodność, służącą formalnemu wykazaniu jej kompetencji do wykonywania określonych zadań w zakresie oceny zgodności".

⁷⁴ Akredytacja może dotyczyć także kwalifikacji certyfikowanych osób, certyfikowanych systemów zarządzania i innych.

⁷⁵ www.pca.gov.pl – strona Polskiego Centrum Akredytacji

Wykres 6 Struktura jednostek, do których skierowane było badanie



6.2. Przeprowadzenie badania oraz ograniczenia z nim związane

Opracowano kwestionariusz ankietowy⁷⁶, który rozesłano pocztą do wszystkich laboratoriów (na adres widniejący w dokumentach akredytacyjnych, potwierdzony jeszcze na stronach internetowych). Jednocześnie wysłano do wszystkich laboratoriów informację mailową o ankiecie wraz z dodaniem opcji odpowiedzi drogą elektroniczną. Dwa tygodnie później ponowiono wysyłkę kwestionariuszy drogą elektroniczną. Kwestionariusz składał się z 14 pytań – 8 pytań otwartych i 6 pytań zamkniętych (jednokrotnego i wielokrotnego wyboru). Odpowiedzi w kwestionariuszu mogły mieć charakter deklaracyjny. Nie było możliwości weryfikacji prawdziwości odpowiedzi wysłanych w ankietach (z wyjątkiem porównania odpowiedzi na jedno z pytań z dokumentami akredytacyjnymi). Kwestionariusz zawierał także metryczkę dotyczącą wielkości laboratorium (zatrudnienie) oraz ilości wykonywanych analiz (ze szczególnym uwzględnieniem oznaczania metali ciężkich w żywności).

Odpowiedzi nadchodziły do początku czerwca 2010 – zarówno tradycyjną drogą pocztową, jak i pocztą elektroniczną. W sumie odpowiedziało blisko 60 jednostek (58), 3 odmówiły odpowiedzi zaslaniając się poufnością danych, 1 laboratorium mimo posiadania akredytacji nie wykonywało analiz żywności i wody. Oznacza to, że na ankietę odpowiedziało ok. 40% ogółu badanych laboratoriów, z czego ponad 93% z nich (54 laboratoria) udzieliło pełnej

⁷⁶ Kwestionariusz ankietowy – załącznik 1

odpowiedzi na zadawane pytania. W przypadku braków odpowiedzi w kwestionariuszach przeprowadzano dodatkową rozmowę telefoniczną, by wyjaśnić wątpliwości lub rozwinąć odpowiedź (w szczególności dotyczyło to pytań otwartych odnośnie dryfu instrumentu oraz problemów przy walidacji). W kilku przypadkach przeprowadzono pogłębione rozmowy dotyczące sposobów niwelacji dryfu, problemów funkcjonowania laboratorium oraz problemów przy walidacji (szczególnie w kwestii przygotowań próbek oraz pracy w pobliżu progu wykrywalności).

Prawie setka laboratoriów nie odpowiedziała na wysłany kwestionariusz (mimo trzykrotnej wysyłki – raz pocztą tradycyjną oraz dwukrotnie za pomocą poczty elektronicznej), dlatego nie można na podstawie uzyskanej próby wnioskować o całej populacji. Wszystkie przedstawione poniżej wyniki dotyczą tylko grupy laboratoriów, która udzieliła odpowiedzi na postawione pytania. Można się domyślać, że w laboratoriach, które nie udzieliły odpowiedzi, sytuacja może być gorsza niż wynikająca z otrzymanych kwestionariuszy. Mimo tych mankamentów związanych z przeprowadzeniem badania zrobiono wszystko, by wady zniwelować (wielokrotne wysyłanie kwestionariuszy, dodatkowe rozmowy i korespondencja z wybranymi laboratoriami, porównanie odpowiedzi z kwestionariuszy z dokumentami akredytacyjnymi). Trzeba sobie jednak zdawać sprawę, że w przypadku odpowiedzi wszystkich laboratoriów wyniki mogłyby być inne.

6.2.1. Metody analityczne stosowane przez laboratoria akredytowane

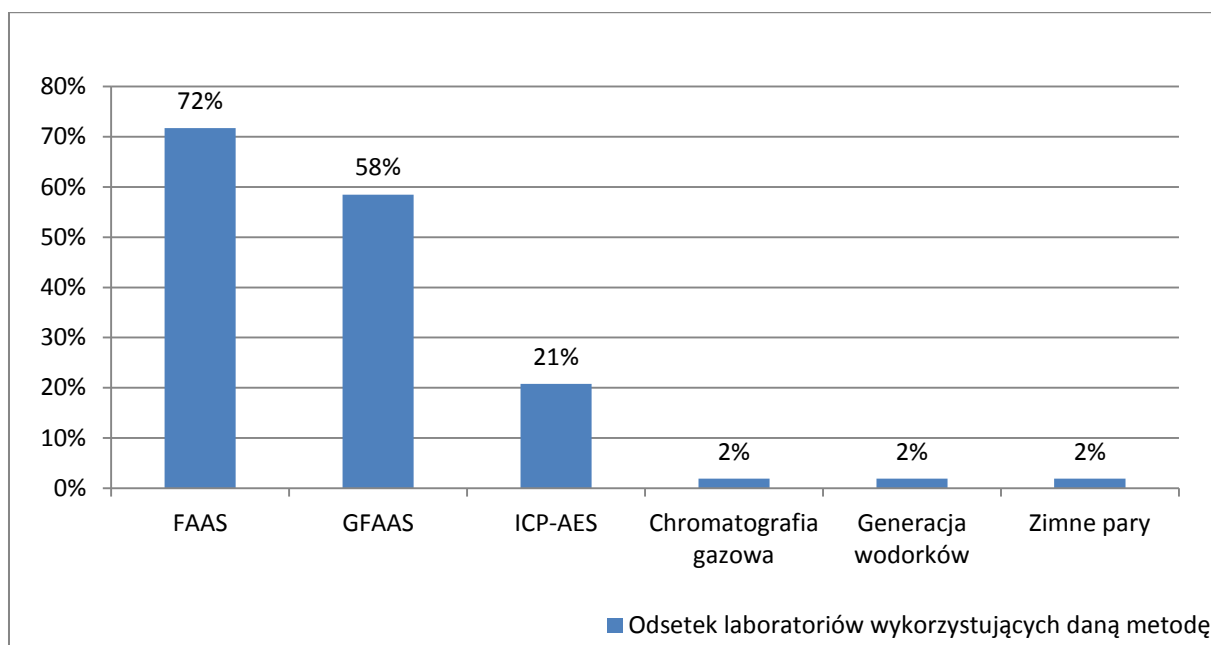
Jako najczęściej stosowaną metodę oznaczania metali ciężkich w żywności literatura podaje przede wszystkim metody spektrometrii atomowej [Fang 1995, Tsalev, 2011 i wielu innych]. Potwierdzają to także publikacje dotyczące ekspozycji organizmu ludzkiego na metale ciężkie [Żukowska, Biziuk, 2008]. W przypadku badanych jednostek najpopularniejszą metodą oznaczania metali ciężkich w żywności była spektrometria płomieniowa (blisko $\frac{3}{4}$ laboratoriów) w tym spektrometria płomieniowa z kuetwą grafitową (prawie 60% akredytowanych jednostek).

W co piątym laboratorium zastosowanie znalazły inne metody, takie jak atomowa spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym, a w pojedynczych laboratoriach wykorzystywano metody chromatografii gazowej, zimnych par - CVAAS⁷⁷ czy też generacji

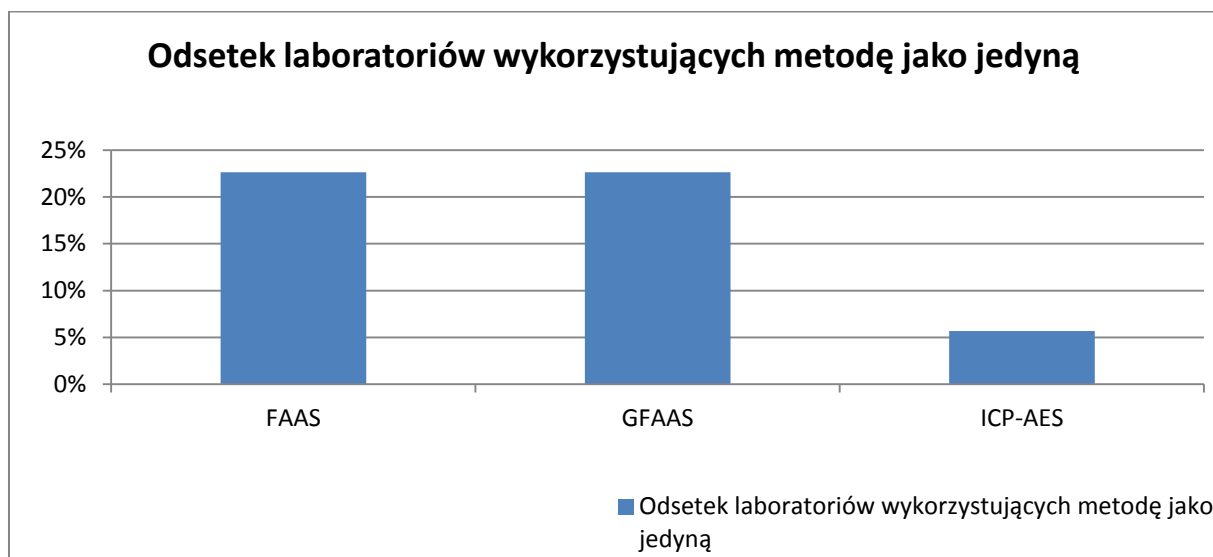
⁷⁷ Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy

wodorków HGAAS⁷⁸). Popularność poszczególnych metod wśród badanych laboratoriów pokazuje wykres 7.

Wykres 7 Popularność poszczególnych metod oznaczania metali ciężkich w wodzie i żywności wśród laboratoriów akredytowanych biorących udział w badaniu



Wykres 8 Odsetek laboratoriów wykorzystujących jedną metodę



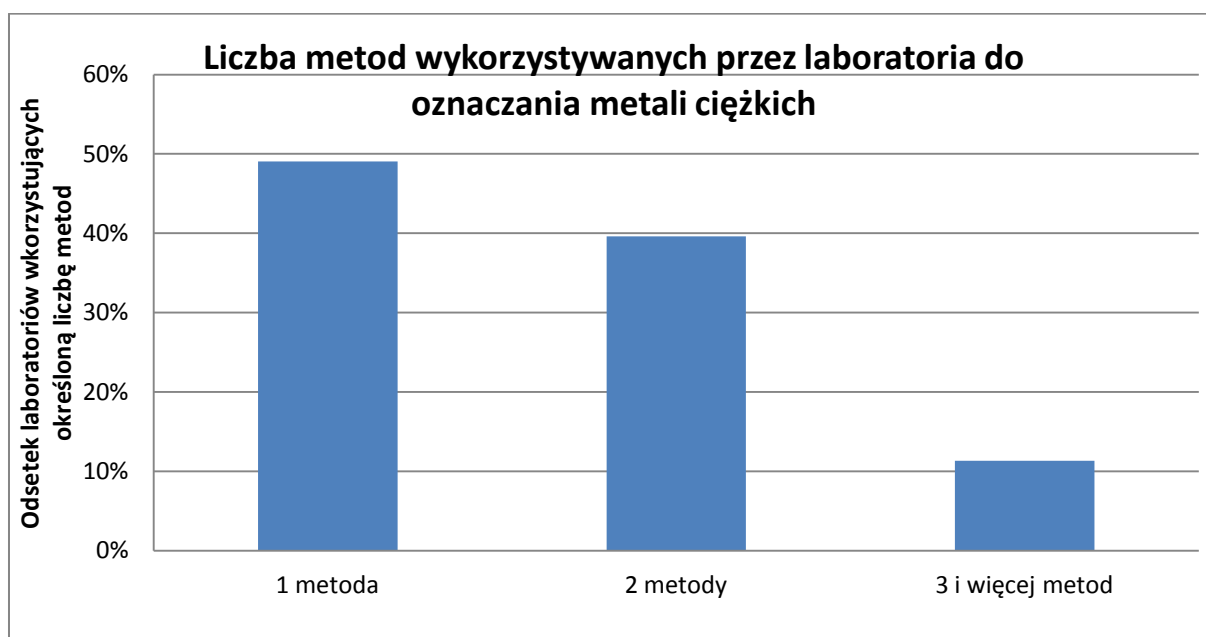
Biorąc pod uwagę tylko laboratoria, gdzie wykorzystuje się jedną konkretną metodę (zarówno z powodu dostępności aparatury, kosztów analizy, jak i adekwatności metody do celu

⁷⁸ Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy

badania) najczęściej wykorzystuje się spektrometrię płomieniową na kuwecie grafitowej i bez niej (12 jednostek). Mniej popularną metodą była spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym⁷⁹ (ok. 5% - 3 badane jednostki). Była ona stosowana w laboratoriach wykonujących najwięcej analiz, co może sugerować, że jest to metoda najszybsza, jednak ze względu na kilkukrotnie wyższą cenę aparatu znajduje się na wyposażeniu niewielkiej ilości laboratoriów.

Większość laboratoriów stosuje co najwyżej 2 metody oznaczania metali ciężkich (najczęściej są to spektrometria płomieniowa oraz spektrometria płomieniowa z kuetą grafitową). Jest to spowodowane posiadaniem sprzętem i kosztami – laboratorium posiadające spektrometr atomowy potrzebuje jedynie dodatkowy moduł, by móc korzystać z drugiej metody (spektrometria płomieniowa na kuwecie grafitowej).

Wykres 9 Liczba metod oznaczania metali ciężkich stosowana przez laboratoria



6.2.2. Podstawy oznaczania metali ciężkich w badanych próbkach

Oznaczanie metali ciężkich (przygotowanie próbki, pomiar i jego opracowanie) jest przeprowadzane na podstawie określonych procedur. Laboratoria wymieniały kilka podstawowych typów dokumentów, które określają sposób postępowania przy oznaczaniu metali. Wśród dokumentów będących podstawą wykonywania oznaczeń wymieniano:

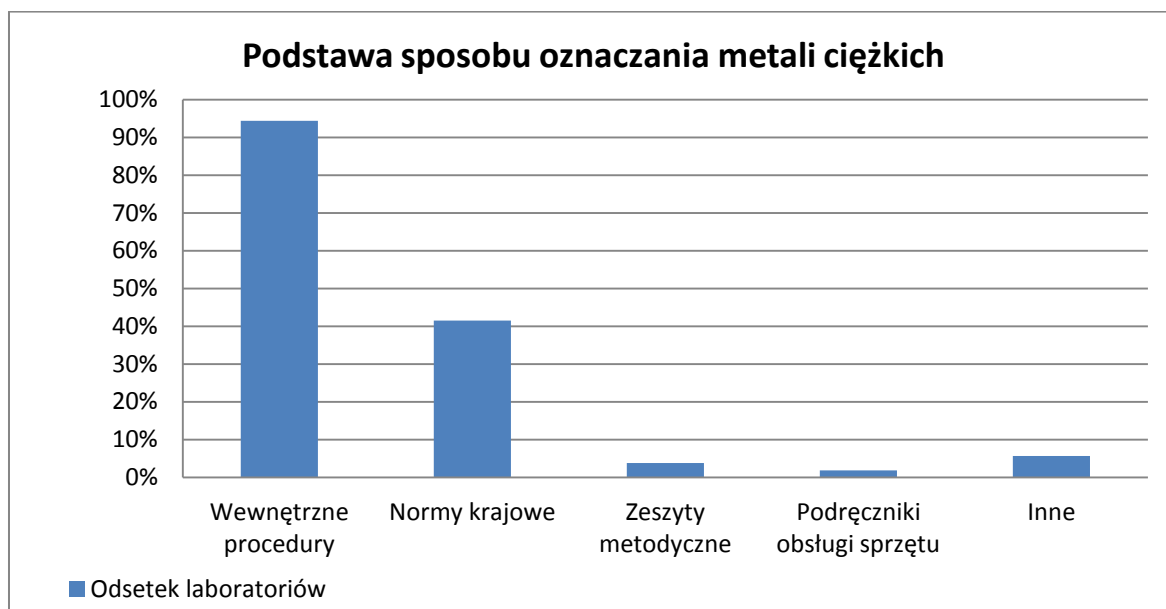
- wewnętrzne procedury

⁷⁹ Zarówno ICP-AES (atomowa spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym) jak i ICP-OES (optyczna spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym)

- normy krajowe
- przewodniki metodyczne
- materiały dostarczane przez producentów sprzętu
- inne

Wewnętrzne procedury powstają najczęściej na podstawie norm krajowych, przewodników metodycznych oraz know-how pracowników laboratorium. Kilka laboratoriów nie ma wewnętrznych procedur i opiera się na normach krajowych, przewodnikach metodycznych wydanych przez jednostki nadrzędne, czy materiałach dostarczanych przez producentów sprzętu. W poddanych badaniu laboratoriach najczęściej wykorzystuje się wewnętrzne procedury (zaledwie 3 jednostki nie korzystały z wewnętrznych procedur – 2 z nich korzystały tylko i wyłącznie z norm krajowych, a jedno korzystało z innych źródeł). Ponad 40% laboratoriów wykorzystuje podczas oznaczeń wytyczne zawarte w normach, ok. 5% korzysta z zeszytów metodycznych wydawanych przez jednostki nadrzędne (np. przez Państwowy Zakład Higieny), a jedno z laboratoriów udzieliło odpowiedzi, że korzysta z przewodników i materiałów dostarczonych przez producenta sprzętu.

Wykres 10 Odsetek laboratoriów wykorzystujących różne dokumenty jako podstawę wykonywania badań



Jak wykazały rozmowy prowadzone z pracownikami laboratorium, wewnętrzne procedury tworzone są w pierwszej kolejności w oparciu o obowiązujące prawo. Dokładne parametry przygotowania próbki są wynikiem doświadczenia pracowników laboratorium (zdobytego zarówno poprzez długotrwałą pracę w laboratorium, jak i szkolenia oraz kursy doskonalące), dostosowania parametrów sprzętu do badania oraz komunikacji z innymi laboratoriami na

temat przygotowania specyficznych próbek w urządzeniach konkretnych producentów (bywa, że bezpośrednio stosowanie się do instrukcji dostarczanych przez producentów pieców mikrofalowych i innych nie przynosi dobrych rezultatów).

Producenci sprzętu często nie biorą pod uwagę interakcji pomiędzy poszczególnymi składnikami, nie biorą także pod uwagę faktu, że próbka pobrana z produktu, próbka gleby czy próbka wody nie jest próbką analityczną. Osobną kwestią jest wybór odczynników – czasami stosowanie zalecanych przez producentów nie daje pożądanych rezultatów. Zupełnie inaczej sytuacja przedstawia się z przewodnikami metodycznymi, które uwzględniają specyfikę pracy w danej grupie laboratoriów i które biorą pod uwagę błędy i problemy zgłaszane wcześniej przez podobne laboratoria. Są one cennym źródłem postępowania przy przygotowaniu próbki i oznaczaniu metali ciężkich w żywności i w innych produktach.

6.2.3. Problemy stwierdzone w czasie walidacji

Laboratoria w czasie walidacji metod analitycznych napotykały na szereg problemów, które podały w kwestionariuszu ankietowym. Wśród najczęściej zgłaszanych problemów należy wymienić:

- problemy z mineralizacją próbek (mętnienie próbki krótko po mineralizacji, niemożność pełnego rozpuszczenia analizowanej substancji mimo postępowania według wskazówek zawartych w przewodnikach i instrukcjach producentów sprzętu, konieczność zmniejszenia stężenia analizowanej substancji, stosowanie innych niż zalecane stężeń kwasów),
- problemy z granicami wykrywalności (dotyczy to przede wszystkim dolnej granicy oznaczania). Część ankietowanych jednostek przyznało, że czasami granice wykrywalności są powyżej poziomów stwierdzanych w próbkach⁸⁰, a laboratorium nie może sobie pozwolić na nowy sprzęt. Problemem zgłaszanym przez laboratoria jest także walidacja metody dla niskich stężeń – w tym wypadku problemem jest nie tylko granica wykrywalności, ale także powtarzalność pomiarów. Powtarzalność pomiarów bywa problemem także przy wyższych stężeniach. Jak wykazały rozmowy z pracownikami laboratoriów przyczynami takiej sytuacji są najczęściej problemy aparaturowe (przestarzały sprzęt, problemy z kalibracją, zużycie elementów eksploatacyjnych – lamp, pomp i innych) i niejednorodność próbki roślinnej,

⁸⁰ Obecność związku lub pierwiastka określa się wtedy na podstawie badań porównawczych z innymi laboratoriami posiadającymi doskonalszy sprzęt, lub lepiej dopracowane metody.

- niski odzysk metody dla niskich stężeń (związany głównie z działaniem w pobliżu granicy wykrywalności, gdzie błędy względne są największe),
- pojawienie się dryfu aparatu, spowodowane najczęściej brakiem odpowiedniej kalibracji oraz zużyciem się sprzętu, który w przypadku wielu laboratoriów funkcjonuje ponad 20 lat),
- różne stężenia kwasu w roztworach wzorcowych (wiąże się to z zawartością śladowych ilości oznaczanych metali ciężkich obecnych w tych kwasach). Może to skutkować niewłaściwie utworzoną krzywą wzorcową, a w konsekwencji błędnym pomiarem). Rozwiązaniem jest m.in. stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM),⁸¹

Problemy podczas walidacji zgłosiło 20% laboratoriów. Dotyczyły one głównie oznaczania metodami płomieniowej spektrometrii absorpcyjnej oraz płomieniowej spektrometrii absorpcyjnej w kuwecie grafitowej. W przypadku, gdy korzystano tylko i wyłącznie z ICP-MS problemów przy walidacji nie zauważono.

6.2.4. Problem dryfu instrumentu w ankietowanych laboratoriach

Wśród laboratoriów, które udzieliły odpowiedzi w badaniu zaledwie u 40% zadeklarowano istnienie procedur i działań mających na celu eliminację dryfu. Badane laboratoria, które mają wdrożone procedury postępowania z dryfem⁸² najczęściej przeprowadzają częstą rekaliibrację (co 10 lub 20 pomiarów). Równie często stosowane jest sprawdzanie krzywej wzorcowej⁸³ – w przypadku, gdy nie spełnia określonych wymagań zostaje przeprowadzone powtórne

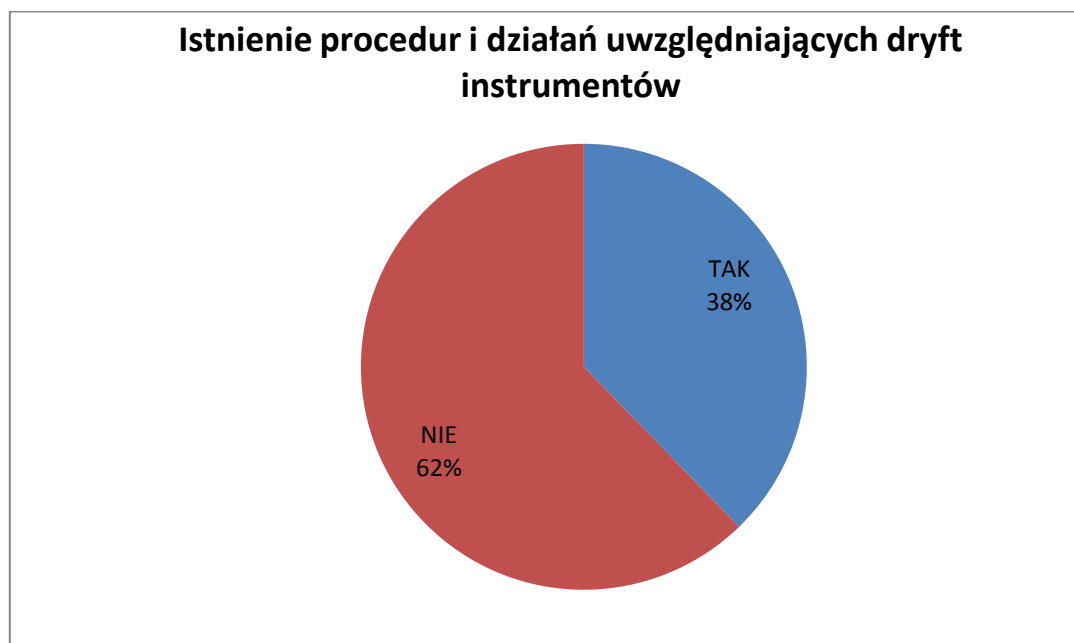
⁸¹ CRM - Certified Reference Material – certyfikowany materiał odniesienia – jeden z rodzajów materiałów odniesienia wykorzystywanych w analityce chemicznej (według niektórych źródeł określane także jako SRM - Standard Reference Material). Oprócz tego wyróżnia się także RM (Reference Materials – materiał odniesienia), który można określić jako materiał lub substancja, których przynajmniej jedna wartość ich właściwości jest dostatecznie jednorodną i na tyle dobrze określona, aby mogła być stosowana do kalibracji przyrządu, oceny metody pomiarowej lub do przypisania wartości cechom materiałów, LRM (Laboratory Reference Material) – laboratoryjne materiały odniesienia, PRM (Primary Reference Material) – pierwotne materiały odniesienia, MRM (Matrix-free (Matrix-less) Reference Material) – bezmatrycowe materiały odniesienia, QCM (Quality Control Material) – materiały do kontroli jakości oraz Standard (czyli wzorce)

⁸² Dryf instrumentu (instrumental drift) – zgodnie z definicją zawartą w PKN-ISO/IEC Guide 99 jest to ciągła lub dyskretna, zachodząca w czasie, zmiana wskazania spowodowana zmianami właściwości metrologicznych przyrządu pomiarowego. Dryf przyrządu nie zależy ani od zmiany wielkości mierzonej, ani od zmiany jakiegokolwiek stwierdzonej wielkości wpływającej.

⁸³ Jest to sprawdzenie jednego punktu na krzywej wzorcowej, a następnie zweryfikowanie, czy współczynnik kierunkowy krzywej wzorcowej (*slope*) zmienił się statystycznie istotnie. Wykorzystanie współczynnika kierunkowego do oceny krzywej wzorcowej jest metodą zarówno szybką, jak i ekonomiczną. Podczas sprawdzenia dokonuje się zaledwie dwóch dodatkowych pomiarów – zera instrumentalnego i wzorca (o stężeniu najbliższym badanemu materiałowi). Stwierdzenie różnic między nową i starą krzywą wzorcową może świadczyć zarówno o istnieniu dryfu, jak i o złym wykreśleniu pierwotnej krzywej wzorcowej.

wykreślanie krzywej wzorcowej⁸⁴. Innym rozwiązaniem jest pomiar punktu „zero” (zero instrumentalne) bezpośrednio po badanych próbkach – dzięki temu możliwe jest zarówno wykrycie błędu i skorygowanie go⁸⁵ lub powtórne tworzenie krzywej wzorcowej i pomiar.

Wykres 11 Odsetek laboratoriów, w których zidentyfikowano dryf instrumentów (lub w których przedsięwzięto działania temu zapobiegające)



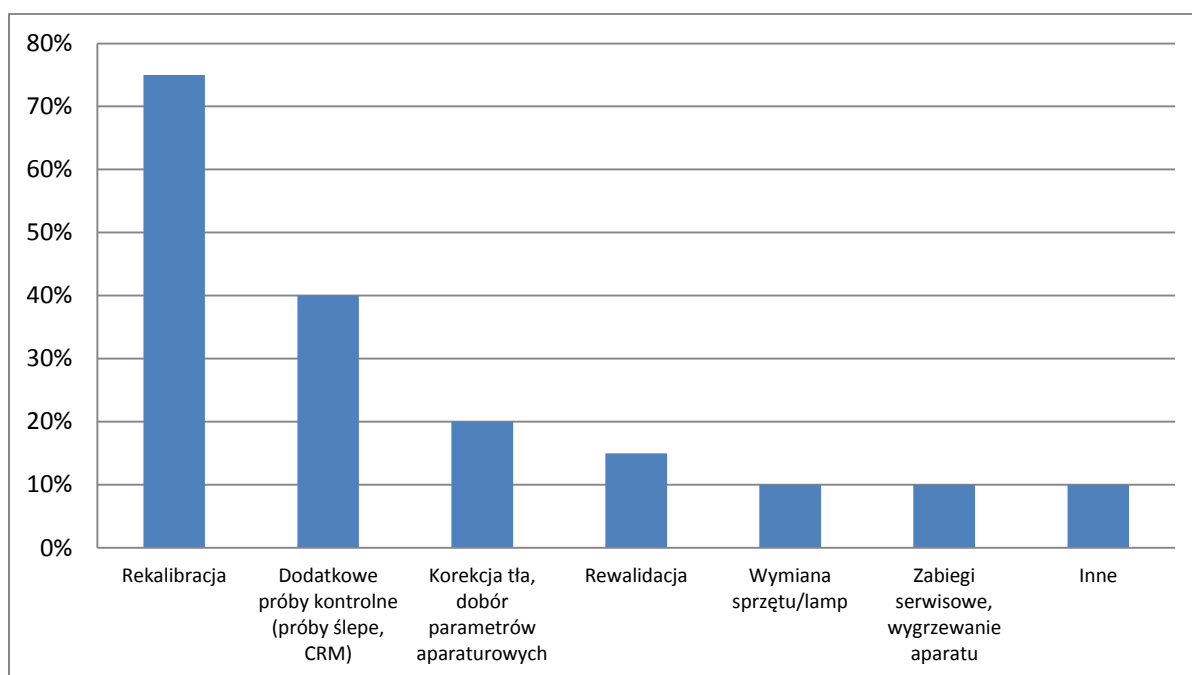
Laboratoria akredytowane w celu eliminacji dryfu wykorzystują również korektę tła, czy eliminację efektu matrycy (szczególnie w przypadku pomiarów na ICP). W ostateczności dochodzi do wymiany sprzętu (w szczególności lamp i innych elementów eksploatacyjnych). Powszechną praktyką laboratoryjną stosowaną w celu uniknięcia błędów jest także dłuższe wygrzewanie aparatu przed przeprowadzeniem pomiaru⁸⁶ i stosowanie dodatkowych urządzeń zapewniających większą precyzję i poprawność pomiaru oraz eliminujących źródła ewentualnych błędów (np. nebulizer kulkowy).

⁸⁴ Wiąże się to przynajmniej z dwu – trzykrotnie większą liczbą pomiarów niż przy sporządzeniu krzywej. Przy niestabilnym aparacie korzystniejsze jest częste sprawdzanie krzywej wzorcowej, ponieważ zbyt późne stwierdzenie nieprawidłowości skutkuje koniecznością powtórzenia wszystkich pomiarów wykonanych od momentu ostatniej poprawnej weryfikacji krzywej wzorcowej.

⁸⁵ W przypadku przesunięcia się punktu zero laboratoria dokonują poprawki (różnica między punktem początkowego i końcowego zera instrumentalnego), a następnie stosują poprawkę do pomiarów. Jest to możliwe tylko w przypadku, gdy zmiana ma charakter liniowy i działa w jednym kierunku).

⁸⁶ Pozwala to na stabilizację wszystkich parametrów pracy urządzenia i zmniejsza niepewność pomiaru związaną z przyrządem pomiarowym.

Wykres 12 Zabiegi stosowane przez laboratoria w celu eliminacji dryfu instrumentu



Laboratoria stosujące korektę tła i dobór odpowiednich parametrów aparaturowych wykorzystują także inne metody eliminacji dryfu (rekalibrację, dodatkowe próby kontrolne), natomiast dwie wymienione metody (czyli korekta tła i dobór parametrów) ograniczają ilość koniecznych rekalibracji. W przypadku przeprowadzania dodatkowych prób kontrolnych wynikających z procedur sterowania jakością sprawdza się konieczność przeprowadzenia rekalibracji.

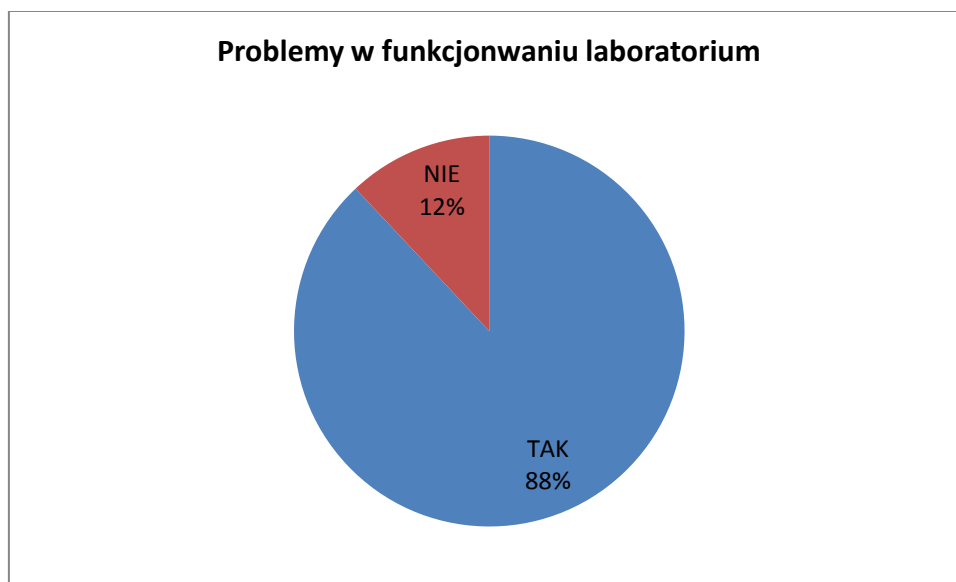
6.2.5. Najważniejsze problemy organizacyjne funkcjonowania laboratoriów badawczych

Laboratoria badawcze napotykać szereg problemów nie związanych bezpośrednio z pomiarami, z walidacją, dryfem instrumentu czy niemożnością oznaczenia substancji w pobranej próbce. Bardzo często są to problemy natury organizacyjnej i/lub finansowej.

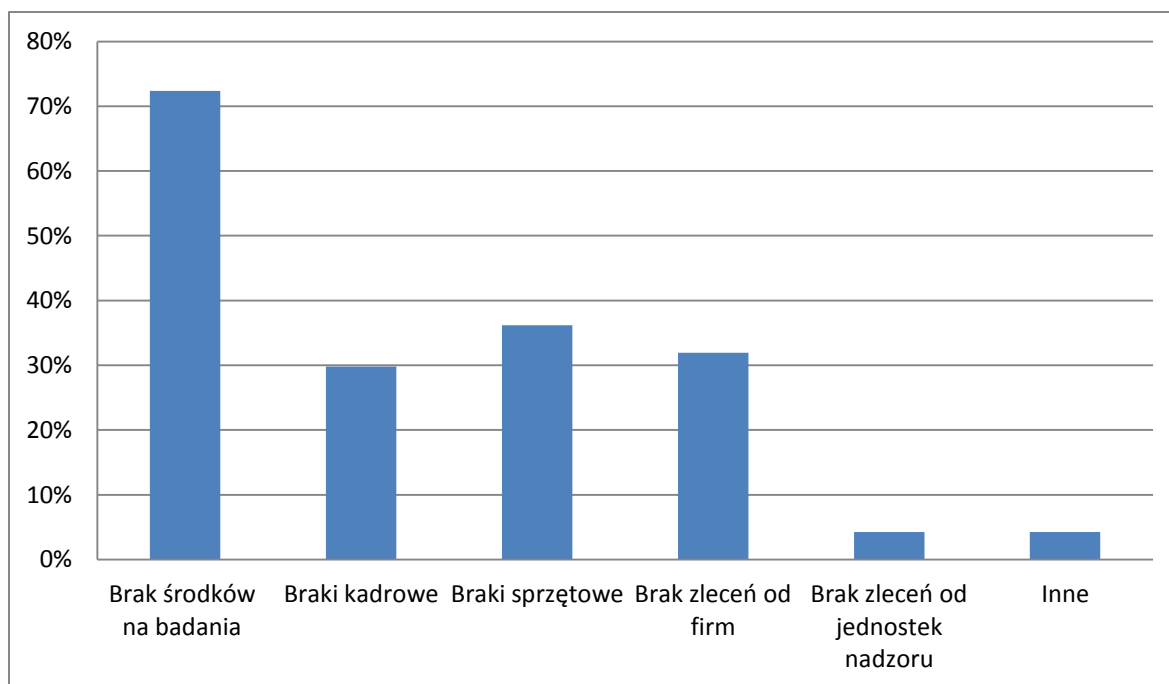
W 2007 roku [Maleszka, Matuszak, 2007] stwierdzono, że najpoważniejszymi problemami utrudniającymi funkcjonowanie laboratorium na rzecz badania bezpieczeństwa żywności w ramach systemu RASFF są przede wszystkim problemy finansowe – koszty odczynników, koszty sprzętu oraz wynagrodzenia pracowników. W późniejszym badaniu przeprowadzonym wśród laboratoriów chemicznych wyniki były podobne. Zmniejszyła się nieznacznie ilość laboratoriów, w których występują problemy – w badanej populacji problemy zgłosiło 88% laboratoriów (w badaniu z roku 2007 problem zgłaszały niemal wszystkie laboratoria). Co ósme laboratorium nie odczuwało żadnej z wymienionych w kwestionariuszu ankietowym niedogodności. Wśród laboratoriów zgłaszających problemy

dominowały kwestie finansowe – ponad 70% laboratoriów zgłaszało problemy z brakiem środków na badania, ponad 30% ma problemy ze sprzętem, niedostateczną ilością zleceń czy niedostateczną ilością wyszkolonych pracowników, którzy nie są skłonni pracować za niskie stawki oferowane w laboratoriach urzędowych jednostek nadzoru. Inne przyczyny schodzą na dalszy plan, a problemy finansowe pozostają od lat największym problemem laboratoriów.

Wykres 13 Odsetek laboratoriów zgłaszających problemy w funkcjonowaniu



Wykres 14 Najczęściej zgłaszane problemy w funkcjonowaniu laboratoriów badawczych



6.3. Podsumowanie i wnioski z badania

W wyniku badania wśród laboratoriów akredytowanych zajmujących się oznaczaniem metali ciężkich w żywności można przedstawić szereg wniosków. Odpowiedzi pochodzą od 40% badanej zbiorowości. Stało się tak mimo kilkukrotnego wysłania kwestionariuszy oraz wielu rozmów telefonicznych. W związku z tym nie jest możliwe przeniesienie wniosków na całą badaną populację. Nie było także możliwe zweryfikowanie prawdziwości odpowiedzi, a rzeczywistość może okazać się gorsza od stanu deklarowanego.

Najczęściej stosowaną metodą oznaczania metali ciężkich w żywności jest FAAS i GFAAS. Niewielka liczba laboratoriów wykorzystuje także inne metody (m.in. ICP-MS). Tylko co piąte laboratorium zgłaszało problemy występujące podczas walidacji – dotyczyło to przede wszystkim laboratoriów wykorzystujących AAS i GFAAS. W laboratoriach korzystających z ICP-MS jedynymi zgłaszanymi problemami były te związane z niedoskonałością matryc oraz z błędami z tym związanymi.

Dryf instrumentalny był weryfikowany i sprawdzany tylko w 40% laboratoriów – pozostałe laboratoria nie zetknęły się z nim lub lekcewały jego obecność. Pomijanie problemu dryfu może świadczyć o występujących w tych laboratoriach brakach w procedurach lub o przeprowadzaniu badań, których wyniki nie budziły żadnych podejrzeń. W dwóch na pięć laboratoriów dryf identyfikowano oraz wprowadzono szereg procedur i działań mających na celu jego eliminację. Najczęściej stosuje się rekaliibrację oraz przeprowadza dodatkowe próby kontrolne. Niektóre laboratoria stosują także korektę tła, rewalidację, a w niektórych przypadkach dokonuje się serwisowania sprzętu lub wymiany elementów podlegających zużyciu.

Prawie wszystkie badane laboratoria zgłaszają problemy funkcjonowania. Szczególnie dotyczy to braku środków na badania, braków kadrowych i aparaturowych. O ile jednak brak środków i braki aparaturowe można stosunkowo szybko naprawić, to braki kadrowe są problemem, który w krótkim czasie rozwiązać dużo trudniej z powodu oferowania zbyt niskich płac dla wysoko wykwalifikowanej kadry.

Podczas walidacji należy szczególnie zwracać uwagę na aspekty, w których pojawia się najwięcej trudności (mineralizacja próbki, powtarzalność przy pomiarach niskich stężeń analitu, problemy z dryfem aparatu). Mniej niż 40% laboratoriów uwzględnia w swoich badaniach dryf aparatu, co często może prowadzić do błędnych pomiarów oraz wyciągania błędnych wniosków odnośnie zawartości metali ciężkich w próbce. Zwrócenie uwagi na obszary, w których najczęściej występują problemy może ułatwić walidację a także pozwolić uniknąć poważnych błędów w przyszłości.

7. Badania laboratoryjne

7.1. Przygotowanie badań

Podczas badań laboratoryjnych oznaczano poziom stężenia ołowiu w herbatach czarnych i zielonych, a następnie oszacowano budżet niepewności dla tych oznaczeń.

Materiałem badawczym były jednorodne partie herbat zakupionych w Poznańskiej Palarni Kawy „Astra”. Były to: herbata czarna chińska liściasta (std 3012), herbata zielona chińska liściasta, herbata granulowana (Saptet) oraz herbata czarna indyjska liściasta. Wszystkie próbki zostały zhomogenizowane (w młynku porcelanowym).

Podczas badań wykorzystano następujące odczynniki: kwas azotowy 65% suprapure (producent: Merck) oraz kwas azotowy 65% czda (producent Pochem).

Stosowany podczas badań sprzęt pomiarowy był sprawdzany (ważony po dokładnym wysuszeniu i następnie napełniony wodą destylowaną). Stosowano sprzęt szklany klasy A.

Wykorzystano kolby miarowe o pojemności 10ml, 50ml i 100ml i dokładności $\pm 0,025$ ml (kolba 10 ml), $\pm 0,060$ ml (kolba 50ml): oraz $\pm 0,100$ ml (kolba 100 ml).

W przygotowaniu wzorców wykorzystywano pipetę automatyczną firmy PZ HTL (High Tech Lab) S.A., model LM1000 o numerze seryjnym 848160606 o następujących parametrach:

Zakres:	1 – 1000 μ l
Poprawność dla objętości 100 μ l:	0,293%
Poprawność dla objętości 1000 μ l:	0,153%
Precyzja dla objętości 100 μ l:	0,116%
Precyzja dla objętości 1000 μ l:	0,012% ⁸⁷

W analizie ołowiu w herbatach wykorzystano następujące aparaty:

- Spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 800 firmy Varian
- Piec mikrofalowy MDS-2000 firmy CEM o mocy maksymalnej 650W
- Wagę analityczną Sartorius M2P (obciążenie maksymalne 0,5/1,0/2,0 g, obciążenie minimalne, dokładność odczytu 0.001/0.002/0.005 mg)
- Wagę analityczną RADWAG WAS160X (obciążenie maksymalne 160g, obciążenie minimalne 10 mg (0,01g), dokładność odczytu: 0,1 mg, powtarzalność 0,2 mg)
- Wagi analityczne wzorcowano. Uzyskano następujące wyniki⁸⁸:

⁸⁷ Na podstawie deklaracji producenta HTL

⁸⁸ Świadectwa wzorcowania w załącznikach

Waga nieautomatyczna elektroniczna Sartorius M2P:

Temperatura otoczenia: (22,1 – 22,7) °C

Wilgotność względna: (47,2 – 50,2) %

Charakterystyka liniowa wzorcowanej wagi:

$$U = 0,0019 + 4,3E-05 * I \text{ [mg]},$$

czyli niepewność wagi jest równa 0,0019 mg.

Dla pomiarów 0,4g niepewność pomiaru była określona na poziomie 0,010 mg (a waga wskazała o 0,009 mg więcej), czyli błąd pomiaru nie przekraczał 0,0025%⁸⁹

Waga nieautomatyczna elektroniczna RADWAG WAS160X:

Temperatura otoczenia: (21,0 – 22,4) °C

Wilgotność względna: (43,7 – 46,6) %

Charakterystyka liniowa wzorcowanej wagi:

$$U = 0,1 + 2,3E-06 * I \text{ [mg]}^{90},$$

czyli niepewność wagi jest równa 0,1 mg.

Dla pomiarów 40g niepewność pomiaru była określona na poziomie 0,11 mg (a waga wskazała o 0,09 mg mniej), czyli błąd pomiaru nie przekraczał 0,0002%

Stosowane oznaczenia:

U – niepewność

I – wskazanie wagi

W trakcie badań wykorzystano wzorzec ołowiu, wyprodukowany przez firmę Fluka. Wzorzec był w formie roztworu wodnego, a do celów analizy był rozcieńczany.

Numer wzorca: 16595 (Lead Standard for AAS). Zawartość ołowiu we wzorcu to 1000 mg/l +/- 0,4 mg.

7.2. Etapy przeprowadzenia badania

1. Homogenizacja próbek

Homogenizacji dokonano w moździerzu porcelanowym, gdzie rozdrabniano herbatę liściastą lub granulowaną za pomocą tłuczka porcelanowego. Homogenizowano całą paczkę (500 gramów) herbaty jednocześnie, a następnie zamykano herbatę w hermetycznym naczyniu (sprawdzając jednocześnie zawartość wody w próbce).

⁸⁹ Świadczenie wzorcowania 424/09 wydane przez Laboratorium Wzorcujące SARTORIUS MECHATRONICS POLAND

⁹⁰ Świadczenie wzorcowania 425/09 wydane przez Laboratorium Wzorcujące SARTORIUS MECHATRONICS POLAND

2. Oznaczanie zawartości wody i substancji lotnych⁹¹

Oznaczanie zawartości wody i substancji lotnych wykonano metodą suszenia termicznego. Naważkę ok. 2 gramów herbaty suszono do stałej masy w temperaturze ok. 100°C. Następnie naczynko z próbką studzono w ekcykatorze i powtórnie ważono. Pomiarów zawartości wody dokonywano przed każdą serią badań i przed każdą mineralizacją próbek w celu określenia zmian zachodzących podczas przechowywania.

Oznaczano zawartość wody i substancji lotnych ze wzoru:

$$X = \frac{y \cdot 100}{x}$$

gdzie:

X - zawartość wody i części lotnych [%]

y - ubytek masy próbki po suszeniu [g]

x - naważka [g]

3. Oznaczanie zawartości popiołu

W celu oznaczenia zawartości popiołu próbkę spopielano (mineralizacja "na sucho"). W pierwszym etapie zwęglano ją na elektrycznej płycie grzejnej, a następnie po zwęglaniu próbkę prażono w temp. 550 - 600 °C w piecu muflowym przez kilka godzin. Po prażeniu próbkę przenoszono do ekcykatora, gdzie ją studzono. Następnie ważono naczynka z próbkami.

Zawartość popiołu obliczano z następującego wzoru:

$$X = \frac{y \cdot 100}{x(1 - \%ZW)}$$

gdzie:

X - zawartość popiołu [%]

y - masa próbki po mineralizacji [g]

x - naważka herbaty [g]

⁹¹ Zawartość wody w produkcie żywnościowym definiowana jest jako ilość wody, którą można oznaczyć przy pomocy dostępnych i właściwych dla danego produktu metod analitycznych.

%ZW - procentowa zawartość wody w próbce

4. Mineralizacja próbek w piecu mikrofalowym

Mineralizowano zarówno herbatę (poddaną homogenizacji), jak i popiół z herbaty (możliwe było uzyskanie wyższych stężeń oznaczanego metalu). Mineralizacji dokonano w piecu mikrofalowym MDS-2000 firmy CEM o mocy maksymalnej 650W.

Mineralizacji dokonywano w 6 naczyniach jednocześnie (5 z próbkami herbaty, jedno z próbą ślepą). Stosowane parametry mineralizacji przedstawiono poniżej.

Mineralizowano ok. 0,5 grama herbaty oraz 0,3, 0,4 oraz 0,5 grama popiołu. Podaną ilość roztworzano w 6 cm³ stężonego kwasu azotowego i 4 cm³ wody redestylowanej.

Tabela 1 Parametry mineralizacji herbaty

<i>Parametr</i>	Etap 1	Etap 2	Etap 3	Etap 4	Etap 5
% mocy	80	80	0	80	80
PSI	40	80	0	100	130
Czas [min]	10:00	15:00	10:00	15:00	15:00
TAP [min]	7:00	7:00	0:00	10:00	10:00
wentylator	100	100	100	100	100

Źródło: opracowanie własne

Tabela 2 Parametry mineralizacji popiołu

<i>Parametr</i>	Etap 1	Etap 2	Etap 3	Etap 4	Etap 5
% mocy	80	80	0	80	80
PSI	40	80	0	100	130 ⁹²
Czas [min]	10:00	12:00	10:00	12:00	15:00 ⁹³
TAP [min]	7:00	7:00	0:00	10:00	10:00
wentylator	100	100	100	100	100

Źródło: opracowanie własne

5. Oznaczanie zawartości ołowiu w spektrometrze metodą FAAS

Po mineralizacji przygotowywano próbki analityczne w kolbkach miarowych o pojemności 10cm³.

Parametry aparaturowe oznaczeń ołowiu metodą FAAS były następujące:

⁹² Mineralizacji dokonano zarówno przy maksymalnym ciśnieniu 130 PSI, jak i przy 150 PSI

⁹³ Czas mineralizacji przy najwyższym ciśnieniu (ostatni etap) trwał od 10 – 15 minut (3 serie pomiarów – 10, 12 i 15 minut)

Metal:	Ołów
Długość fali [nm]:	217
Szerokość szczeliny [nm]	1
Rodzaj palnika:	acetylen/powietrze
Przepływ powietrza:	13,5 l/min
Przepływ acetylenu:	2,0 l/min
Wysokość płomienia:	7,8 mm
Precyzja próbek:	2%
Precyzja wzorców:	2%
Krzywe wzorcowe [mg/l]	1 mg/l , 2 mg/l , 4 mg/l , 6 mg/l , 8 mg/l oraz 1 mg/l , 2 mg/l , 3 mg/l , 4 mg/l , 6 mg/l

Pozostałe parametry (kreślenie krzywej wzorcowej, jej sprawdzanie były zmieniane (sprawdzanie krzywej wzorcowej co 15, 20, 25 pomiarów, kreślenie nowej krzywej wzorcowej co 30, 40 i 50 pomiarów)).

6. Wykonanie badań dodatkowych oraz przeprowadzenie pomiarów w innym laboratorium

Wykonano badania porównawcze w laboratorium AM w Gdyni. Laboratorium posiada doświadczenie w oznaczaniu metali ciężkich w materiałach roślinnych (kawa, herbata, przyprawy), co potwierdza szereg publikacji [m.in. Śmiechowska, Dmowski, Stasiuk. 2008].

7.3. Przygotowanie próbki w piecu mikrofalowym – występujące problemy

Mineralizacji próbek dokonywano w piecu mikrofalowym MDS-2000 firmy CEM. Maksymalna moc pieca to 650W. Mineralizowano zarówno próbkę roślinną, jak i próbkę poddaną spopieleniu.⁹⁴

Z racji braku w instrukcji pieca metodyki mineralizacji herbaty czarnej i zielonej konieczne było opracowanie własnej metody. Pierwotnie zastosowana została zmodyfikowana recepta na mineralizację nasion kakao. Po stwierdzeniu, że próbka nie jest klarowna wydłużano czas mineralizacji oraz zwiększano ciśnienie, jednak ze względu na małą odporność uszczelki (przy ciśnieniu powyżej 150 PSI uszczelki ulegały częstym uszkodzeniom) nie osiągnięto

⁹⁴ Przy mineralizacji stosowano się do zaleceń normy PN-EN ISO 14084:2004 Artykuły żywnościowe Oznaczenie pierwiastków śladowych Oznaczenie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi i żelaza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji mikrofalowej

należytych rezultatów. Duże zmniejszenie ilości roztwarzanego surowca roślinnego powodowało zbytnie rozcieńczenie próbki (oraz zbyt dużą zmienność wyników).

Rozwiązano ten problem przez: po pierwsze tzw. „bieg jałowy” aparatu. W ramach trzeciego z pięciu stosowanych etapów moc pieca jest zmniejszana (spada wtedy ciśnienie działające na uszczelkę) – w związku z tym możliwe jest uzyskanie wyższej temperatury i mineralizacja będzie skuteczniejsza. Drugim sposobem jest rozcieńczenie suchej roślinnej próbki wodą – dzięki temu temperatury także będą wyższe – stosowanie samego kwasu (jak radzą podręczniki obsługi) nie daje gwarancji, że uzyskana temperatura będzie odpowiednia. Rozwiązaniem jest także stosowanie rozcieńczonego kwasu (w proporcji 6 części kwasu do 4 części wody).⁹⁵ Kombinacja tych dwóch czynników powoduje, że uzyskany roztwór jest klarowny.

7.4. Atomowa Spektrometria Absorpcyjna – zasada pomiaru

Atomowa Spektrometria Absorpcyjna (ASA lub AAS – Atomic Absorption Spectrometry) to metoda analityczna, w której badana próbka jest odparowywana i atomizowana. Stężenia atomów oznacza się dzięki pomiarowi pochłanianego przez próbkę promieniowania elektromagnetycznego w charakterystycznych dla danego pierwiastka długościach fali. Technika pozwala na oznaczanie długości fali w gazach, cieczach i ciałach stałych [Szczepaniak, 2008].⁹⁶ W metodzie wykorzystano zjawisko absorpcji atomowej polegające na pochłanianiu światła o długości specyficznej dla danego pierwiastka przez rozpylone, ale nie wzbudzone atomy [Broekhart, 2005].⁹⁷

Podstawą teoretyczną w technice AAS i metodzie absorpcyjnej jest prawo Kirchoffa sformułowane w roku 1859: „każde ciało chemiczne może absorbować promieniowanie, które w określonych warunkach samo emituje” [Pinta, 1977]⁹⁸. Podstawą analizy ilościowej jest natomiast prawo Lamberta-Beera, mówiące o proporcjonalności absorbancji do ilości absorbujących atomów. Prawo Lamberta-Beera jest spełnione dla małych stężeń, przy których nie mają jeszcze znaczącego wpływu efekty związane z obecnością zbyt dużej ilości wolnych atomów na drodze optycznej promieniowania (np. samoabsorpcja). Drugim warunkiem dla spełnienia prawa Lamberta-Beera jest stosowanie promieniowania monochromatycznego

⁹⁵ Stosowano także inne proporcje (1:1, 7:3, 3:7 oraz 8:2), jednak kombinacja 6:4 dała najlepsze wyniki podczas mineralizacji.

⁹⁶ Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008

⁹⁷ Broekhart J.A.C., *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley, 2005

⁹⁸ Pinta M., *Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1977

(zależność współczynnika absorpcji zależy od długości fali). W przypadku absorpcyjnej spektrometrii atomowej konieczna jest, ze względu na wąskie linie absorpcyjne, znacznie większa monochromatyczność niż w przypadku spektrofotometrii cząsteczek [Mendham, Denney i inni, 2000].⁹⁹ Dla każdego pierwiastka stosuje się odpowiednią długość fali – zwykle każdy pierwiastek, który można przeanalizować ma kilka takich długości.

Pierwiastki metaliczne występują z reguły w postaci związków organicznych lub nieorganicznych, zatem do wywołania zjawiska absorpcji należy przeprowadzić je w stan atomowy - stan pary zdolny do absorpcji promieniowania (poziomy energetyczne w atomach pierwiastka mają określoną wartość tylko w stanie gazowym) – jest to właśnie atomizacja.

Zastosowanie AAS

Stosując ASA należy pamiętać o progach wykrywalności – w zależności od pierwiastka i stosowanej metody możliwe jest oznaczanie różnych stężeń pierwiastków. Dla mikroilości sensowniejsze jest używanie kuwety grafitowej. W przypadku większych stężeń można korzystać z metody płomieniowej. Przy oznaczaniu metali w herbatach można korzystać z obydwu metod, jednak należy pamiętać o tym, że używając płomienia (zamiast kuwety grafitowej) pojawia się ryzyko znalezienia się na granicy wykrywalności.

Literatura podaje następujące zastosowania, wady i zalety ASA [Broekhart, 2005, Szczepaniak, 2008]:

- metodą AAS można oznaczać około 70 pierwiastków (przede wszystkim metali),
- służy oznaczaniu pojedynczego pierwiastka (z wyjątkiem lamp wielopierwiastkowych) – przy zmianie badanego metalu należy wymienić lampę,
- AAS jest metodą względną – wynik odczytuje się albo na podstawie krzywych wzorcowych/kalibracyjnych lub metodą dodatków,
- AAS jest techniką stosowaną w rutynowych oznaczeniach w laboratoriach metalurgicznych, rolniczych, medycznych, biologicznych, geologicznych, ochrony środowiska [Namieśnik, 1992] i wszędzie tam, gdzie zachodzi konieczność oznaczeń śladowych ilości pierwiastków,
- metoda AAS jest podatna na wszelkiego rodzaju zakłócenia – stąd konieczność obsługi przez personel o wysokich kwalifikacjach. Konieczne jest także stosowanie rozmaitych modyfikatorów,

⁹⁹ Mendham J, Denney R.C i inni, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, Addison Wesley Publishing Co, 2000

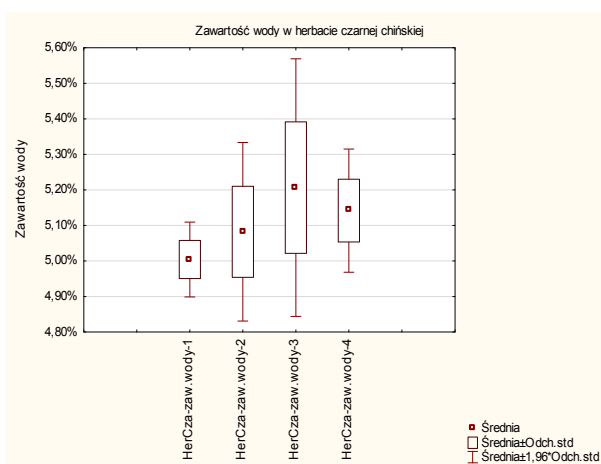
- określany zakres stężeń odpowiada w przybliżeniu jednemu rzędowi wielkości. W przypadku możliwości pomiaru bardzo małych absorbancji zakres ten może objąć 2 – 3 rzędy wielkości – jest to szczególnie istotne w przypadku niejednorodnych próbek roślinnych – badania pokazują, że ilość ołowiu w różnych gatunkach herbaty waha się od 1 – 30 mg/kg. W przypadku kadmu rozpiętość wyników jest podobna. W związku z niejednorodnością materiału roślinnego różnice mogą być jeszcze większe.
- AAS jest metodą oznaczania pierwiastków śladowych i składników ubocznych (bardzo rzadko stosuje się ją do oznaczania składników głównych – choć jest to oczywiście możliwe)

7.5. Zawartość wody

Zbadano zawartość wody w herbacie czarnej bezpośrednio po homogenizacji próbki oraz dwukrotnie w trakcie badań i po zakończeniu badań. Próbki pobrano czterokrotnie, każdorazowo próbka liczyła 5 elementów. Równoległe przeprowadzono badanie zawartości wody w pozostałych herbatach (badano je dwukrotnie – za każdym razem badano 5 próbek danej herbaty).

Zawartość wody w próbce herbaty czarnej chińskiej nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nie istotna – przy zastosowaniu testu ANOVA prawdopodobieństwo popelnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 17,7%). Średnia zawartość wody wynosiła 5,109%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (poniżej 3%). (wykres 15)

Wykres 15 Zawartość wody w herbacie czarnej

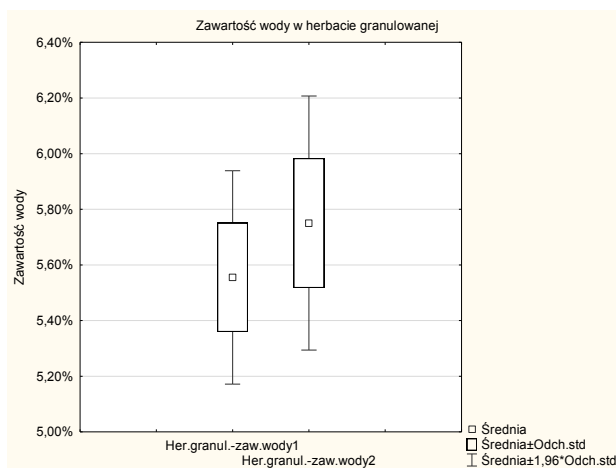


Wartość statystyki F:	1,94
Poziom p:	0,177
Średnia zawartość wody:	5,11%
Odchylenie standardowe:	0,13%
Współczynnik zmienności:	2,64%

Źródło: opracowanie własne

Zbadano także zawartość wody w próbkach herbaty granulowanej, herbaty indyjskiej liściastej oraz herbaty chińskiej liściastej zielonej (w początkowej fazie badań oraz po ok. 3 miesiącach) – wykres 16.

Wykres 16 Zawartość wody w herbacie czarnej granulowanej

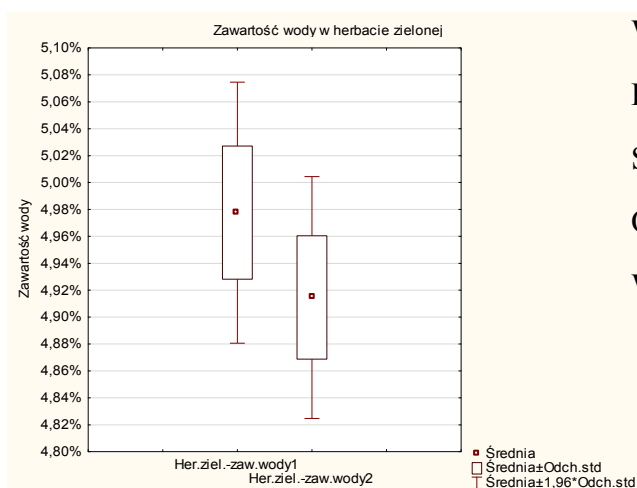


Wartość statystyki t:	-1,26
Poziom p:	0,246
Średnia zawartość wody:	5,65%
Odchylenie standardowe:	0,22%
Współczynnik zmienności:	3,98%

Źródło: opracowanie własne

Zawartość wody w próbce herbaty czarnej granulowanej nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nieistotna – przy zastosowaniu testu t prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 24,6%). Średnia zawartość wody wynosiła 5,65%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (poniżej 4%).

Wykres 17 Zawartość wody w herbacie zielonej



Wartość statystyki t:	1,74
Poziom p:	0,14
Średnia zawartość wody:	4,94%
Odchylenie standardowe:	0,05%
Współczynnik zmienności:	1,11%

Źródło: opracowanie własne

Zawartość wody w próbce herbaty zielonej liściastej chińskiej również nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nieistotna – przy zastosowaniu testu t prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy

o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 14,2%). Średnia zawartość wody wynosiła 4,94%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (poniżej 2%). Można zwrócić uwagę na malejącą zawartość wody podczas przechowywania, ale ze względu na niewielkie różnice między próbkami (potwierdzone testem t) nie ma podstaw, by sądzić, że zawartość wody różniła się statystycznie w dwóch okresach.

Wykres 18 Zawartość wody w herbacie czarnej indyjskiej



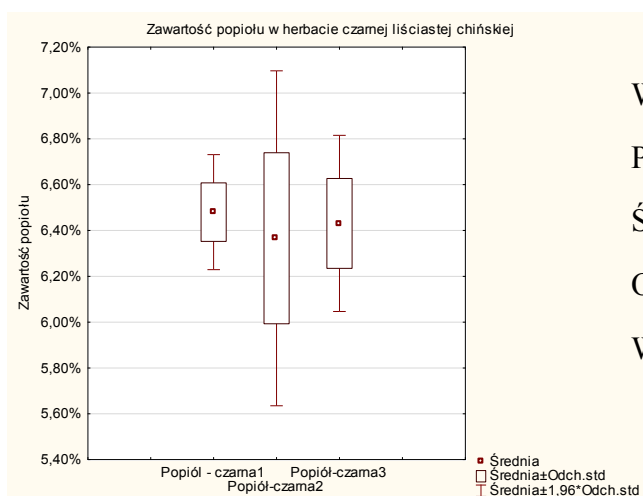
Źródło: opracowanie własne

Zawartość wody w próbce herbaty czarnej liściastej indyjskiej nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nieistotna – przy zastosowaniu testu t prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 65,5%). Średnia zawartość wody wynosiła 4,88%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (poniżej 3%). Próbkę różniły się odchyleniem standardowym (wartość $p=0,03$, wartość statystyki $F=9,09$).

7.6. Zawartość popiołu

Zawartość popiołu w herbacie czarnej bezpośrednio po homogenizacji próbki oraz w trakcie i po zakończeniu badań została przedstawiona na wykresie 19. Próbkę pobrano trzykrotnie, badanie wykonywano jednocześnie w 9-10 powtórzeniach (w pierwszym badaniu jedna z próbek uległa uszkodzeniu). Równolegle przeprowadzono badanie zawartości popiołu w pozostałych herbatach (badano je dwukrotnie – za każdym razem badano 6 próbek danej herbaty, a przypadku herbaty zielonej przeprowadzono badanie z siedmioma i ośmioma powtórzeniami).

Wykres 19 Zawartość popiołu w herbacie czarnej chińskiej

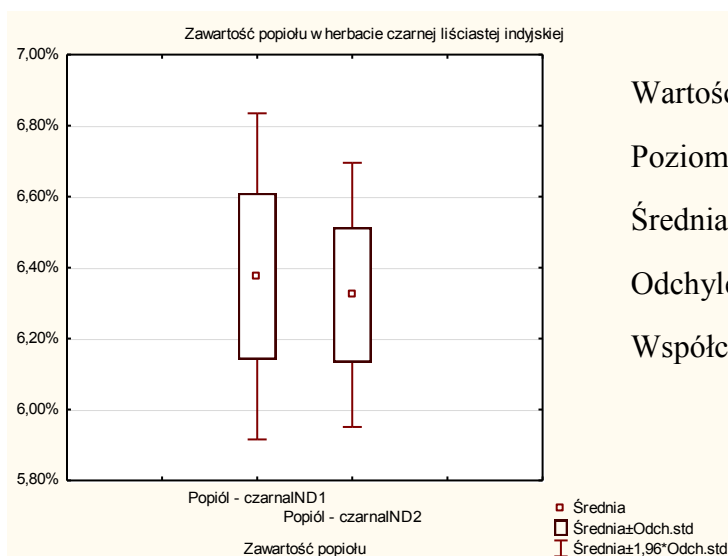


Wartość statystyki F:	0,47
Poziom p:	0,63
Średnia zawartość popiołu:	6,42%
Odchylenie standardowe:	0,25%
Współczynnik zmienności:	3,94%

Źródło: opracowanie własne

Zawartość popiołu w próbce herbaty czarnej chińskiej nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nieistotna – przy zastosowaniu testu ANOVA prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 63,2%). Średnia zawartość popiołu wynosiła 6,42%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (poniżej 4%). W przypadku drugiego badania odchylenie standardowe jest wyraźnie większe od pozostałych próbek – jest to związane z wystąpieniem jednej próbki, gdzie określono zawartość popiołu na poziomie 5,4%.

Wykres 20 Zawartość popiołu w herbacie czarnej liściastej indyjskiej

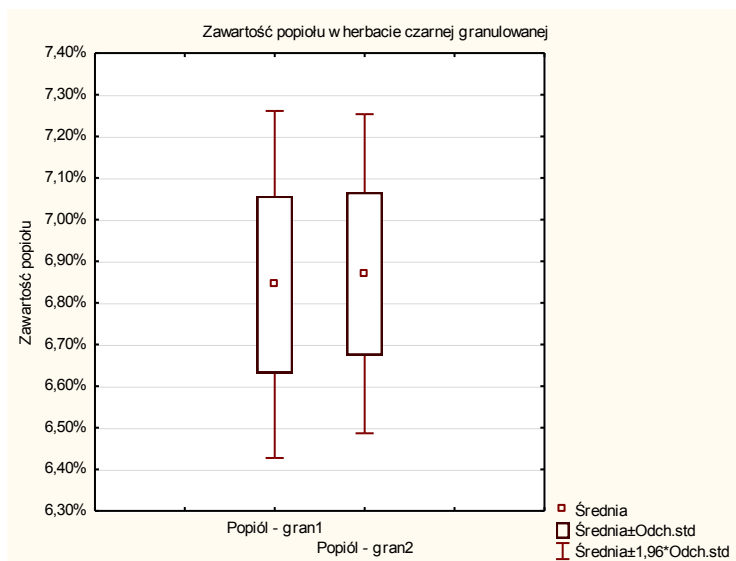


Wartość statystyki t:	0,39
Poziom p:	0,71
Średnia zawartość popiołu:	6,35%
Odchylenie standardowe:	0,20%
Współczynnik zmienności:	3,19%

Źródło: opracowanie własne

Zawartość popiołu w herbacie czarnej liściastej indyjskiej nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nieistotna – przy zastosowaniu testu t prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 70,9%). Średnia zawartość popiołu wynosiła 6,35%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (około 3%).

Wykres 21 Zawartość popiołu w herbacie czarnej granulowanej



Źródło: opracowanie własne

Wartość statystyki t: -0,200

Poziom p: 0,847

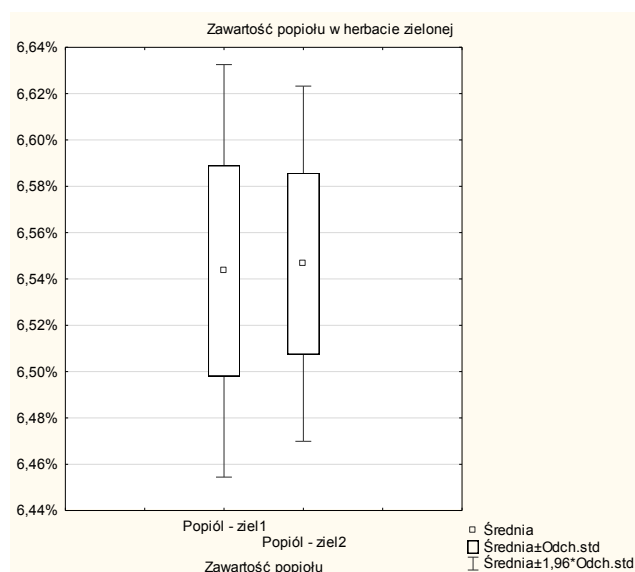
Średnia zawartość popiołu: 6,857%

Odchylenie standardowe: 0,19%

Współczynnik zmienności: 2,81

Zawartość popiołu w herbacie czarnej granulowanej nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nieistotna – przy zastosowaniu testu t prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 84,7%). Średnia zawartość popiołu wynosiła 6,86%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (około 3%).

Wykres 22 Zawartość popiołu w herbacie zielonej



Wartość statystyki t:	-0,13
Poziom p:	0,892
Średnia zawartość popiołu:	6,545%
Odchylenie standardowe:	0,04%
Współczynnik zmienności:	0,63%

Źródło: opracowanie własne

Zawartość popiołu w herbacie zielonej liściastej nie zmieniała się w trakcie badania (zmiana była statystycznie nieistotna – przy zastosowaniu testu t prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju przy odrzuceniu hipotezy o zmiennej zawartości wody w próbce było równe 89,2%). Średnia zawartość popiołu wynosiła 6,55%, a próbka charakteryzowała się niewielką zmiennością (około 1%). Zawartość wody i popiołu we wszystkich badanych herbatach nie zmieniała się w czasie. Dzięki temu można wszystkie wyniki wykorzystać przy walidacji oznaczania ołowiu.

7.7. Zawartość ołowiu (badania spektrometryczne)¹⁰⁰

Badanie ołowiu przeprowadzono stosując 3 różne naważki herbat, 3 różne czasy mineralizacji oraz 2 różne ciśnienia maksymalne (w celu określenia optymalnych parametrów mineralizacji).

Zawartość ołowiu w badanej herbacie czarnej określono na poziomie od 1,84 – 2,3 mg Pb/kg suchej masy. Należy jednak zauważyć, że wiarygodne są pomiary powyżej 2,1 mg Pb/kg suchej masy – w przypadku innych prób nie doszło do pełnej mineralizacji próbki. Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że najlepsze wyniki (o najmniejszej zmienności i największej poprawności) uzyskuje się dla naważek 400 mg oraz 300 mg (zmienność większa, ale różnica statystycznie nieistotna).

¹⁰⁰ Dane surowe dotyczące wszystkich pomiarów znajdują się w pliku Wyniki.xlsx dołączonym na płycie DVD.

Tabela 3 Wyniki oznaczania ołowiu w herbacie czarnej

MASA (mg)	Ciśnienie (PSI)	Czas (min)	zawartość mg Pb/kg s.m.	Ilość pomiarów	Odchylenie standardowe [mg Pb/kg s.m.]
500	130	10	1,847809	35	0,228712
400	130	10	2,104800	36	0,202616
300	130	10	2,260042	36	0,195115
500	130	12	1,848786	38	0,192737
400	130	12	2,181307	37	0,155005
300	130	12	2,246548	38	0,211139
500	130	15	1,918115	35	0,329860
400	130	15	2,183072	39	0,233181
300	130	15	2,296451	37	0,211808
500	150	10	1,880481	38	0,173640
400	150	10	2,117372	38	0,122597
300	150	10	2,181132	37	0,259457
500	150	12	1,882437	38	0,156119
400	150	12	2,243063	36	0,126168
300	150	12	2,263403	36	0,216316
500	150	15	1,863830	35	0,410637
400	150	15	2,301345	36	0,127055
300	150	15	2,427097	36	0,176575

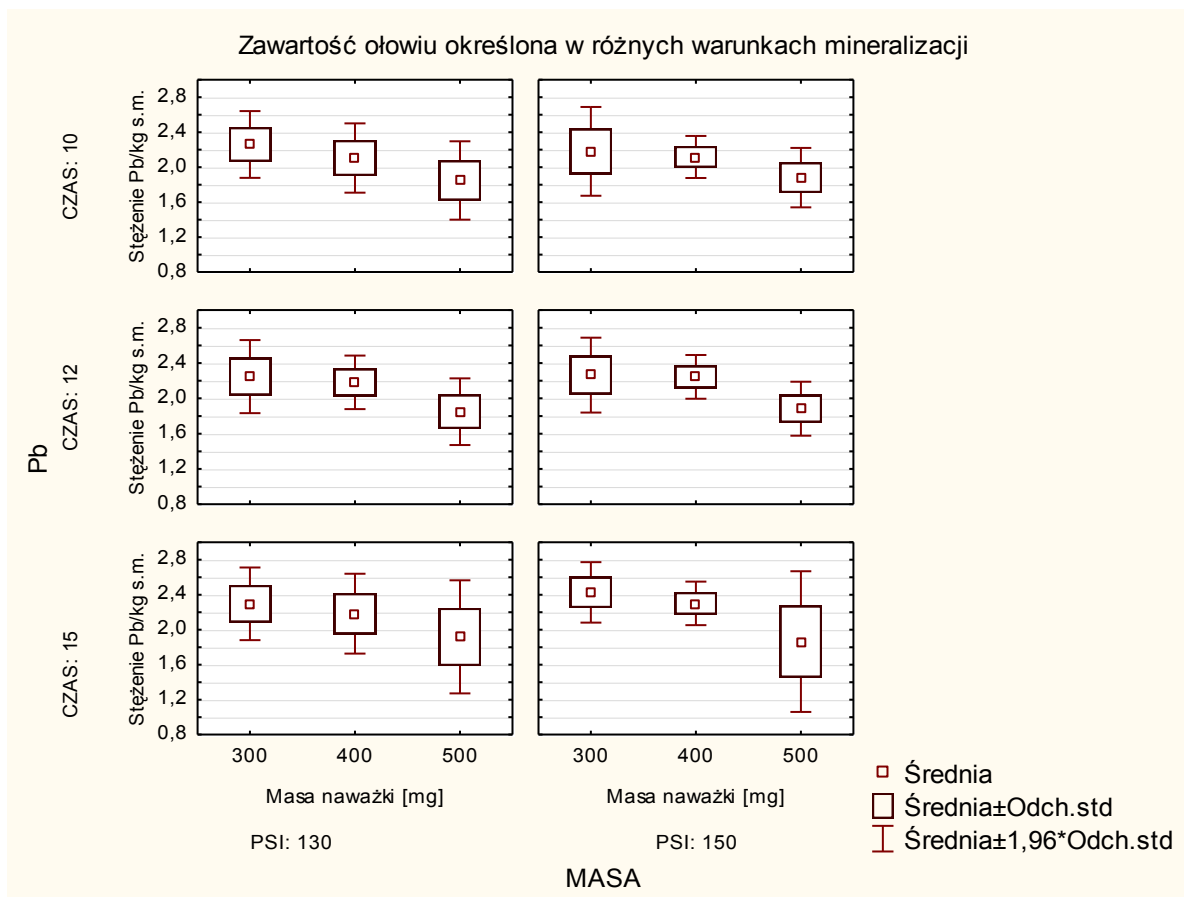
Źródło: opracowanie własne

Na rysunku poniżej (rysunek 11) przedstawiono wyniki wielowymiarowej analizy wariancji dla pomiarów zawartości ołowiu herbaty czarnej chińskiej. Celem analizy było określenie czynników mających największy wpływ na wynik. W podanym przypadku istotny statystycznie jest wpływ masy oraz czasu.

Można stwierdzić, że wybór zbyt dużej próbki (mimo tego, iż jest to ilość zgodna z zaleceniami zawartymi w różnych podręcznikach obsługi sprzętu) może prowadzić do uzyskania zaniżonych wyników (ze względu na niepełną mineralizację). Podobnie zbyt krótka mineralizacja również może prowadzić do błędnych wyników. Wpływ pozostałych czynników (ciśnienie i temperatura) jest nieistotny, co nie oznacza, że nie należy uwzględniać ich w projektowaniu oznaczania. W przypadku stosowanego ciśnienia należy zwrócić uwagę,

że prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju wynosi 0,07, ale nie należy lekceważyć tej zmiennej.

Wykres 23 Zawartość ołowiu w herbacie chińskiej czarnej liściastej oznaczona w różnych warunkach mineralizacji



Źródło: opracowanie własne

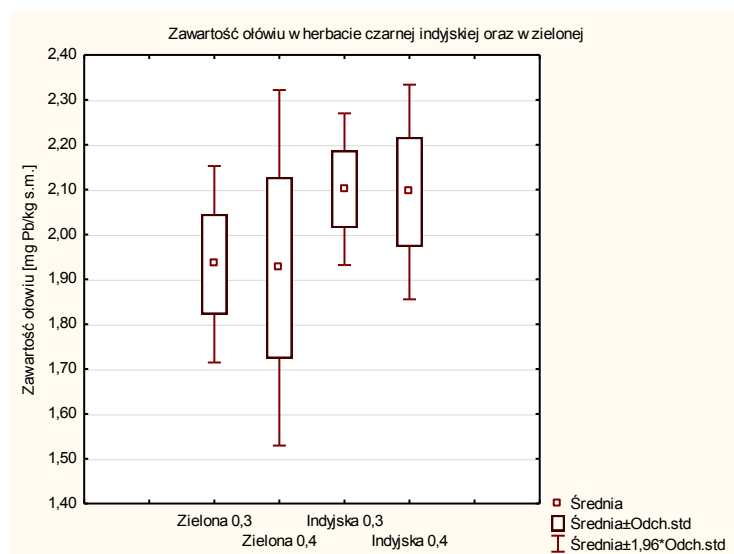
Rysunek 11 Wielowymiarowa analiza wariancji dla pomiarów zawartości ołowiu herbaty czarnej chińskiej

Efekt	Jednowymiarowe testy istotności dla Pb (Zawartosc ołowiu)				
	SS	Stopnie swobody	MS	F	p
Wyraz wolny	2950,141	1	2950,141	62402,20	0,000000
MASA	19,863	2	9,932	210,08	0,000000
PSI	0,152	1	0,152	3,22	0,073294
CZAS	1,090	2	0,545	11,53	0,000012
MASA*PSI	0,105	2	0,052	1,11	0,331682
MASA*CZAS	0,420	4	0,105	2,22	0,065378
PSI*CZAS	0,163	2	0,081	1,72	0,179887
MASA*PSI*CZAS	0,428	4	0,107	2,26	0,060997
Błąd	30,399	643	0,047		

Analizując wyniki wielowymiarowej analizy wariancji można stwierdzić, że stosując niewłaściwe parametry mineralizacji można osiągnąć zaniżone wartości zawartości ołowiu w próbkach ze względu na niepełną mineralizację.

Wyniki badań herbaty czarnej granulowanej, czarnej indyjskiej oraz chińskiej granulowanej przedstawione są na wykresach poniżej.

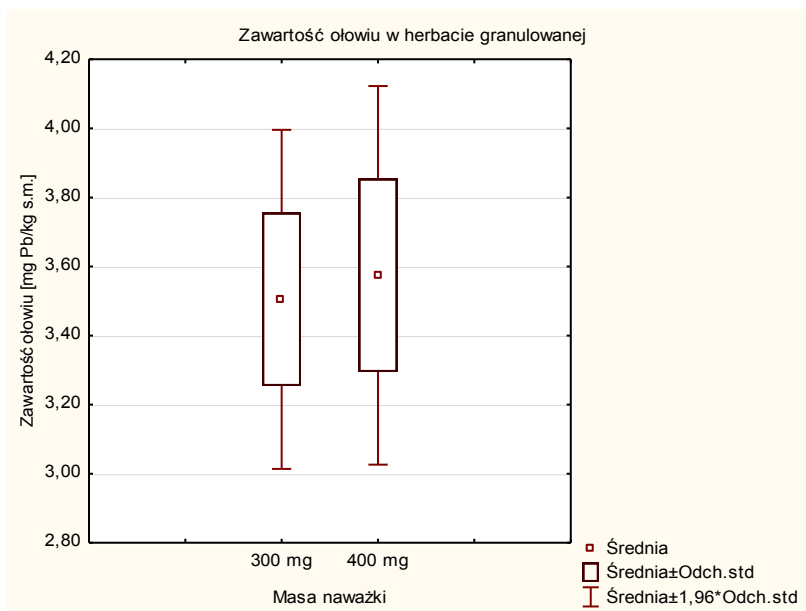
Wykres 24 Zawartość ołowiu w herbacie indyjskiej czarnej liściastej i zielonej oznaczona w różnych warunkach mineralizacji (różne masy naważek)



Zawartość ołowiu w herbacie zielonej wynosi ok. 1,93 mg Pb/kg s.m. Różnica między wynikami dla naważek 0,3g i 0,4g jest statystycznie nieistotna (wartość $p = 0,81$). Średnia zawartość ołowiu w próbce herbaty indyjskiej wynosi 2,10 mg Pb/kg s.m.). W przeciwieństwie do herbaty czarnej chińskiej większa precyzja pomiaru wystąpiła przy naważce 0,3 grama. Różnice wariancji dla pomiarów, gdzie naważka była równa 0,3g i 0,4g są statystycznie istotne (wartości p dla obu herbat są mniejsze od 0,05, czyli prawdopodobieństwo popełnienia błędu pierwszego rodzaju jest znikome).

Jednocześnie można stwierdzić, że przygotowując próbkę zapewniającą jak najmniejszą zmienność należy wziąć pod uwagę nie tylko rodzaj materiału roślinnego (herbata, kawa, przyprawy), ale także jej rodzaj – jednocześnie każde laboratorium winno określić optymalną masę próbki dla pomiarów na posiadanym sprzęcie. Próbka powinna dawać wynik jak najbliższy poprawnemu, a jednocześnie charakteryzujący się najmniejszą zmiennością.

Wykres 25 Zawartość ołowiu w herbacie granulowanej oznaczona w różnych warunkach mineralizacji (różne masy naważek)



Źródło: opracowanie własne

Zawartość ołowiu w herbacie granulowanej wynosi ok. 3,53 mg Pb/kg s.m. Różnica między wynikami dla naważek 0,3g i 0,4 g jest statystycznie nieistotna (wartość $p = 0,19$). Różnice wariancji dla pomiarów, gdzie naważka była równa 0,3 i 0,4 g są statystycznie nieistotne, więc zarówno naważka 0,4g, jak i 0,3 g zapewnia pomiar obarczony zbliżoną niepewnością.

7.8. Próba ślepa

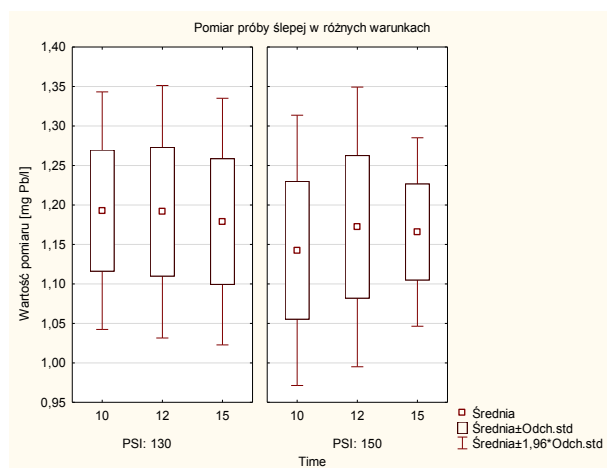
Określenie niepewności związanej z próbą ślepą jest kolejnym etapem określania budżetu niepewności oraz walidacji. Niepewność związana z próbą ślepą była określana w różnych warunkach (różne czasy mineralizacji oraz różne ciśnienia). Pomiarzy próby ślepej nie powinny się różnić między sobą dla różnych warunków.

Rysunek 12 Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji dla pomiarów zawartości ołowiu w próbkach

Wyniki jednowymiarowe dla każdej ZZ (Arkusz3)					
ANOVA					
Efekt	Stopnie swobody	X SS	X MS	X F	X p
Wyraz wolny	1	297,6948	297,6948	46496,59	0,000000
PSI	1	0,0411	0,0411	6,42	0,012045
Time	2	0,0074	0,0037	0,58	0,560555
PSI*Time	2	0,0143	0,0071	1,12	0,329468
Błąd	210	1,3445	0,0064		
Ogół	215	1,4073			

Źródło: opracowanie własne

Wykres 26 Pomiar próby ślepej w różnych warunkach mineralizacji



Średni pomiar:	1,174
Odchylenie standardowe:	0,081
Współczynnik zmienności:	6,8%
Wyniki analizy wariancji:	
Wartość statystyki F:	1,96
Wartość p:	0,09

Źródło: opracowanie własne

Wieloczynnikowa analiza wariancji dla parametrów mających wpływ na pomiary próby ślepej:

Na podstawie wieloczynnikowej analizy wariancji można stwierdzić, że najistotniejszym czynnikiem wpływającym na wartość próby ślepej jest wykorzystane ciśnienie. Wpływ czasu na pomiar próby ślepej był statystycznie nieistotny.

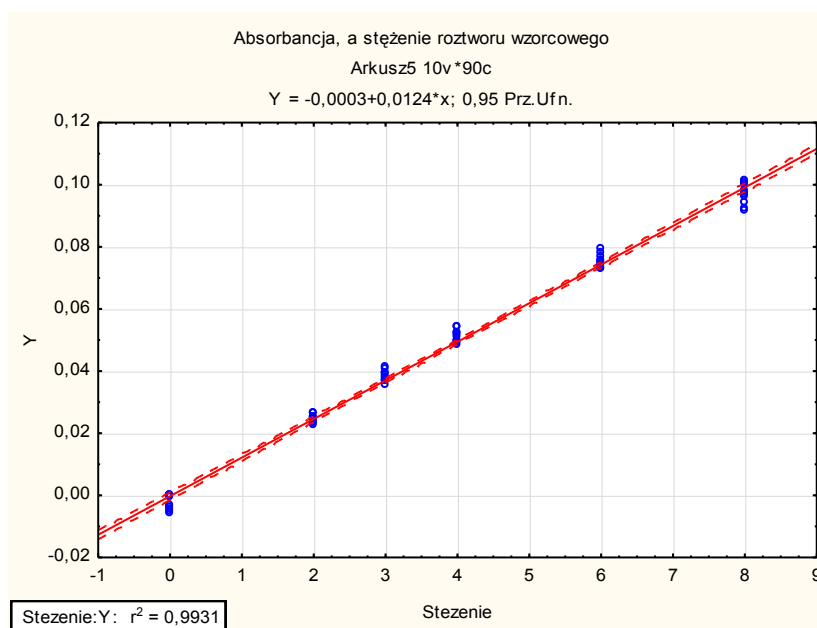
7.9. Liniowość

Zbadano liniowość zarówno dla całego zakresu badań (do stężenia 8 mg/l) jak i dla niższych stężeń, którymi charakteryzował się analit.

W pierwszym badaniu do badania liniowości wzięto dane dotyczące adsorbancji dla stężeń 0, 2, 3, 4, 6 i 8 mg/l. W drugim badaniu wzięto pod uwagę dane dotyczące adsorbancji dla stężeń 0, 1, 2, 3, 4 i 6 mg/l.

Wyniki pomiarów są przedstawione na wykresach 27 i 28. Uwzględniono na nich wybrane pomiary – inne badania wskazywały na bardzo zbliżone równania (wyraz wolny z zakresu od -0,0005 do 0,0006), a współczynnik kierunkowy funkcji liniowej przyjmował wartości z zakresu 0,0122 do 0,0130. Zależność między absorbancją, stężeniem ołowiu w próbce jest ściśle liniowa. Współczynnik determinacji jest większy niż 99%, co oznacza, że wykreślona z pomocą modelu krzywa wzorcowa w 99% wyjaśnia zmienność zawartości ołowiu. W przypadku obu krzywych wzorcowych należy zwrócić uwagę, że mimo stosunkowo dużej zmienności aparatury pomiarowej uśrednione wyniki pomiarów pozwoliły określić bardzo dobrze dopasowany model. Analizując poszczególne krzywe wzorcowe można stwierdzić, że współczynnik determinacji wahał się między 98,1%, a 99,9%. W przypadku większości pomiarów współczynnik determinacji przekraczał 99%, co świadczy o liniowości badanej wartości (co potwierdza również literatura). Ewentualne niewielkie niezgodności z modelem liniowym należy tłumaczyć przede wszystkim zmiennością aparatury pomiarowej. Wpływ błędu związanego z niewłaściwym wykreśleniem krzywej wzorcowej można eliminować na dwa sposoby. Większość laboratoriów stosuje częste wykreślanie krzywej wzorcowej (całej lub dwóch punktów, służących do określenia nachylenia krzywej wzorcowej). Rozwiązaniem drugim jest nałożenie bardziej restrykcyjnych warunków podczas tworzenia krzywych w trakcie analizy.

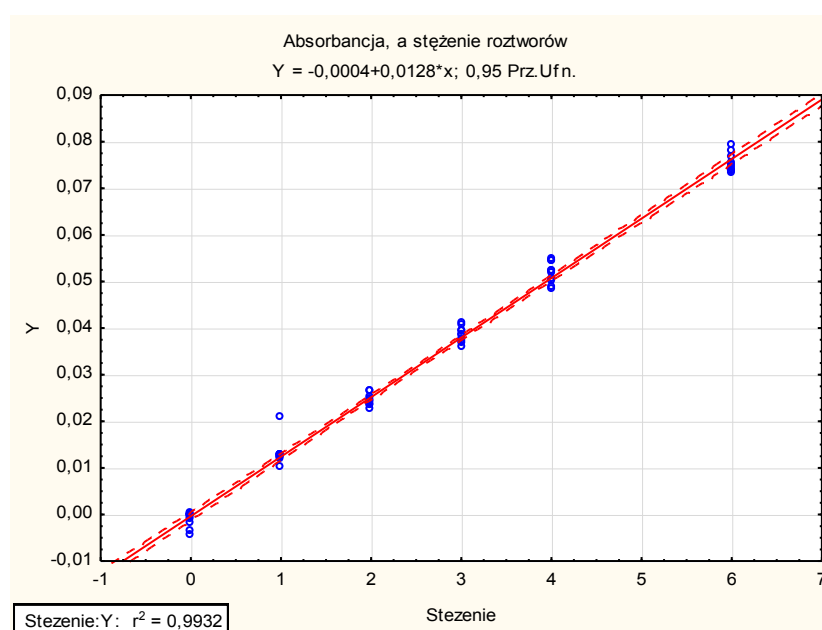
Wykres 27 Weryfikacja liniowości pierwszej krzywej wzorcowej



Źródło: opracowanie własne

Na podstawie badań stwierdzono liniowość zarówno dla całego zakresu roboczego, jak i dla niższych stężeń, dla których prowadzono badania. Funkcja liniowa została dopasowana bardzo dobrze (współczynnik determinacji $R^2 > 0,99$). Współczynnik kierunkowy funkcji (nachylenie krzywej wzorcowej – *slope*) było statystycznie różne od zera (wartość statystyki $t = 91,4$, wartość $p = 0,00$), a wyraz wolny był nieistotnie różny od zera (wartość statystyki $t = -0,39$, wartość $p = 0,69$).

Wykres 28 Weryfikacja liniowości drugiej krzywej wzorcowej



Źródło: opracowanie własne

Dla krzywej obejmującej niższe stężenia współczynnik kierunkowy funkcji (nachylenie krzywej wzorcowej – *slope*) było statystycznie różne od zera (wartość statystyki $t = 91,7$, wartość $p = 0,00$), a wyraz wolny był nieistotnie różny od zera (wartość statystyki $t = -0,84$, wartość $p = 0,40$).

Można uznać, że zależność między stężeniem a absorpcją jest zależnością liniową w badanym obszarze roboczym.

7.10. Granice wykrywalności i oznaczania

Podczas określenia granicy wykrywalności wzięto pod uwagę pomiary prób ślepych¹⁰¹. Granica wykrywalności to w przybliżeniu trzy odchylenia standardowe pomiaru prób ślepych, a granica oznaczania to sześć odchyżeń standardowych tej wielkości.

Korzystając ze wzoru

oraz znając odchylenie standardowe próby ślepej (0,081 mg/l) można określić granicę wykrywalności na poziomie 0,243 mg Pb/l. W związku z tym granica, powyżej której możliwe jest wykrycie zanieczyszczenia o stężeniu równym granicy wykrywalności to:

$$=6 \cdot 0,08 = 0,486 \text{ mg Pb/l, czyli ok. } 0,5 \text{ mg Pb/l.}$$

Uwzględniając tylko i wyłącznie pomiary z czasem mineralizacji 12 i 15 minut odchylenie standardowe było równe 0,075 mg Pb/l, czyli granice wykrywalności i oznaczania były równe odpowiednio 0,225 mg Pb/l oraz 0,45 mg Pb/l. Porównując obie populacje można jednak stwierdzić, że różnica między wariancjami była nieistotna (test Levene'a, wartość statystyki $F = 1,18$, $p = 0,28$).

Rysunek 13 Wyniki testu jednorodności wariancji dla pomiarów z czasem mineralizacji 12 i 15 minut

Test Levene'a jednorodności wariancji					
	MS Efekt	MS Błąd	F	p	
Pomiar	0,002622	0,002216	1,182773	0,277530	

Źródło: opracowanie własne

7.11. Odzysk

Odzysk metody określano poprzez fortyfikowanie roztworzonej próbki znanym stężeniem analitu, a następnie porównanie różnicy próbki fortyfikowanej i niefortyfikowanej w stosunku do wielkości fortyfikacji. Przyjmuje się, że odzysk nie powinien różnić się statystycznie od jedności (nie powinien być większy niż 105% i mniejszy niż 85%). Odzysk przeprowadzono w dwóch różnych warunkach mineralizacji (naważka próbki 0,4 grama, czas mineralizacji 12 i 15 minut, ciśnienie 150 PSI). Dodatkowo sprawdzono odzysk dla dwóch różnych poziomów fortyfikacji (1 mg/l oraz 2 mg/l). Próbki A – D były badane mineralizowane przez 12 minut, próbki E – H były mineralizowane przez 15 minut – podobnie jak próbki I – L.

¹⁰¹ Na podstawie pomiarów próby ślepej we wszystkich analizowanych warunkach mineralizacji.

X_k – stężenie Pb (mg/l) próbki fortyfikowanej

X_o – stężenie Pb (mg/l) próbki niefortyfikowanej

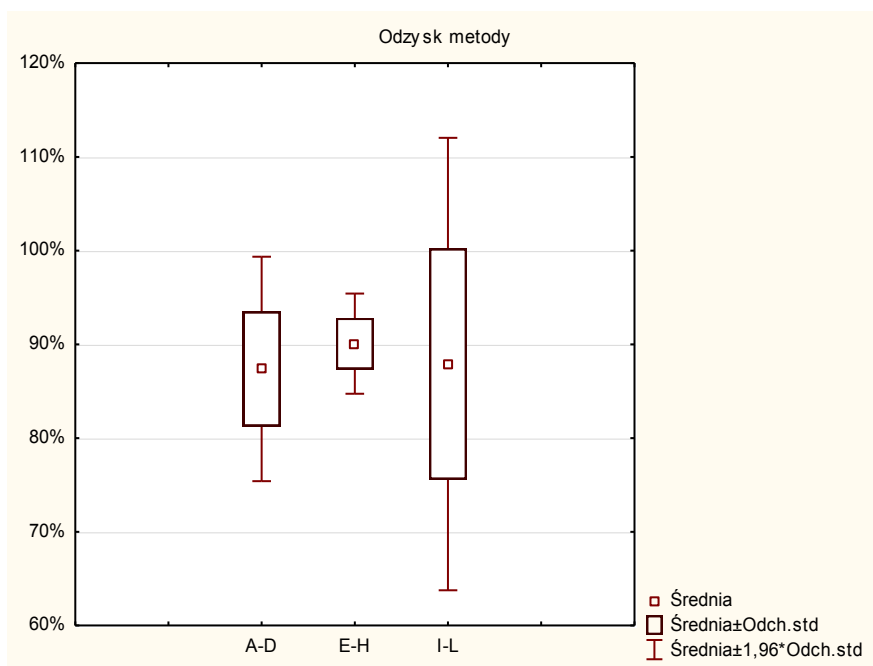
X_w – wielkość fortyfikacji (Pb (mg/l))

Tabela 4 Odzysk metod w kolejnych próbkach

Próbka	X_k	X_o	X_w	Odzysk
A	4,092	2,476	2	81%
B	4,223	2,476	2	87%
C	4,194	2,476	2	86%
D	4,386	2,476	2	96%
E	4,223	2,448	2	89%
F	4,185	2,448	2	87%
G	4,298	2,448	2	93%
H	4,291	2,448	2	92%
I	3,326	2,448	1	88%
J	3,272	2,448	1	82%
K	3,497	2,448	1	105%
L	3,211	2,448	1	76%
			Średnia	88%

Źródło: opracowanie własne

Wykres 29 Odzysk metody w różnych warunkach fortyfikacji próbki



Źródło: opracowanie własne

Różnice odzysku w badanych próbkach były statystycznie nieistotne (wartość statystyki $F = 0,125$, poziom $p=0,88$), jednak należy zwrócić uwagę na wielkość odchylenia standardowego – w przypadku większej fortyfikacji wyniki były bardziej do siebie zbliżone. Jednocześnie w przypadku fortyfikacji mniejszej jedna z wartości przekraczała 105%, co spowodowało zawyżenie średniej. Wartość odzysku mieści się w zalecanych granicach, a jego wartość na poziomie ok. 88% wskazuje na zaniżanie rzeczywistej zawartości metali ciężkich w badanych próbkach, która jest o prawie 14% wyższa niż wynika to z oznaczeń w analizowanych próbkach.

7.12. Badania porównawcze

Badania porównawcze międzylaboratoryjne wykonano w laboratorium AM w Gdyni, które wykonuje rutynowo analizy zawartości ołowiu w produktach takich, jak herbata i kawa [Śmiechowska, Dmowski, Stasiuk. 2008]. Mimo braku akredytacji laboratorium jest najbardziej doświadczonym w Polsce w kwestii oznaczania metali ciężkich w herbatach (zawartość ołowiu i innych metali ciężkich jest obecnie nienormowana, w związku z czym laboratoria urzędowych jednostek nadzoru takich badań nie prowadzą). Oznaczono ołów w herbacie czarnej chińskiej (zawartość ołowiu od 3,0 – 3,4 mg Pb/kg suchej masy) oraz w herbacie zielonej chińskiej (zawartość ołowiu ok. 2,0-2,3 mg Pb/kg suchej masy).

Średnia zawartość ołowiu oznaczonego w herbacie czarnej chińskiej podczas badań nad walidacją metody była równa od 2,35 do 2,5 mg Pb/kg suchej masy, a w herbacie zielonej chińskiej oznaczono zawartość ołowiu na poziomie 1,9 do 2,0 mg Pb/kg suchej masy. Biorąc pod uwagę odzysk metody równy ok. 88% można stwierdzić, że wyniki badań w przypadku obu herbat są do siebie zbliżone do uzyskanych w laboratorium odniesienia.

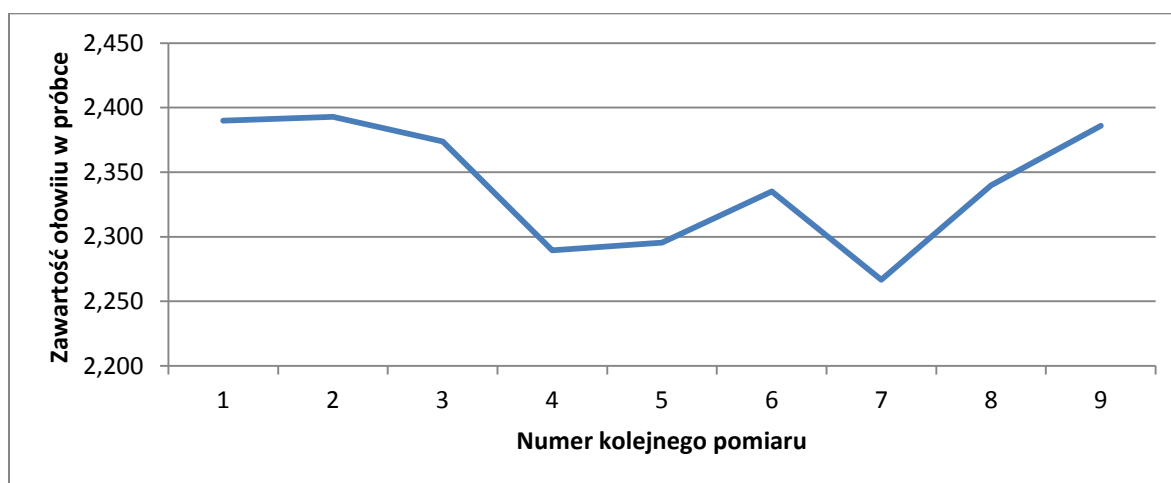
7.13. Dryf instrumentu

Na podstawie wyników badań ankietowych przeprowadzonych wśród akredytowanych laboratoriów badawczych można stwierdzić, że najczęstszym sposobem na rozwiązanie problemu dryfu jest odpowiednio częsta rekaliibracja lub weryfikacja poprawności krzywej wzorcowej. W przypadku, gdy krzywa nie spełnia określonych wymagań przeprowadzana jest rekaliibracja. Jest to metoda bardziej ekonomiczna od ciągłej rekaliibracji, ponieważ zajmuje dużo mniej czasu, a nowa krzywa jest wykreślana tylko w przypadku, gdy poprzednia jest błędna. Inną metodą jest pomiar punktu tzw. „zera instrumentalnego” po wykonaniu właściwych pomiarów, a następnie, w przypadku uzyskania wyniku innego niż zero, dokonanie korekty.

W przeprowadzonych badaniach weryfikowano istnienie dryfu instrumentu oraz określono, jak częste jest konieczne podejmowanie działań mających zapobiec zakłamaniu pomiarów ze względu na występujący trend. W celu wykrycia niewielkich zmian średniej należy porównywać wartości próbki wykonywane w pewnych odstępach czasu (bądź co określoną ilość pomiarów).

Na wykresach poniżej ukazano kilka skrajnych przypadków, w których stosowanie niewłaściwej metody przyniosłoby niewłaściwe skutki.

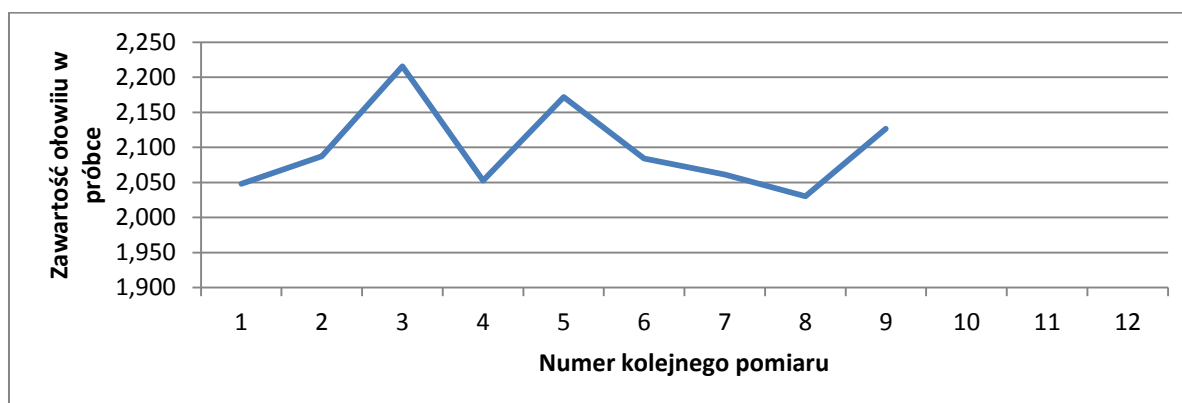
Wykres 30 Możliwości popelnienia błędu przy szacowaniu dryfu – przypadek 1



Źródło: opracowanie własne

Pierwsze 7 pomiarów charakteryzuje się tendencją malejącą (trend). Porównanie pierwszej i ostatniej wartości może świadczyć o tym, że dryf nie wystąpił. Obserwacja większej ilości pomiarów pozwala określić, czy pomiary 4 – 7 były spowodowane błędami losowymi, czy innymi przyczynami.

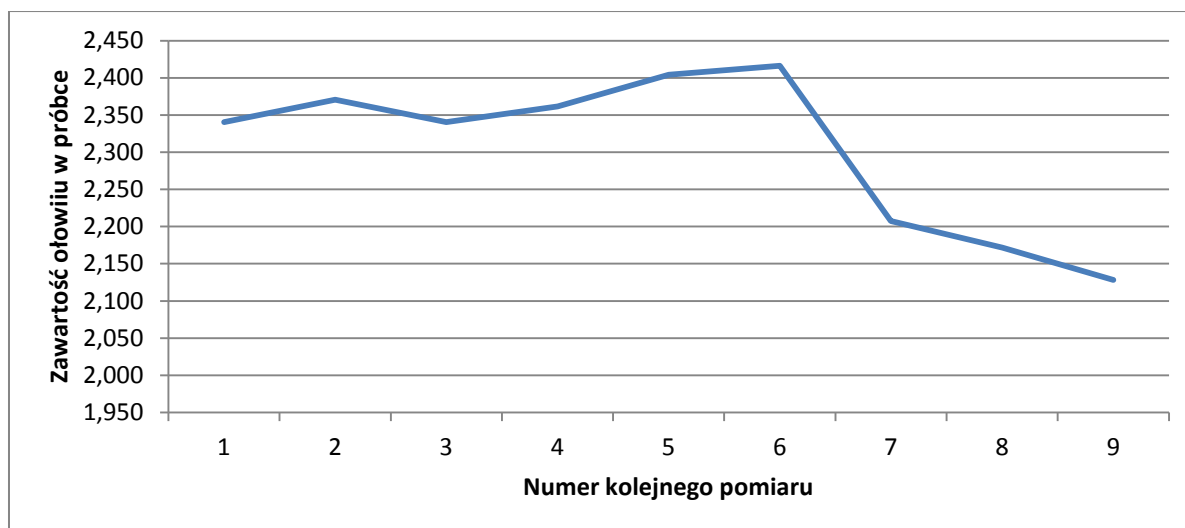
Wykres 31 Możliwości popelnienia błędu przy szacowaniu dryfu – przypadek 2



Źródło: opracowanie własne

Ze względu na dużą zmienność próbki zaobserwowanie dryfu jest utrudnione. Weryfikacja pierwszej i ostatniej wartości może w zależności od przyjętego momentu wskazywać na dryf dodatni, dryf ujemny lub brak dryfu. Zmienność jest spowodowana zmiennością maszyny, a zaobserwowanie tendencji jest utrudnione.

Wykres 32 Możliwości popelnienia błędu przy szacowaniu dryfu – przypadek 3



Źródło: opracowanie własne

Powyższy przykład pokazuje, że w przypadku wystąpienia odchylen należy wyeliminować i nie uwzględniać pomiarów wskazujących na rozregulowanie się próbki (w powyższym przypadku próbka 7, 8 i 9).

Na podstawie badań i doświadczeń można określić 3 podstawowe sposoby wykrywania dryfu¹⁰²:

1. Wykorzystanie kart kontrolnych

Wśród kart kontrolnych, które można wykorzystać karty kontrolne średniej ruchomej (karty MA), karty kontrolne średniej ruchomej wykładniczo ważonej (EWMA) oraz karty tzw. sum skumulowanych.

Najbardziej adekwatną do wykrywania dryfu instrumentu jest karta sum skumulowanych (tzw. karta cusum). Jest ona oparta na różnicach między wartościami średnimi, próbek pobieranych w regularnych odstępach czasu (na przykład pomiary

¹⁰² W badanych laboratoriach akredytowanych stosuje się dwie pierwsze metody – jedną ze względu na precyzję stosowania (karty kusum) lub karty średniej kroczącej i/lub pojedynczych pomiarów, a drugą (ocena wzrokowa) ze względu na prostotę używania. Ostatnia metoda jest metodą zaproponowaną przez autora pracy.

próbki odniesienia, pomiary zera instrumentalnego lub innej próbki o stałej zawartości analitu), a wartością odniesienia.

Jeżeli proces wykonywania analiz jest poprawny i dryf nie wystąpi, oczekuje się, że punkty naniesione na kartę sum skumulowanych będą układały się wokół zera wzdłuż osi poziomej.

Jeżeli punkty naniesione na wykres zaczną tworzyć linię nachyloną względem osi poziomej, oznacza to, że pojawia się błąd systematyczny i trzeba analizy wykonywane daną metodą wstrzymać do rozwiązania problemu (niwelacja dryfu instrumentu, rekalicacja, serwisowanie aparatu).

2. Ocena „wzrokowa”

Jest to metoda stosowana w laboratoriach najczęściej¹⁰³. Polega na ocenie, czy pomiar odniesienia istotnie zmienił się oraz czy widoczny jest trend – metoda ta nie sprawdza się w przypadku dużej zmienności procesu. Nie jest wtedy możliwe określenie, czy zmiana pomiarów próbki wynikają **ze zmienności aparatu czy z istnienia dryfu instrumentu**.

3. Określenie punktu powstania trendu.

W przypadku braku dryfu instrumentu pomiar powinien być równy

$Y=at+b$, , gdzie t oznacza czas (lub numer kolejnego pomiaru). W przypadku braku istnienia dryfu instrumentu współczynnik kierunkowy funkcji (a) nie powinien być istotnie różny od zera (na założonym poziomie istotności).

Określa się punkt, w którym możliwe będzie określenie funkcji liniowej o współczynniku kierunkowym różnym od zera. Jednocześnie można zastosować kryterium Chauveneta dla eliminacji wartości odstających.¹⁰⁴

Jeśli dla pozostałych danych, dla wybranej liczby ostatnich pomiarów możliwe będzie określenie funkcji liniowej, w współczynniku kierunkowym różnym od zera można mówić o wystąpieniu dryfu instrumentu.

W przypadku przeprowadzonych badań laboratoryjnych stwierdzono, że rekalicacja powinna być przeprowadzana co 20 – 30 pomiarów, natomiast dodatkowa próba kontrolna (konieczna przy sprawdzaniu nachylenia krzywej wzorcowej) co 10 – 15 pomiarów. Dla podanych

¹⁰³Na podstawie rozmów z pracownikami laboratoriów akredytowanych.

¹⁰⁴ Kryterium Chauveneta mówi, że jeśli liczba pomiarów dających co najmniej tak złe wyniki jak wartość podejrzana jest mniejsza od 1/2, to podejrzany wynik powinien być odrzucony. Należy jedynie pamiętać, że kryterium to nie sprawdza się w przypadku oceny niewielkiej liczby pomiarów.

wartości nie zaobserwowano praktycznie żadnych przypadków wystąpienia dryfu instrumentu. W przypadku sprawdzania nachylenia krzywej wzorcowej co 20 – 25 pomiarów i kreśleniu nowej krzywej wzorcowej co 40 – 50 pomiarów możliwe było zaobserwowanie minimalnych zmian wartości pomiaru analizowanych próbek. Może to świadczyć o zużyciu aparatu.

7.14. Szacowanie niepewności na przykładzie oznaczania ołowiu w herbacie czarnej

Oznaczanie metali ciężkich można podzielić na kilka etapów, które należy uwzględnić przy szacowaniu niepewności. Dla łatwiejszego porównywania danych wszystkie wartości składowych budżetu niepewności zostały przedstawione w procentach.

Etap pierwszy – przygotowanie próbki (homogenizacja materiału badawczego, odważanie próbki, mineralizacja – spopielenie, mineralizacja mikrofalowa). Wśród najważniejszych źródeł niepewności w tym etapie należy wymienić niepewności związane z określaniem zawartości wody i popiołu oraz z mineralizacją. Niepewność pochodząca z etapu pierwszego ma wpływ na niepewność w etapie ostatnim (opracowanie i analiza wyników).

Etap drugi to zadania związane z przygotowaniem aparatu pomiarowego oraz roztworów wzorcowych. Do przygotowania aparatu pomiarowego i roztworów wzorcowych konieczne jest określenie niepewności związanych z przygotowaniem roztworów wzorcowych. Należy także uwzględnić niepewność związaną z roztworem roboczym.

Etap trzeci to kalibracja aparatu i właściwy pomiar, natomiast etapem ostatnim jest opracowanie i analiza wyników.

Niepewnością, którą należy również ustalić jest ta związana z odzyskiem metody (*recovery*).

Niepewność związana z odzyskiem:

$$u(R) = R \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{odniesienie}})}{C_{\text{odniesienie}}} \right)^2 + \left(\frac{u(C_{\text{odzysk}})}{C_{\text{odzysk}}} \right)^2}$$

Gdzie:

R – odzysk

$C_{\text{odniesienie}}$ – stężenie analitu stwierdzone na podstawie pomiarów

C_{odzysk} - stężenie analitu w próbce fortyfikowanej

$u(C_{\text{odniesienie}})$ - niepewność związana z próbką niefortyfikowaną

$u(C_{\text{odzysk}})$ - niepewność związana z próbką fortyfikowaną

Niepewność związana z próbką odniesienia wyniosła 6,35%¹⁰⁵, natomiast niepewność związana z odzyskiem była równa 7,42%. Całkowita niepewność związana z odzyskiem metody była równa 7,81%.

Niepewność podczas przygotowania próbki:

Niepewność podczas ważenia można ocenić na podstawie danych wag, na których przeprowadzono pomiary. Waga RADWAG WAS160X na podstawie świadectwa wzorcowania charakteryzuje się niepewnością ok. 0,11 mg (). Waga Sartorius M2P dla próbki o masie 0,4 grama ma niepewność 0,01 mg ().

Do mineralizacji mikrofalowej przygotowywano roztwór w kolbkach 10ml. Producent kolbek podaje pojemność kolby jako 10 +/- 0,025 ml, tak więc oszacowana niepewność (przy założeniu rozkładu trójkątnego – wartość nominalna jest bardziej prawdopodobna niż wartość ekstremalna) wynosi $0,025 \text{ ml}/6^{0,5} = 0,0102 \text{ ml}$ (). Jednocześnie określono napełnienie kolby do kreski – uzyskano po 10 napełnieniach i ważeniach odchylenie standardowe równe 0,023ml (). Wartość ta może być przyjęta jako niepewność. Dopełnienie kolbek do kreski zmineralizowanym roztworem to po raz kolejny niepewność równa 0,023 ml ().

Wszystkie wymienione efekty objętościowe sumują się, czyli niepewność całkowita to:

$u(V_{\text{całk}}) = \text{_____} = 0,032\text{ml}$, czyli niepewność związana z objętością wiązała się głównie z mineralizacją próbki w piecu mikrofalowym i z różnicami objętości.

Całkowita niepewność związana z efektami objętościowymi jest równa 0,32%.

Efekty masy także sumują się, czyli niepewność całkowita związana z masą jest równa:

¹⁰⁵ Odchylenie standardowe pomiarów dla próbek niefortyfikowanych przygotowanych w tych samych warunkach, w których badano odzysk.

$u(m_{\text{całk}}) = \dots = 0,11 \text{ mg}$, czyli niepewność związana z przygotowaniem próbki wiązała się głównie z mniej precyzyjną z dwóch wag.

Całkowita niepewność związana z ważeniem była równa 0,01%.

Całkowita niepewność związana z przygotowaniem próbki (naważka, przygotowanie roztworu) była równa:

$u(\text{złożone}) = \dots = 0,0032$, czyli całkowita niepewność związana z przygotowaniem próbki do badania wynosiło 0,32% (stężenie analitu w próbce wynosiło $0,5\text{g}/10 \text{ cm}^3$, czyli $50\text{g}/\text{dm}^3$, a niepewność związana z przygotowaniem próbki do mineralizacji wynosi $0,157\text{g}/\text{dm}^3$).

W etapie drugim źródłami błędów są roztwory na podstawie których przygotowuje się krzywe wzorcowe (czyli niepewności związane z objętością – zarówno wzorców, jak i kolbek miarowych, niepewności związane ze wzorcem – podane przez producenta wzorca oraz niepewności związane z aparaturą). Niepewności związane z temperaturą, wilgotnością powietrza i ciśnieniem atmosferycznym zostały pominięte jako nieistotne przy zachowanych stabilnych warunkach.

Podczas przygotowania roztworów wzorcowych należy wziąć pod uwagę niepewność związaną z wzorcem dostarczonym przez producenta (producent podaje zawartość ołowiu we wzorcu $1000\text{mg}/\text{l} \pm 0,4\%$ tak więc oszacowana niepewność (przy założeniu rozkładu trójkątnego – wartość nominalna jest bardziej prawdopodobna niż wartość ekstremalna) wynosi $(4 \text{ mg}/6^{0,5})/\text{l} = 1,63 \text{ mg}/\text{l}$, czyli niepewność jest mniejsza niż 0,2%. Do przygotowania krzywej wzorcowej wykorzystano kolbki o pojemności 100ml. Producent kolbek podaje pojemność kolby jako $100 \pm 0,1 \text{ ml}$, tak więc oszacowana niepewność (przy założeniu rozkładu trójkątnego – uzasadnienie jak wyżej) wynosi $0,1 \text{ ml}/6^{0,5} = 0,041 \text{ ml}$ ().

Jednocześnie określono napełnienie kolby do kreski – uzyskano po 12 napełnieniach i ważeniach odchylenie standardowe równe $0,055 \text{ ml}$ (). Wartość ta może być przyjęta jako niepewność. Kolejnym źródłem niepewności przy przygotowaniu roztworów wzorcowych jest operator. Według przeprowadzonych pomiarów (przygotowano 5 identycznych roztworów wzorcowych o stężeniu $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$) średnia pomiarów roztworów wzorcowych o stężeniu $2\text{mg}/\text{l}$ wyniosła $1,99\text{mg}/\text{l}$, z odchyleniem standardowym $0,101 \text{ mg}/\text{l}$ (współczynnik zmienności 5,07%. Ostatnim źródłem niepewności, związanym z

przygotowaniem roztworu wzorcowego jest niepewność związana z pipetą automatyczną – według danych producenta jest to wartość 0,153% - 0,293%. W tym konkretnym przykładzie przyjmujemy przygotowanie wzorca o stężeniu 2mg/l, czyli niepewność związana z pipetą była równa 0,277% - dla 0,2 ml niepewność była równa 0,0006ml (). Konieczne jest także uwzględnienie precyzji dla pomiarów objętości. Według deklaracji producenta¹⁰⁶ precyzja wynosiła 0,012% - 0,116%. Dla analizowanej wartości wynosiła ona 0,10%. Niepewność związana z precyzją pipety jest w procesie szacowania budżetu niepewności pomijalnie mała.

Efekty objętościowe sumują się dając

$$u(V_{\text{całk}}) = \frac{0,069}{1} = 0,069 \text{ ml}$$

Całkowita niepewność złożona związana z przygotowaniem roztworów wzorcowych była równa:

$$u(\text{złożone}) = \frac{0,0508}{1} = 0,0508, \text{ czyli całkowita}$$

niepewność związana z przygotowaniem roztworu do krzywej wzorcowej wynosi 5,08%. Niepewność dla każdego roztworu wzorcowego jest nieco inna. Dla stężenia 2 mg/1000 cm³, niepewność wynosi 0,1016 mg/1000 cm³.

W etapie trzecim należy wziąć pod uwagę dwa główne źródła niepewności – odczyt absorbancji podczas kreślenia krzywych wzorcowych oraz zmienności przy badaniu tych samych próbek kilkakrotnie. Konieczne jest także uwzględnienie błędu związanego z oszacowaniem nachylenia krzywej wzorcowej. Nie należy także lekceważyć niepewności związanych ze stabilnością aparatu a biorąc pod uwagę te dwa źródła uzyska się całkowitą niepewność związaną z pomiarem. W etapie trzecim wszystkie wyniki zostały określone na podstawie badań laboratoryjnych, czyli jako niepewność można przyjąć odchylenie standardowe (badane pomiary miały rozkład normalny i wykazano, że dryf instrumentu był statystycznie nieistotny).

Odchylenie standardowe związane z ustalaniem krzywej wzorcowej było równe 0,1001 mg/l - (dla wzorca 2mg/l) – z racji normalnego rozkładu wyników jest to jednocześnie niepewność. W przypadku powtarzania pomiarów tej samej próbki w aparacie uzyskano $s = 0,1007 \text{ mg/l}$ - (dla zawartości ołowiu 2,502 mg/l) – jest to

¹⁰⁶ Certyfikat kontroli jakości dla pipety automatycznej LM1000 o numerze seryjnym 848160606.

niepewność pomiaru związana ze zmiennością aparatu. Niepewność związana z obliczeniem nachylenia krzywej wzorcowej jest równa ok. 1,09%.

Całkowita niepewność złożona na etapie kalibracji jest równa:

$$u(\text{złożone}) = \sqrt{\text{---} + \text{---} + \text{---}} = 0,0658.$$

Oznacza to, że niepewność względna związana z etapem trzecim jest równa 6,58%, czyli dla oznaczonej zawartości ołowiu w próbce na poziomie 2,501 mg/l jest to wartość 2,501 mg/l +/- 0,165 mg/l.

Należy także uwzględnić niepewność związaną z niestabilnością aparatu – można ją określić między innymi poprzez wielokrotne badanie tej samej próbki oraz poprzez określenie zmienności próby ślepej. Została ona określona:

$$u(\text{zmienność aparatu}) = \frac{\text{---}}{\text{---}} = 0,0578$$

Ostatnim uwzględnionym składnikiem niepewności jest zwykle największa zmienność materiału badawczego (związana z przygotowaniem próbki analitycznej). W tym celu określono niepewność związaną z pomiarami kilku różnych próbek przygotowanych w tych samych warunkach.

$$u(\text{zmienność próbki})_{\text{średnia}} = \frac{\text{---}}{\text{---}} = 0,075$$

$$u(\text{zmienność próbki})_{\text{max}} = \frac{\text{---}}{\text{---}} = 0,24$$

$$u(\text{zmienność próbki})_{\text{min}} = \frac{\text{---}}{\text{---}} = 0,02$$

W przypadku zmienności próbki, ze względu na dużą liczbę pomiarów oraz warunków przygotowania próbki wzięto pod uwagę minimalną, średnią (określoną przez medianę) i maksymalną zmienność próbki. Właśnie w zależności od przyjętej wartości niepewności związanej ze zmiennością próbki niepewność całkowita zmienia się w największym stopniu.

W ostatnim etapie, związanym z obliczaniem wyniku w analizowanym produkcie należy wziąć pod uwagę niepewności związane z oznaczeniem w badanej próbce zawartości wody i popiołu (przeliczenie na suchą masę) oraz niepewność związaną z błędnym pomiarem próby ślepej. Niepewność związaną z błędnym pomiarem próby ślepej liczy się identycznie, jak w

punkcie poprzednim, jednak odchylenie standardowe przy pomiarze próby ślepej było równe 0,026 mg/l.

Odchylenie standardowe przy pomiarze zawartości popiołu wynosiło 0,045% (dla średniej zawartości popiołu na poziomie 6,47%), natomiast odchylenie standardowe dla zawartości wody w próbce było równe 0,05% (dla średniej zawartości wody 4,96%).

Całkowita niepewność na etapie czwartym to

$$u = \sqrt{\text{---}} = 0,0564, \quad \text{czyli}$$

szacujemy wynik z niepewnością względną 5,64%

Całkowita niepewność złożona oznaczania to niepewność uwzględniająca wszystkie etapy budżetu niepewności i w zależności od przyjętej niepewności związanej z przygotowaniem próbki jest równa:

- 0,1434 - czyli niepewność dla zawartości ołowiu w badanej herbacie – dla uzyskanej minimalnej zmienności próbki analitycznej, jest równa ponad 14% (a zawartość ołowiu 2,25±0,32 mg Pb /kg s.m.). Jest to wartość najmniejsza niepewności, której nie da się już zmniejszyć dla wykorzystywanego sprzętu (niepewność związana z pomiarami aparaturowymi objawia się w kilku etapach, a jej efekty się kumulują).
- 0,1606, czyli niepewność dla zawartości ołowiu w badanej herbacie jest równa ponad 16% (zawartość ołowiu 2,25±0,36 mg Pb /kg s.m) – dla przeciętnej zmienności próbki. Jest to najbardziej prawdopodobna wartość niepewności.
- 0,2788, czyli niepewność dla zawartości ołowiu w badanej herbacie jest równa prawie 28% (a zawartość ołowiu 2,25±0,63 mg Pb /kg s.m) – dla maksymalnej zmienności próbki.

Na końcu należy obliczyć niepewność rozszerzoną (z współczynnikiem rozszerzenia równym $k=2$).

Niepewność rozszerzona, dla średniej zmienności przy poborze próbki analitycznej, wyniesie $2 \cdot 0,36$ mg Pb /kg s.m., czyli 0,72 mg Pb/kg s.m.

Stężenie ołowiu w badanej próbce wynosi więc 2,25 mg Pb/kg s.m. ±0,72 mg Pb/kg s.m. (przy poziomie ufności 95%).

8. Ocena ekspozycji konsumentów na ołów zawarty w herbacie

Światowa organizacja zdrowia (WHO) zaleca, że średnie tygodniowe spożycie ołowiu nie powinno przekraczać 0,025 mg/kg masy ciała (tzw. PTWI - Provisional Tolerable Weekly Intake - tymczasowe dopuszczalne tygodniowe pobranie danego pierwiastka lub związku toksycznego ze wszystkich źródeł, bez szkody dla zdrowia).¹⁰⁷ W przypadku ołowiu i innych metali ciężkich stosuje się najczęściej właśnie „tymczasowe dopuszczalne tygodniowe pobranie” zamiast stosowanych równie często ADI (acceptable daily intake – dopuszczalne dzienne pobranie) oraz TDI (tolerable daily intake – tolerowane dzienne spożycie) [Herrman, Younes, 1999]. Jest to wskaźnik lepszy ze względu na to, że metale ciężkie kumulują się w organizmie i pozostają w nim przez dłuższy czas. Według różnych szacunków w większości wypadków wartości dopuszczalne nie są przekraczane – w Europie Zachodniej jest to wartość poniżej 0,005mg/kg¹⁰⁸, w Chinach jest to ok. 0,01 mg/kg [Han Shi, Ma, Rua, Zhao, 2006]. Należy zadać sobie pytanie, w jakim stopniu ołów zawarty w herbacie wpływa na pobór przez konsumenta ołowiu w diecie?

Celem oszacowania ekspozycji konsumentów na metale ciężkie w żywności konieczne jest poznanie kilku danych: stężenia szkodliwych substancji w żywności oraz poziomu konsumpcji (w określonym interwale czasowym). Dodatkowo można oszacować faktyczną ilość szkodliwych substancji (metali ciężkich), które zostały w organizmie. Należy przy tym pamiętać, by oszacowanie było możliwie jak najbardziej dokładne, szczególnie, że w niektórych produktach żywnościowych zawartość metali ciężkich jest śladowa, natomiast poprzez spożycie dużych ilości może dojść do dolegliwości zdrowotnych, a w skrajnych przypadkach do zatrucia lub śmierci.

Wpływ na toksyczność metali oraz ich wchłanianie przez organizm ma jeszcze kilka czynników, których w niniejszej pracy nie uwzględniono ze względu na brak odpowiednich danych – wśród czynników autorzy najczęściej podają stosowanie leków, spożywanie alkoholu i innych używek (nikotyna). Oprócz tego bierze się pod uwagę obecność kompleksów metali, ich biodostępność, interakcje z innymi związkami oraz własności chemiczne poszczególnych związków metali ciężkich (sole, tlenki i inne) [Nordberg i inni, 1978] Badania dotyczące wpływu różnych czynników na wchłonie metali ciężkiej do tkanek prowadzone są także na innych organizmach żywych (organizmy morskie) i wpływ na

¹⁰⁷ Podobne zalecenia znajdują się także w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych

¹⁰⁸ FAO/WHO (2000) Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Food Additives Series 44, WHO, Geneva

zawartość metali ciężkich w tkankach badanych organizmu zależy od temperatury, pH, rodzaju szkodliwych związków, twardości wody, interakcji z innymi pierwiastkami i związkami [Wang, 1987].

8.1. Metody oceny ekspozycji konsumenta na ołów pochodzący z diety

Pomiar ekspozycji konsumenta na metale ciężkie pochodzące z żywności jest jednym z elementów analizy ryzyka (a w szczególności oceny ryzyka). Podczas procesu ocenia się możliwość wystąpienia efektu zdrowotnego będącego konsekwencją ekspozycji na zagrożenie. Na początku procesu oceny ryzyka określa się poziom PTWI, który nie wpływa w żaden sposób na zdrowie. W dalszej kolejności należy określić zależność pomiędzy poziomem PTWI, a różnorodnymi schorzeniami oraz efekt znacznego przekroczenia dopuszczalnej dawki. Jednocześnie należy zawsze brać pod uwagę zarówno ocenę jakościową, jak i ilościową zagrożenia.

Różni autorzy (Żukowska, Biziuk, Lee, Han) podają dwa podstawowe rodzaje ilościowej oceny ekspozycji konsumentów na ołów pochodzący z diety:

- Ocena bezpośrednia, która jest dzielona na dwa osobne rodzaje oceny zagrożenia:
 - Zdublikowanej diety (duplicate diet) – pomiar w punkcie kontaktu z zagrożeniem (point-of contact measurement),
 - Rekonstrukcji (wykorzystanie biomarkerów) [Żukowska, Biziuk, 2008].
- Ocena pośrednia (w tym ocena scenariuszy)

Obydwa rodzaje są rekomendowane przez WHO do oceny ryzyka, przy czym każda z nich ma swoje wady i zalety – w zależności od tego, czy potrzebna jest informacja szybka, czy bardzo dokładna, czy dostępne są duże środki finansowe, czy badanie powinno być wykonane jak najmniejszym kosztem.

Zdaniem Żukowskiej i Biziuka zdublikowana dieta dostarcza najbardziej dokładnej informacji na temat otrzymanej dawki metali ciężkich. Polega ona na dokładnej analizie żywności i używek spożywanych przez określoną populację, a także na sposobach przygotowania posiłków. Wielu autorów zwraca uwagę na fakt, że różne sposoby przygotowania posiłków wpływają na różną zawartość metali i innych związków (może to być sposób gotowania [Ersoy, Yanar, Kucukgulmez, Celik, 2006], sposób parzenia kawy, mycie, oczyszczanie, temperatura pieczenia oraz wiele innych czynności związanych z przygotowaniem posiłków

[Kroyer, 1995, Perell i inni, 2008]. Jednocześnie jest to metoda obarczona wieloma trudnościami (znalezienie konsumentów chętnych do podania swoich pełnych nawyków żywieniowych, koszt badań). Dodatkowo poszczególne badane osoby różnią się między sobą, a odmienności w ich zachowaniu i nawykach mogą prowadzić do coraz większych błędów oszacowania [Żukowska, Biziuk, 2008]. Wykorzystanie biomarkerów jest rzadkie (ze względu na koszt częściej stosuje się inne metody oceny).

Metoda pośrednia polega na analizie pojedynczych produktów spożywczych, które wchodzi w skład diety¹⁰⁹. Podczas oceny bierze się pod uwagę produkty najczęściej spożywane w badanej populacji, przygotowane zgodnie z typową procedurą i przechowywane oraz podawane w typowych warunkach. Na podstawie zebranych danych ocenia się ekspozycję konsumentów na metale ciężkie. Oszacowanie jest możliwe nawet bez obciążania konsumentów. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość zaobserwowania trendów w obszarze zanieczyszczeń żywności, co pozwala na podjęcie odpowiednich działań. Nie jest to jednak metoda bez wad – spożycie metali ciężkich może być też na podstawie nich przeszacowane lub niedoszacowane. Dane podawane są więc w dużym przybliżeniu i są obarczone dużym błędem. Dodatkowym problemem jest brak danych na temat aktualnych poziomów zagrożenia – szacunki dokonywane tą metodą otrzymywane są z opóźnieniem.

Bardzo cennym źródłem danych jest analiza budżetów gospodarstw domowych. Badanie budżetów gospodarstw domowych to podstawowe źródło informacji o spożyciu ilościowym, przychodach i rozchodach ludności oraz o innych aspektach warunków bytowych określonych grup społeczno-ekonomicznych.

Badanie budżetów gospodarstw domowych dostarcza szczegółowych informacji o wielu elementach.¹¹⁰ Szczególną uwagę poświęca się w nim zagadnieniom: poziomu i źródła osiąganych dochodów, poziomu i struktury realizowanych wydatków, ale także poziomowi spożycia podstawowych artykułów żywnościowych i wyposażeniu gospodarstwa domowego w dobra trwałe użytku.

Zawarte w badaniach budżetów gospodarstw domowych informacje dotyczące spożycia jest w chwili obecnej najlepszym źródłem odnośnie spożycia produktów spożywczych w Polsce. Badania prowadzone są co miesiąc w innym gospodarstwie domowym (rotacja miesięczna),

¹⁰⁹ Najpopularniejszym podejściem jest TDS – Total Diet Study (pełna analiza diety) znana także jako MBS (market basket study – analiza koszyka)

¹¹⁰ „Instrukcja organizacyjno – metodologiczna do badania budżetów gospodarstw domowych na lata 2001 – 2004” GUS, s.1-3

natomiast w latach wcześniejszych była to rotacja kwartalna (lata 1982 – 1992) oraz brak rotacji (badanie stałe trwające rok i dłużej). Dzięki prowadzeniu analiz przez stosunkowo długi okres czasu możliwe jest określenie nawyków żywieniowych oraz stworzenie spożywanego przez gospodarstwa koszyka dóbr.

Wszystkie metody obarczone są wadami – w przypadku badania indywidualnych jednostek jest to często złe oszacowanie wielkości porcji, luki w pamięci (w przypadku odtwarzania posiłków z pamięci), pomijanie żywności i używek wstydlivych lub społecznie nieakceptowanych. Oprócz tego brakuje często informacji na temat sposobu przyrządzania potraw. Badanie budżetów gospodarstw domowych również obciążone jest więc szeregiem wad – znacznie zaniżone są w nim spożycie alkoholu, papierosów oraz narkotyków. Zapomina się także o przekąskach (chipsy, batoniki, słodkie napoje), a część produktów (żywność kupowana i spożywana w barach i restauracjach nie jest głębiej analizowana, w związku z czym nie wiadomo, jaki był skład posiłków spożywanych poza domem.

8.2. Ocena ekspozycji konsumenta na ołów pochodzący z herbat

Literatura podaje różne sposoby oznaczania ołowiu w diecie – najczęściej stosuje się dietę zduplikowaną i analizę koszyka (oraz analizę pojedynczych produktów spożywczych). Jako metodę oznaczania wymienia się ICP-MS, FAAS i GFAAS [Żukowska, Biziuk, 2008]. W poniższym przykładzie zostanie zaprezentowane oszacowanie ekspozycji na ołów pochodzący z herbat. Dokonując oceny ekspozycji konsumenta należało wziąć pod uwagę dwa elementy:

- ilość herbaty spożywanej przez konsumentów
- ilość ołowiu przechodzącego z liści do naparu

Badanie budżetów gospodarstw domowych jest podstawowym źródłem dla oszacowania w Polsce ekspozycji konsumentów na metale ciężkie zawarte w herbatach (mimo wymienionych wcześniej wad). Drugim źródłem są dane dotyczące sprzedaży herbat, jednak nie uwzględnia się przy tym herbat kupionych, ale nie skonsumowanych (wyrzuconych, zepsutych, wywiezionych z kraju).

Analizując ekspozycję konsumenta na ołów zawarty w herbacie należy określić ilość herbaty spożywaną przez konsumentów, średnią zawartość ołowiu w herbatach, ilość ołowiu przechodzącą do naparu oraz odsetek metali ciężkich absorbowanych przez organizm z napojów i z żywności. W celu oszacowania potrzebne są pewne założenia – herbatę spożywa

nie każdy konsument – według różnych badań w Wielkiej Brytanii herbatę pije między 80 – 90% osób dorosłych¹¹¹. W badaniach chińskich, koreańskich i japońskich przyjmuje się, że herbatę regularnie pije co druga osoba (pozostałe nie piją jej wcale lub piją tylko okazjonalnie, wybierając zamiast tego kawę) [Lee i inni, 2006]. Dla celów opracowania można przyjąć, że regularnie herbatę w Polsce pije ok. 60% osób.

Według danych statystycznych największe spożycie herbaty na osobę jest w krajach takich jak Turcja, Irlandia, Wielka Brytania, Egipt, Iran Maroko¹¹², w Polsce jest to ok. 1-2 kg/osobę na rok.^{113 114} Bardziej wiarygodną wartością jest jednak wartość nieco niższa – obliczona na podstawie badań budżetów gospodarstw domowych – średnie miesięczne spożycie herbaty na osobę to w zależności od grupy ekonomiczno – społecznej oraz roku badania od 60 – 120 gramów herbaty na miesiąc, co daje od 0,7 – 1,5kg/osobę rocznie. W roku 2006 średnie spożycie herbaty wynosiło 80 gramów/osobę/miesiąc – najwięcej wśród emerytów i rencistów oraz pracujących na własny rachunek (100 gramów). Najmniej herbaty spożywały rodziny pracowników na stanowiskach robotniczych – tylko 60 gramów. W roku 2007 wartość średnia wzrosła do 110 gramów/osobę/miesiąc - w rodzinach pracowników na stanowiskach robotniczych było to 100 gramów, a w pozostałych grupach społeczno-ekonomicznych było to od 110 – 120 gramów¹¹⁵.

W przypadku największego na świecie producenta herbaty – Chin (1,26 mln ton w roku 2008¹¹⁶) są to wartości od 0,4 – 0,6 kg/rok [Lee i inni, 2006]. Zakładając, że nie każdy konsument spożywa herbatę (np. dzieci), część osób preferuje kawę i inne napoje, to można przyjąć, że w Chinach spożycie herbaty waha się między 1,5 – 2 kg (2 – 3 worków herbaty dziennie – należy przy tym pamiętać, że większość konsumentów w krajach biedniejszych (i nie tylko) pije herbatę „luźną” – czyli liściastą lub granulowaną. W Polsce spożycie herbaty na jedną osobę jest ponad dwukrotnie wyższe niż w Chinach (ok. 1,2 – 1,5 kg), więc przy założeniu, że regularnie herbatę spożywa 60% populacji to średnie spożycie herbaty wynosi od 2 – 2,5kg (zarówno w woreczkach, jaki i jako herbata liściasta i granulowana) – założenie takie zostało przyjęte między innymi przez Lee [Lee i inni, 2006]. Kwestię oceny komplikuje fakt pojawienia się napojów herbacianych typu „ice tea” w puszkach i butleczkach (Lipton,

¹¹¹ Internaional Tea Committee (2003) Annual Bulletin of Statistics

¹¹² Internaional Tea Committee (2003) Annual Bulletin of Statistics

¹¹³ GUS (2009) *Rocznik Statystyczny 2008*, Warszawa, GUS

¹¹⁴ GUS (2008) *Budżety gospodarstw domowych w roku 2007*, Warszawa, GUS

¹¹⁵ GUS (2007) *Budżety gospodarstw domowych w roku 2006*, Warszawa, GUS, GUS (2008) *Budżety gospodarstw domowych w roku 2007*, Warszawa, GUS

¹¹⁶ <http://faostat.fao.org>

Nestea i inne). Zdaniem AC Nielsen rynek napojów ice tea w Polsce szacowany jest na 102 075 658,7 litrów (dane z przełomu lat 2007 – 2008)¹¹⁷. Ta kategoria charakteryzuje się największą dynamiką na przestrzeni ostatnich lat. Jest to więc około 2,5 litra napoju na osobę rocznie. Zakładając, że polski konsument wypija średnio około 2 filiżanek herbaty dziennie (400 – 450 ml)¹¹⁸ – to udział napojów ice tea w herbacie ogółem jest znikomy i nie przekracza 2%. Ciężko jest oszacować ekspozycje konsumenta na ołów zawarty w herbacie w sposób precyzyjny, skoro już na etapie oceny wielkości sprzedaży herbaty dane są różnie w zależności od różnych źródeł. Według raportów największej firmy zajmującej się badaniami rynkowymi - AC Nielsen¹¹⁹ w Polsce w roku 2004 sprzedano w placówkach detalicznych nieco ponad 20 mln kg herbaty. Porównując te dane z danymi GUS, gdzie gospodarstwa domowe przyznają się do kupna około 1 kg herbaty rocznie na osobę możemy zauważyć różnice. W jednym i drugim przypadku nie uwzględnia się zakupów herbaty w placówkach gastronomicznych, jednak nawet zakupy przez konsumentów w sprzedaży hurtowej nie są w stanie wyjaśnić blisko dwukrotnej różnicy w ocenie rynku herbaty w Polsce. Jedno pozostaje pewne – herbata jest drugim (po wodzie) najchętniej spożywanym w Polsce napojem – przyjmuje się, że rynek kawy jest ilościowo blisko 4 razy większy, ale jednocześnie do zaparzenia filiżanki herbaty wystarczy od 1,5 – 2 gramów suszu. Do podobnej ilości kawy potrzebujemy ok. 10 gramów ziaren [Ochmańska, 2007].

Kolejną trudnością są różnice w szacunkach różnych autorów na temat ilości metali ciężkich przechodzących z liści do naparu (i to w zależności od czasu zaparzania). Można oszacować w bardzo dużym przybliżeniu przedział, w jakim zawiera się ilość ołowiu w naparze (z pominięciem zawartości ołowiu w wodzie). Natesan podaje, że ok. 43% ołowiu zawartego w liściach przechodzi do naparu – ołów jest przy tym pierwiastkiem, którego w porównaniu z innymi przechodzi bardzo dużo [Natesan, Ranganathan, 1990]. Lepiej rozpuszczalne są jedynie potas i nikiel. W badaniach tych stwierdzono także, że około 68% metali, które rozpuściły się w ciągu 5 minut przeszły do naparu już w ciągu pierwszej minuty.

Według badań chińskich [Han, Shi, Ma, Ruan, Zhao, 2006] do roztworu przechodziło ok. 17% ołowiu zawartego w liściach. Inni autorzy podają jeszcze inne wartości – badania prowadzone w Indiach wykazały, że część z próbek herbaty przekraczała dopuszczalny przez WHO poziom ołowiu dla wody pitnej (0,05mg/litr) [Karak, Bhagat, 2010], a prowadzone

¹¹⁷ www.przemysl-spozywczy.pl

¹¹⁸ <http://wszystkoohandlu.pl/>

¹¹⁹ <http://www.poradnikhandlowca.com.pl/>

przed laty badania w USA ukazały, że do naparu przechodzi od 5 – 80% ołowiu [Michie, 1977].

Dokonano szanowania ekspozycji w Polsce na ołów pochodzący z herbat, uwzględniając różne poziomy spożycia oraz różne poziomy wchłaniania ołowiu przez organizm. Poziomy wchłaniania ołowiu przez organizm przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 5 Różne poziomy wchłaniania ołowiu przez organizm według różnych autorów

Autor	% ołowiu wchłanianego przez organizm poprzez posiłki
Natesan ¹²⁰	43%
Han, Shi, Ma, Ruan, Zhao ¹²¹	17%
Michie, Dixon – wartość maksymalna ¹²²	80%
Michie, Dixon – wartość średnia ¹²³	40%
Michie, Dixon – wartość minimalna ¹²⁴	5%

Źródło: Opracowanie własne

Przedstawiono różne poziomy ekspozycji konsumenta na ołów zawarty w herbacie w zależności od przyjętych ilości ołowiu przechodzących do naparu oraz od przyjętego poziomu ołowiu w herbacie (na podstawie badań własnych oraz badań prowadzonych w innych krajach). W tabeli 6 przyjęto, że średnie spożycie herbaty wynosi w Polsce 1,2kg rocznie, a herbatę spożywa regularnie 80% społeczeństwa (czyli faktyczne spożycie wśród osób spożywających herbatę jest na poziomie 1,5 kg). Dla uproszczenia przyjęto, że wypijana ilość rozkłada się równomiernie w ciągu całego roku, czyli w każdym tygodniu roku spożycie jest identyczne. W każdej tabeli uwzględniono dane z badań herbat chińskich [Han, Shi, Ma, Ruan, Zhao, 2006, Jin, He, Zhang, Zhou, Shid, Zheng, 2005, Ferrara, Montesanoa, SEnatore,

¹²⁰ Natesan S., Ranganathan V. (1990) Content of various elements in different parts of the tea plant and in infusion of black tea from southern India. *Journal of Science for Food and Agriculture* 51. p. 125-139

¹²¹ Han W-Y., Shi Y-Z. Ma L-F, Ruan J-Y, Zhao F-J. (2006), Scale and causes of lead contamination in Chinese tea, *Environmental Pollution*, 139, p.125- 132

¹²² Michie, N.D., Dixon, E.J., 1977. Distribution of lead and other metals in tea leaves, dust and liquors. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 28, 215-224

¹²³ Ibidem

¹²⁴ Ibidem

2001, Marcos i inni, 2001 i inni], indyjskich[Natesan, Ranganathan, 1990] , tureckich[Karak, Bhagat, 2010, Tokalioglu, Kartal,. 2004], japońskich[Tsushida, Takeo, 1977], herbat afrykańskich[Moreda-Piñeiro , Fisher, Hill, 2003, Marcos, Fisher, Rea i Hill, 1998] i cejlońskich[Dmowski, Śmiechowska, Stasiuk, 2008]oraz zbadanych w pracy herbat : **chińskiej liściastej, chińskiej granulowanej oraz indyjskiej.**

W kolejnych wierszach znajdują się kolejne oznaczane herbaty (maksymalny i minimalny oznaczany poziom). W pozostałych kolumnach znajduje się oszacowanie ekspozycji na ołów pochodzący z herbaty (w ug/kg masy ciała oraz w nawiasie podano procentowy udział ekspozycji w dopuszczalnym PTWI (0,025 mg ołowiu na kg masy ciała tygodniowo)). Założono średnią masę ciała każdego konsumenta herbaty jako 70 kg (średnia masa kobiety jest przyjmowana jako ok. 65 kg, średnia masa mężczyzny to ok. 78kg). W pierwszej kolumnie z wynikami podano oszacowanie ilości pobranego ołowiu przy założeniu, że organizm ludzki absorbuje 43% spożytego ołowiu (wg. Natesana), w drugiej kolumnie uwzględniono badania chińskie, które wykazały, że zaledwie 17% ołowiu przechodzi z żywności do organizmu. W trzech ostatnich kolumnach zostały przedstawione dane na podstawie oszacowania Michie i Dixona, według których organizm ludzki wchłania od 5 – 80% ołowiu z żywności – średnio 40% (różnice wynikają z rodzaju pokarmu, rodzaju diety, predyspozycji osobniczych i innych)

Tabela 6 Oszacowanie wchłonięcia do organizmu ołowiu pochodzącego z herbaty (w ug/kg masy ciała oraz procentowy udział tej ekspozycji w dopuszczalnym PTWI) – przy spożyciu 1,2 kg herbaty rocznie

Rodzaj herbaty	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. Natesana	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań chińskich (Han, Shi, Ma, Ruan, Zhao)	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań amerykańskich (Michie, Dixon) – wartość minimalna	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań amerykańskich (Michie, Dixon) – wartość średnia	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań amerykańskich (Michie, Dixon) – wartość maksymalna
Herbata chińska (wg Han) – wartość minimalna	0,053(0,21%)	0,021(0,08%)	0,006(0,02%)	0,049(0,2%)	0,099(0,4%)
Herbata chińska (wg Han) – wartość maksymalna	0,337(1,35%)	0,133(0,53%)	0,039(0,16%)	0,313(1,25%)	0,626(2,51%)
Herbata chińska (wg Han) – wartość maksymalna stwierdzona	17,365(69,46%)	6,865(27,46%)	2,019(8,08%)	16,154(64,62%)	32,308(129,23%)
Herbata chińska (wg Jin) – wartość minimalna	0,106(0,43%)	0,042(0,17%)	0,012(0,05%)	0,099(0,4%)	0,198(0,79%)

Herbata chińska (wg Jin) – wartość maksymalna	0,797(3,19%)	0,315(1,26%)	0,093(0,37%)	0,742(2,97%)	1,484(5,93%)
Herbata chińska (wg Ferrara) – wartość minimalna	0,018(0,07%)	0,007(0,03%)	0,002(0,01%)	0,016(0,07%)	0,033(0,13%)
Herbata chińska (wg Ferrara) – wartość maksymalna	10,632(42,53%)	4,203(16,81%)	1,236(4,95%)	9,89(39,56%)	19,78(79,12%)
Herbata mieszana (wg Ferrara) – wartość maksymalna	42,527(170,11%)	16,813(67,25%)	4,945(19,78%)	39,56(158,24%)	79,121(316,48%)
Herbata chińska (wg Marcos) – wartość maksymalna	0,223(0,89%)	0,088(0,35%)	0,026(0,1%)	0,208(0,83%)	0,415(1,66%)
Herbata indyjska czarna (wg Natesan) – wartość minimalna	1,063(4,25%)	0,42(1,68%)	0,124(0,49%)	0,989(3,96%)	1,978(7,91%)
Herbata indyjska czarna (wg Natesan) – wartość maksymalna	1,347(5,39%)	0,532(2,13%)	0,157(0,63%)	1,253(5,01%)	2,505(10,02%)
Herbata indyjska ogółem (wg Natesan) – wartość minimalna	0,549(2,2%)	0,217(0,87%)	0,064(0,26%)	0,511(2,04%)	1,022(4,09%)
Herbata indyjska ogółem (wg Natesan) – wartość maksymalna	2,481(9,92%)	0,981(3,92%)	0,288(1,15%)	2,308(9,23%)	4,615(18,46%)
Herbata turecka (wg Tokalioglu) – wartość maksymalna	1,014(4,05%)	0,401(1,6%)	0,118(0,47%)	0,943(3,77%)	1,886(7,54%)
Herbata japońska (wg Tsushida) – wartość minimalna	0,019(0,08%)	0,008(0,03%)	0,002(0,01%)	0,018(0,07%)	0,036(0,15%)
Herbata japońska (wg Tsushida) – wartość maksymalna	0,342(1,37%)	0,135(0,54%)	0,04(0,16%)	0,318(1,27%)	0,636(2,55%)
Herbaty afrykańskie (wg Moreda-Piñeiro) – wartość maksymalna	0,198(0,79%)	0,078(0,31%)	0,023(0,09%)	0,185(0,74%)	0,369(1,48%)
Herbaty afrykańskie (wg Moreda-Piñeiro) – wartość minimalna	0,032(0,13%)	0,013(0,05%)	0,004(0,01%)	0,03(0,12%)	0,059(0,24%)
Herbaty afrykańskie (wg Marcos) – wartość minimalna	0,032(0,13%)	0,013(0,05%)	0,004(0,01%)	0,03(0,12%)	0,059(0,24%)
Herbaty afrykańskie (wg Marcos) - wartość maksymalna	0,386(1,55%)	0,153(0,61%)	0,045(0,18%)	0,359(1,44%)	0,719(2,87%)
Herbaty chińskie liściaste– oznaczenia własne-	0,443(1,77%)	0,175(0,7%)	0,052(0,21%)	0,412(1,65%)	0,824(3,3%)
Herbaty chińskie granulowane– oznaczenia własne-	0,62(2,48%)	0,245(0,98%)	0,072(0,29%)	0,577(2,31%)	1,154(4,62%)
Herbaty indyjskie liściaste– oznaczenia własne	0,354(1,42%)	0,14(0,56%)	0,041(0,16%)	0,33(1,32%)	0,659(2,64%)
Herbaty chińskie (wg Śmiechowska) - - wartość minimalna	0,408(1,63%)	0,161(0,64%)	0,047(0,19%)	0,379(1,52%)	0,758(3,03%)

Herbaty chińskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	1,595(6,38%)	0,63(2,52%)	0,185(0,74%)	1,484(5,93%)	2,967(11,87%)
Herbaty indyjskie (wg Śmiechowska) – wartość minimalna	0,177(0,71%)	0,07(0,28%)	0,021(0,08%)	0,165(0,66%)	0,33(1,32%)
Herbaty indyjskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	0,762(3,05%)	0,301(1,2%)	0,089(0,35%)	0,709(2,84%)	1,418(5,67%)
Herbaty afrykańskie (wg Śmiechowska) – wartość minimalna	0,248(0,99%)	0,098(0,39%)	0,029(0,12%)	0,231(0,92%)	0,462(1,85%)
Herbaty afrykańskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	0,39(1,56%)	0,154(0,62%)	0,045(0,18%)	0,363(1,45%)	0,725(2,9%)
Herbaty cejlońskie (wg Śmiechowska) – wartość minimalna	0,089(0,35%)	0,035(0,14%)	0,01(0,04%)	0,082(0,33%)	0,165(0,66%)
Herbaty cejlońskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	0,886(3,54%)	0,35(1,4%)	0,103(0,41%)	0,824(3,3%)	1,648(6,59%)
MEDIANA ¹²⁵	0,39(1,56%)	0,154(0,62%)	0,045(0,18%)	0,363(1,45%)	0,725(2,9%)

Źródło: Opracowanie własne

Zakładając, że roczne spożycie herbaty w Polsce wynosi średnio 1,2 kg na osobę i herbatę spożywa regularnie 80% mieszkańców to średnia ekspozycja na ołów zawarty w herbacie stanowi (zależnie od przyjętej ilości ołowiu, który przechodzi do naparu) od 0,2% do blisko 3%. W przypadku powyższych badań nie liczonej średniej arytmetycznej, która jako miara nie sprawdza się w przypadku występowania wartości odstających (taką wartością są wyniki dotyczące oznaczeń ołowiu w herbacie przeprowadzone przez Han – maksymalna stwierdzona zawartość ołowiu w herbacie była równa 98mg/kg s.m.). Najczęściej cytowanymi badaniami dotyczącymi wchłaniania ołowiu z żywności przez organizm są badania Han (w przypadku herbat) oraz badania Natesana. Można więc przyjąć, że przy założonym spożyciu herbaty wartość ołowiu, który dostał się do organizmu nie przekracza 1% PTWI. W badanych herbatach zawartość ołowiu wynosiła 2 – 3,5 mg /kg s.m., co przełożyło się na pobranie przez organizm przeciętnego konsumenta herbaty w ciągu tygodnia od blisko 8ug ołowiu (0,14ug/kg masy ciała) do ponad 80 ug (1,15ug /kg masy ciała). Nie można tych danych uśrednić, natomiast można przyjąć, że najpopularniejszym gatunkiem herbaty według badań rynkowych są herbaty granulowane oraz w torebkach (mające zawartość ołowiu wyższą niż ich liściaste odpowiedniki). Najpopularniejszymi krajami pochodzenia herbat na polskim rynku są Indie, Sri Lanka, Chiny oraz kraje afrykańskie (herbata afrykańskie według różnych badań mają najmniejszą zawartość ołowiu) . W związku z tym można przyjąć, że przeciętnie

¹²⁵ Ze względu na dużą zmienność danych wykorzystano nie średnią, a medianę

herbata zawiera od 2 – 3 mg ołowiu w kg suchej masy, a średnie wchłanianie ołowiu nie przekracza 1% PTWI.

W tabeli 7 zawarte są podobne dane, jak w tabeli 6¹²⁶

Tabela 7 Oszacowanie wchłonięcia do organizmu ołowiu pochodzącego z herbaty (w ug/kg masy ciała oraz procentowy udział tej ekspozycji w dopuszczalnym PTWI) – przy spożyciu 1,5 kg herbaty rocznie

Rodzaj herbaty	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. Natesana	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań chińskich (Han, Shi, Ma, Ruan, Zhao)	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań amerykańskich (Michie, Dixon) – wartość minimalna	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań amerykańskich (Michie, Dixon) – wartość średnia	Odsetek ołowiu przechodzący do naparu wg. badań amerykańskich (Michie, Dixon) – wartość maksymalna
Herbata chińska (wg Han) – wartość minimalna	0,106(0,43%)	0,042(0,17%)	0,012(0,05%)	0,099(0,4%)	0,198(0,79%)
Herbata chińska (wg Han) – wartość maksymalna	0,673(2,69%)	0,266(1,06%)	0,078(0,31%)	0,626(2,51%)	1,253(5,01%)
Herbata chińska (wg Han) – wartość maksymalna stwierdzona	34,731(138,92%)	13,731(54,92%)	4,038(16,15%)	32,308(129,23%)	64,615(258,46%)
Herbata chińska (wg Jin) – wartość minimalna	0,213(0,85%)	0,084(0,34%)	0,025(0,1%)	0,198(0,79%)	0,396(1,58%)
Herbata chińska (wg Jin) – wartość maksymalna	1,595(6,38%)	0,63(2,52%)	0,185(0,74%)	1,484(5,93%)	2,967(11,87%)
Herbata chińska (wg Ferrara) – wartość minimalna	0,035(0,14%)	0,014(0,06%)	0,004(0,02%)	0,033(0,13%)	0,066(0,26%)
Herbata chińska (wg Ferrara) – wartość maksymalna	21,264(85,05%)	8,407(33,63%)	2,473(9,89%)	19,78(79,12%)	39,56(158,24%)
Herbata mieszana (wg Ferrara) – wartość maksymalna	85,055(340,22%)	33,626(134,51%)	9,89(39,56%)	79,121(316,48%)	158,242(632,97%) ¹²⁷
Herbata chińska (wg Marcos) – wartość maksymalna	0,447(1,79%)	0,177(0,71%)	0,052(0,21%)	0,415(1,66%)	0,831(3,32%)
Herbata indyjska czarna (wg Natesan) – wartość minimalna	2,126(8,51%)	0,841(3,36%)	0,247(0,99%)	1,978(7,91%)	3,956(15,82%)
Herbata indyjska czarna (wg Natesan) – wartość maksymalna	2,693(10,77%)	1,065(4,26%)	0,313(1,25%)	2,505(10,02%)	5,011(20,04%)
Herbata indyjska ogółem (wg Natesan) – wartość minimalna	1,099(4,39%)	0,434(1,74%)	0,128(0,51%)	1,022(4,09%)	2,044(8,18%)
Herbata indyjska ogółem (wg Natesan) – wartość maksymalna	4,962(19,85%)	1,962(7,85%)	0,577(2,31%)	4,615(18,46%)	9,231(36,92%)

¹²⁶ Przyjęto założenie, że przeciętnie w Polsce spożywa się 1,5kg herbaty, a herbatę pije regularnie 50% konsumentów, czyli faktyczne spożycie wśród smakoszy herbaty wynosi ok. 3 kg herbaty rocznie. Przeważającą masę konsumenta przyjęto jako 70 kg.

¹²⁷ Jest to maksymalna wartość stwierdzona w literaturze

Herbata turecka (wg Tokalioglu) – wartość maksymalna	2,027(8,11%)	0,801(3,21%)	0,236(0,94%)	1,886(7,54%)	3,771(15,09%)
Herbata japońska (wg Tsushida) – wartość minimalna	0,039(0,16%)	0,015(0,06%)	0,005(0,02%)	0,036(0,15%)	0,073(0,29%)
Herbata japońska (wg Tsushida) – wartość maksymalna	0,684(2,74%)	0,27(1,08%)	0,08(0,32%)	0,636(2,55%)	1,273(5,09%)
Herbaty afrykańskie (wg Moreda-Piñeiro) – wartość maksymalna	0,397(1,59%)	0,157(0,63%)	0,046(0,18%)	0,369(1,48%)	0,738(2,95%)
Herbaty afrykańskie (wg Moreda-Piñeiro) – wartość minimalna	0,064(0,26%)	0,025(0,1%)	0,007(0,03%)	0,059(0,24%)	0,119(0,47%)
Herbaty afrykańskie (wg Marcos) – wartość minimalna	0,064(0,26%)	0,025(0,1%)	0,007(0,03%)	0,059(0,24%)	0,119(0,47%)
Herbaty afrykańskie (wg Marcos) - wartość maksymalna	0,773(3,09%)	0,305(1,22%)	0,09(0,36%)	0,719(2,87%)	1,437(5,75%)
Herbaty chińskie liściaste – oznaczenia własne-	0,886(3,54%)	0,35(1,4%)	0,103(0,41%)	0,824(3,3%)	1,648(6,59%)
Herbaty chińskie granulowane – oznaczenia własne-	1,24(4,96%)	0,49(1,96%)	0,144(0,58%)	1,154(4,62%)	2,308(9,23%)
Herbaty indyjskie liściaste – oznaczenia własne	0,709(2,84%)	0,28(1,12%)	0,082(0,33%)	0,659(2,64%)	1,319(5,27%)
Herbaty chińskie (wg Śmiechowska) – – wartość minimalna	0,815(3,26%)	0,322(1,29%)	0,095(0,38%)	0,758(3,03%)	1,516(6,07%)
Herbaty chińskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	3,19(12,76%)	1,261(5,04%)	0,371(1,48%)	2,967(11,87%)	5,934(23,74%)
Herbaty indyjskie (wg Śmiechowska) – wartość minimalna	0,354(1,42%)	0,14(0,56%)	0,041(0,16%)	0,33(1,32%)	0,659(2,64%)
Herbaty indyjskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	1,524(6,1%)	0,602(2,41%)	0,177(0,71%)	1,418(5,67%)	2,835(11,34%)
Herbaty afrykańskie (wg Śmiechowska) – wartość minimalna	0,496(1,98%)	0,196(0,78%)	0,058(0,23%)	0,462(1,85%)	0,923(3,69%)
Herbaty afrykańskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	0,78(3,12%)	0,308(1,23%)	0,091(0,36%)	0,725(2,9%)	1,451(5,8%)
Herbaty cejlońskie (wg Śmiechowska) – wartość minimalna	0,177(0,71%)	0,07(0,28%)	0,021(0,08%)	0,165(0,66%)	0,33(1,32%)
Herbaty cejlońskie (wg Śmiechowska) – wartość maksymalna	1,772(7,09%)	0,701(2,8%)	0,206(0,82%)	1,648(6,59%)	3,297(13,19%)
MEDIANA ¹²⁸	0,78(3,12%)	0,308(1,23%)	0,091(0,36%)	0,725(2,9%)	1,451(5,8%)

Źródło: Opracowanie własne

Zakładając, że roczne spożycie herbaty w Polsce wynosi średnio 1,5 kg na osobę i herbatę spożywa regularnie 50% mieszkańców to średnia ekspozycja na ołów zawarty w herbacie

¹²⁸ Jako miarę oceny przeciętnego poziomu wybrano medianę, co pozwoliło wyeliminować wpływ wartości skrajnych.

wynosi (zależnie od przyjętej ilości ołowiu, który przechodzi do naparu) od 0,4% do blisko 6% PTWI. Dane można porównać z danymi literaturowymi dotyczącymi zawartości ołowiu w naparach herbacianych. Według różnych źródeł jest to od 0,004-0,030mg/l [Nookabkaew, Rangkadilok, Satayavivad, 2006], poprzez podawane przez Natesan [Natesan, Ranganathan, 1990] i najczęściej cytowane w literaturze 0,038 mg/l, aż po ok. 6mg/l podawane przez Shokrzadeh (jest to wartość występująca tylko w jednych badaniach – irańskich – i nie znajdująca potwierdzenia w żadnej innej publikacji) [Shokrzadeh, Saberyan, Saravi, 2008] Przyjmując, że przeciętny konsument wypija ok. 6 litrów herbaty tygodniowo to w przypadku, gdy w naparze jest 0,004 mg/l do jego organizmu dostaje się 0,024 mg ołowiu, co przy przeciętnej masie 70 kg daje wartość 0,3ug Pb/kg masy ciała, czyli ok. 1% PTWI. Według obliczeń Natesana jest to ok. 3ug Pb/kg masy ciała, czyli ok. 10% PTWI. Biorąc pod uwagę dane irańskie pijąc 6 litrów herbaty tygodniowo (ok. 3 – 4 szklanki dziennie) dostarcza się do organizmu 36 mg ołowiu, co powoduje przekroczenie PTWI dwudziestokrotnie.

Można przypuszczać, że ze względu na bardzo małe spożycie herbaty w większości krajów oszacowana wartość ekspozycji na ołów jest bardzo mała, jednak sam zaproponowany mechanizm szacowania poboru metalu ciężkiego można zastosować także dla innych produktów spożywczych.

Analiza ekspozycji konsumenta na ołów zawarty w herbatach oraz ocena ilości ołowiu, który jest wchłaniany przez ludzki organizm ukazała szereg trudności, z którymi należy się zmierzyć – proces szacowania obarczony jest wieloma niewiadomymi – poczynając od różnego poziomu wchłaniania ołowiu z żywności podawanego przez różnych autorów (różniącego się od siebie kilkakrotnie) poprzez bardzo różne, podawane przez literaturę oraz określone w badaniach zawartości ołowiu w badanym materiale roślinnym. Według badań literaturowych zawartość ołowiu w herbacie sięgała 100mg w kilogramie suchej masy. Większość badanych próbek miała zawartość ołowiu na poziomie ok. 1 – 4 mg w kg s.m.. Podobną zawartość ołowiu stwierdzono w badanych w laboratorium próbkach herbaty będącej przedmiotem pracy. Ze względu na niewielką ilość wypijanej herbaty jej udział w ogólnej ekspozycji na ołów i wchłanianiu ołowiu przez organizm jest niewielki, jednak nie można go pomijać, a zaprezentowaną metodologię obliczania ekspozycji można stosować także do innych produktów spożywczych oraz do pozostałych metali ciężkich (kadmu, rtęci, arsenu i innych).

Wnioski

Funkcjonujące systemy zapewniania bezpieczeństwa żywności muszą opierać się na wiarygodnych wynikach badań – tylko dzięki nim działanie systemów można uznać za skuteczne. Niespełnienie wymogu wiarygodności może prowadzić do błędnych decyzji – zarówno błędów pierwszego, jak i drugiego rodzaju (wycofanie z rynku partii spełniającej wymagania oraz nie wycofanie partii nie spełniającej wymagań). Wśród najczęściej pojawiających się zagrożeń żywności są zagrożenia mikrobiologiczne oraz zagrożenia związane z metalami ciężkimi – blisko 300 alertów oraz około 1000 zgłoszeń w ciągu ostatnich 4 lat dotyczy metali ciężkich.¹²⁹ Są to zagrożenia niebezpieczne nie tylko ze względu na to, że metale ciężkie kumulują się w organizmie, ale także dlatego, że ekspozycja na metale ciężkie może prowadzić do wielu poważnych chorób, a w skrajnych wypadkach do śmierci. Działanie metali ciężkich przenosi się na następne pokolenia (nowotwory, zmiany genetyczne, uszkodzenia płodu), więc ich zawartość w diecie powinna być ściśle monitorowana i minimalizowana.¹³⁰ Zadanie to może okazać się utrudnione, jeśli weźmie się pod uwagę coraz większą mechanizację oraz intensyfikację rolnictwa, a w szczególności stosowanie nawozów (zarówno naturalnych, jak i sztucznych), które może w bardzo szybkim tempie prowadzić do skażenia gleb metalami ciężkimi [Dach, Starmans, 2005].

Celem była pełna walidacja metody analitycznej oznaczania ołowiu na rzecz bezpieczeństwa żywności z uwzględnieniem zagrożeń wynikających z kumulacji pierwiastka w organizmie człowieka. Poprzez walidację metody uzyskuje się potwierdzenia, że zostały spełnione wszystkie wymagania dotyczące zastosowania w konkretnym przypadku. Walidując metodę analizowano następujące po sobie etapy wynikające z planu doświadczeń. W przypadku walidacji metody analitycznej istotne jest właściwe i pełne określenie oraz zmierzenie źródeł niepewności. Bez informacji, jak na wynik analityczny wpływają poszczególne składniki niepewności (po na wstępie dokonanej identyfikacji tych czynników) nie jest możliwa pełna ocena otrzymanego wyniku. Chociaż w przypadku badań laboratoryjnych podstawową miarą jest poprawność pomiaru, to istotne jest także podanie niepewności oraz określenie, w jaki sposób poszczególne źródła niepewności wpływają na precyzję pomiaru. Pominięcie źródeł błędów systematycznych może prowadzić do otrzymania błędnego wyniku. Otrzymanie wyniku charakteryzującego się wysoką precyzją, ale jednocześnie niepoprawnego może prowadzić do niewłaściwych wniosków, których konsekwencje mogą być bardzo poważne. W związku

¹²⁹ Alerty i zgłoszenia w ramach systemu RASFF (dane za lata 2007 – 2010) – rozdział 3

¹³⁰ Wpływ ołowiu na zdrowie został opisany w rozdziale 2 (2.1 i 2.2), a wpływ innych metali ciężkich został przedstawiony w podrozdziale 2.3

z tym powszechna winna być znajomość wśród laboratoriów badawczych istotności określania budżetu niepewności, badań porównawczych (zarówno porównań międzylaboratoryjnych, jak i badania biegłości laboratorium)¹³¹[Maleszka, 2010]. Jak wykazały przeprowadzone na potrzeby pracy badania, świadomość istotności badań porównawczych i określania niepewności nie jest jeszcze powszechna w polskich laboratoriach badawczych.

Na podstawie przeprowadzonych badań wśród laboratoriów akredytowanych zajmujących się oznaczaniem metali ciężkich stwierdzono, że najczęściej stosowaną metodą oznaczania metali ciężkich w żywności jest FAAS i GFAAS.¹³² Pewna, niewielka liczba laboratoriów wykorzystuje także inne metody (m.in. ICP-MS). Tylko co piąte laboratorium zgłaszało problemy występujące podczas walidacji – dotyczyło to przede wszystkim laboratoriów wykorzystujących FAAS i GFAAS. Problemy dotyczyły przede wszystkim mineralizacji próbki oraz precyzji pomiarów w niskich stężeniach. W laboratoriach korzystających z ICP-MS jedynymi problemami były te związane z niedoskonałością matryc. Kwestie aparaturowe - dryf instrumentalny był weryfikowany i sprawdzany tylko w 40% laboratoriów. Pozostałe laboratoria nie zetknęły się z nim lub nie uwzględniały jego obecności. Pomijanie problemu dryfu wynikało z przeświadczenia, że uzyskiwane wyniki nie budzą żadnych podejrzeń, ale może też świadczyć o występujących brakach w procedurach walidacji i prowadzi do uzyskiwania wyników niewiarygodnych. Jest to praktyka niezgodna z zaleceniami opracowanymi przez organizacje zajmujące się jakością wyników w laboratoriach. W dwóch na pięć laboratoriów dryf identyfikowano oraz wprowadzono szereg procedur i działań mających na celu jego eliminację. Wśród metod niwelacji dryfu najczęściej stosowano rekaliczację oraz przeprowadzanie dodatkowych prób kontrolnych. Prawie wszystkie laboratoria zgłaszają również problemy związane z funkcjonowaniem - szczególnie dotyczy to braku środków na badania, braków kadrowych i aparaturowych. O ile jednak brak środków i braki aparaturowe można stosunkowo szybko naprawić (w przypadku starych aparatów koniecznie śledzić dryf), to braki kadrowe są kwestią, którą trudniej rozwiązać w krótkim czasie z powodu oferowania zbyt niskich płac dla wysoko wykwalifikowanej kadry. Niskie

¹³¹ Porównanie międzylaboratoryjne (*interlaboratory comparison* - ILC) – zorganizowanie, wykonanie i ocena badań tego samego obiektu przez co najmniej dwa laboratoria, a badanie biegłości laboratorium (*proficiency testing* – PT) to określenie za pomocą międzylaboratoryjnych badań porównawczych zdolności laboratorium do przeprowadzania badań.

¹³² Na potrzeby pracy, podczas wykonywania oznaczeń zawartości ołowiu w herbacie, wykorzystano technikę FAAS.

wynagrodzenia dla szeregowych pracowników laboratoriów są jednym z największych zagrożeń w ich funkcjonowaniu.

Należy pamiętać o możliwej zmienności aparatury pomiarowej (zużycie elementów, zabrudzenia i inne przyczyny) mogącej powodować odmienne wyniki pomiaru tej samej mierzonej wielkości. Identyfikacja i niwelacja dryfu instrumentu poprawia więc w sposób znaczący jakość wyniku pomiaru analitycznego, a dzięki świadomości jego istnienia możliwe jest bardzo proste i mało kosztowne zmniejszenie niepewności związanej z pomiarem. Uzyskane wyniki badań świadczą o pełnej realizacji celu pracy oraz potwierdzają postawione hipotezy badawcze. Na podstawie analizy źródeł wtórnych, przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników sformułowano następujące wnioski:

1. Porównano różne systemy zapewnienia jakości zdrowotnej żywności (zarówno systemy działające w Europie, jak i na innych kontynentach) . Duża liczba systemów nastawionych na identyfikację zagrożeń podczas produkcji żywności nie zapewni pełnego bezpieczeństwa konsumentowi, jednak każdy kolejny system to bezpieczeństwo podnosi. Postępująca integracja europejska oraz skoordynowane działania jednostek nadzoru w Stanach Zjednoczonych powodują, że działania te są coraz bardziej skuteczne i efektywne. Dodatkowo sytuację poprawia fakt współpracy pomiędzy Unią Europejską i innymi krajami (USA, Chiny), co w konsekwencji może doprowadzić do powstania ogólnoświatowego systemu identyfikacji i wykrywania zagrożeń. Z drugiej strony należy pamiętać o prewencji, która generuje o wiele mniejsze koszty niż identyfikacja czy kontrola podczas lub po produkcji. Stosowanie dobrych praktyk nie powinno być tylko obowiązkiem/powinnością/dobłą wolą producentów i sprzedawców, ale także winno być zakorzenione w świadomości ostatniego ogniwa w łańcuchu żywnościowym, czyli konsumenta, właściwie postępującego z żywnością – zgodnie z zaleceniami producenta (postępowanie zgodnie z zasadami GHKP - Good Housekeeping Practices).
2. Zaprojektowano (opracowano) warunki oznaczania ołowiu w herbacie charakteryzujące się największą poprawnością (dobór optymalnych warunków mineralizacji oraz przygotowania próbki do pomiaru). Skonfrontowano także dane z pomiarami przeprowadzonymi w laboratorium AM w Gdyni, co dało podobne

wyniki.¹³³ Stężenie ołowiu w badanej czarnej herbacie liściastej wynosiło 2,25 mg Pb/kg s.m. +/-0,72 mg Pb/kg s.m. (przy poziomie ufności 95%).

3. Zbadano dryf aparatu i określono metody jego niwelacji. Wśród metod identyfikacji dryfu należy wymienić przede wszystkim ocenę wzrokową, karty kontrolne oraz analizę punktów zwrotnych trendu. Podczas badań stwierdzono, że odpowiednio często przeprowadzane sprawdzenie nachylenia krzywej kalibracyjnej (co ok. 15 pomiarów) oraz rekaliibracja (co ok. 30 pomiarów) pozwalają wyeliminować zjawisko dryfu lub też jego skutki ograniczyć. Każde laboratorium akredytowane powinno posiadać procedury identyfikujące dryf oraz pozwalające niwelować jego negatywne skutki. Poprawia to w sposób znaczący jakość wyniku pomiaru analitycznego, a dzięki świadomości istnienia dryfu możliwe jest bardzo proste (ocena wzrokowa) i mało kosztowne (częstsza rekaliibracja) zmniejszenie niepewności związanej z pomiarem.
4. Określono budżet niepewności przy oznaczaniu zawartości ołowiu w różnych gatunkach herbaty metodą AAS. Określono różnice w przygotowaniu optymalnej próbki do badań w zależności od rodzaju materiału badawczego (zweryfikowane w stosunku do zalecanych przez producentów sprzętu). Całkowita niepewność złożona oznaczania to niepewność uwzględniająca wszystkie etapy budżetu niepewności. W zależności od przyjętej niepewności związanej z przygotowaniem próbki wynosi od 14% (dla uzyskanej minimalnej zmienności próbki analitycznej) do 28% (dla maksymalnej zmienności próbki). Dla przeciętnej zmienności próbki niepewność była równa 16%, czyli zawartość ołowiu w badanej chińskiej czarnej herbacie liściastej wyniosła 2,25 +/-0,36 mg Pb /kg s.m.

Ustosunkowano się krytycznie¹³⁴ do likwidacji limitów zawartości metali ciężkich w niektórych produktach spożywczych bez próby oceny ekspozycji konsumenta na przykład na ołów zawarty w herbacie. Dokonano oceny ekspozycji konsumenta na ołów zawarty w herbacie na podstawie danych literaturowych dotyczących adsorpcji z naparu metali ciężkich oraz różnych zawartości metali ciężkich w herbatach czarnych (badania własne oraz dane literaturowe).¹³⁵ Według przyjętej metodologii polski konsument jest poddany poprzez spożycie herbaty ekspozycji na ołów na poziomie 0,2 – 6% PTWI. Mimo pozornie niewielkiego udziału metali ciężkich pochodzących z herbaty nie jest to ilość, którą można

¹³³ Wyniki badań porównawczych w rozdziale 7.12

¹³⁴ Analiza zmian wymagań prawnych dotyczących limitów zawartości metali ciężkich w różnych produktach spożywczych przedstawiono w rozdziale 4.8

¹³⁵ Wyniki przedstawione w rozdziale 8

zlekceważyć. Analiza ekspozycji konsumenta na ołów zawarty w herbatach oraz ocena ilości ołowiu, który jest wchłaniany przez ludzki organizm zidentyfikowała szereg trudności. Proces szacowania oparty został na wielu literaturowych, nie do końca jednoznacznie określonych składnikach – poczynając od różnego poziomu wchłaniania ołowiu z żywności podawanego przez różnych autorów (różniącego się od siebie kilkakrotnie lub nawet kilkunastokrotnie) poprzez bardzo różne, podawane przez literaturę oraz określone we własnych badaniach poziomy zawartości ołowiu w badanym materiale roślinnym.¹³⁶ Według badań literaturowych zawartość ołowiu w herbacie może dochodzić do 100 mg w kilogramie suchej masy. Większość badanych próbek miała jednak zawartość ołowiu na poziomie ok. 1 – 4 mg w kg s.m.. Podobną zawartość ołowiu stwierdzono w przebadanych próbkach herbaty będącej przedmiotem prowadzonej pełnej walidacji metody oznaczania. Analizując ryzyko zagrożenia związanego z kumulacją ołowiu w organizmie należało uwzględnić ilość wypijanej herbaty, jej udział w ogólnej ekspozycji na ołów, a także niewielkie wchłanianie ołowiu przez organizm. Zakładając, że roczne spożycie herbaty w Polsce wynosi średnio 1,5 kg na osobę i herbatę spożywa regularnie 50% mieszkańców to średnia ekspozycja na ołów zawarty w herbacie wynosi od 0,4% do blisko 6% PTWI. Zaprezentowaną metodologię obliczania ekspozycji można stosować także dla pozostałych metali ciężkich (kadmu, rtęci, arsenu i innych) oraz innych produktów spożywczych.

W związku z przeprowadzonymi badaniami można potwierdzić następujące hipotezy dysertacji:

- I. Świadomość istotności badań porównawczych, określania niepewności i wykrywania dryfu instrumentu nie jest jeszcze powszechna w polskich laboratoriach badawczych deklarujących pełną walidację stosowanych metod.
- II. Walidacja metody, w tym szacowanie niepewności oznaczenia stanowi niezbędny element w procesie zapewniania wiarygodności pomiarów wykorzystywanych na rzecz zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności. Walidując metodę nie wolno zapominać o możliwym dryfie instrumentu.
- III. Ekspozycja na zagrożenie wynikające z zanieczyszczenia żywności powinna być wcześniej szacowana, ponieważ obniżanie norm dotyczących zawartości metali ciężkich w niektórych produktach niesie dla konsumenta określone ryzyko.

¹³⁶ Z tego powodu przy mierzeniu przeciętnej ekspozycji na ołów zawarty w herbacie wykorzystano medianę (zamiast średniej arytmetycznej).

Właściwe i pełne określenie źródeł oraz zmierzenie niepewności poprawia jakość wyniku pomiaru. Czyni to ten wynik wiarygodnym i takim, na podstawie którego może zostać podjęta decyzja odnośnie wycofania lub pozostawienia produktu na rynku. Pełna walidacja metody analitycznej umożliwia oraz stanowi punkt wyjścia do ulepszania produkcji i wprowadzania zmian – zarówno w sferze produkcji, jak i w przypadku nadzoru rynkowego. Pozwala to w dużo skuteczniejszy sposób oceniać jakość produktów i skuteczniej nią zarządzać. Poprawia jakość z perspektywy zarówno otrzymującego bezpieczną żywność konsumenta jak i producenta nie ponoszącego lub minimalizującego koszty związane z wybuchami epidemii zatruc pokarmowych.

Bibliografia

- [1] Abelson P., Forbes M.P., Hall G., (2006) The annual cost of foodborne illness In Australia Commonwealth of Australia: Australian Government of Health and Ageing, March 2006
- [2] Aczel A. (2000) Statystyka w zarządzaniu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
- [3] Agency for Toxic Substances Disease Registry. (1989). Toxicological profile of lead. US ATSDR
- [4] Ahamed M., Siddiqui M.K.J. (2007) Environmental lead toxicity and nutritional factors, *Clinical Nutrition* (2007) 26, p.400–408
- [5] Alfaro J.A., Rabade L.A. (2009) Traceability as a strategic tool to improve inventory management: A case study in the food industry *International Journal of Production Economics* 118 (2009) p.104–110
- [6] Alli B.A. (1977) Lead Poisoning in Children, *Journal of the national medical association*, (1977),69, (11), p. 797-798
- [7] Alperstein G., Reznik R.B., Duggin G.G.(1991) , Lead: subtle forms and new modes of lead poisoning, *Medical Journal of Australia.*, 155 (1991) p.407-409
- [8] Arendarski J. (2003) Niepewność pomiarów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej
- [9] Atkinson N. (1999) The Impact of BSE on the UK Economy Conclusions and recommendations of the Argentine Scientific Advisory Committee on BSE following a meeting *Transmissible Spongiform Encephalopathies (TSE) 1999*
- [10] Bellinger D., Sloman J., Leviton A., (1990), Low level lead exposure and children's cognitive function in the preschool years. *Paediatrics* (1991);87:p.219–227
- [11] Berdowski J, Berdowski F. (2006) HACCP w teorii i praktyce. Zarządzanie przedsiębiorstwem zajmującym się produkcją i obrotem bezpiecznej dla zdrowia żywności., Oficyna WSM, Warszawa
- [12] Biziuk M. (2001), *Pestycydy, występowanie, oznaczania i unieszkodliwianie*. WNT, Warszawa 2001
- [13] Black A.P. , Knight R., Battya J, Haswell S.J., Lindowa S.W., (2002) An analysis of maternal and fetal hair lead levels. *BJOG: an International Journal of Obstetrics and Gynaecology*, November 2002, Vol.109, p.1295–1297
- [14] Brunton, L.L.; Goodman, L.S.; Blumenthal, D.; Buxton, I.; Parker, K.L., (2007). *Principles of toxicology*. Goodman and Gilman's Manual of Pharmacology and Therapeutics. McGraw-Hill Professional
- [15] Burchfile, J. L., Duffy, F. H., Bartels P. H., & Needleman, H. L. (1992). Low-level lead exposure: Effect on quantitative electroencephalography and correlation with neuropsychologic measures. In *Human Lead Exposure*, ed H. L. Needleman, CRC Press
- [16] Canfield R.L., Henderson C.R.J., Cory-Slechta D.A.,Cox C.,Jusko T.A.,Lanphear B.P. (2003) Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 microgram per deciliter. *New England Journal of Medicine* 2003;348: p.1517–1526.
- [17] Castellino, N., Castellino, P., Sannolo, N. (1995). *Inorganic lead exposure*. Lewis Publishers
- [18] Cecil, M.; Brubaker, J.; Adler, M.; Dietrich, N.; Altaye, M.; Egelhoff, C.; Wessel, S.; Elangovan, I. (2008). Decreased brain volume in adults with childhood lead exposure *PLoS medicine* 5 (5): p112
- [19] Celik U., Cakli S., Oehlschläger J. (2004) Determination of the lead and cadmium burden in some northeastern Atlantic and Mediterranean fish species by DPSAV, *European Food Research and Technology* 218, p. 298 - 305
- [20] Chinese ministry of Health (1988) Chinese Tea Hygiene Standard GB 9679-1988
- [21] Codex Alimentarius. Basis Text

- [22] Corsi, A. (2005). Consumers' short- and long-term response to "Mad Cow": beef consumption and willingness to pay for organic beef in Italy. European association of agricultural economics 2005 international congress
- [23] Dach J. Starmans D. (2005) Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: Actual state and previsions for the future. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 107. p. 309 - 316
- [24] Dart, R.C.; Hurlbut, K.M.; Boyer-Hassen, L.V. (2004). Lead. in Dart, RC. *Medical Toxicology*, 3rd edition. Lippincott Williams & Wilkins
- [25] Davies B.E. (1995) Lead Alloway B.J., *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, New York, p. 206 – 223
- [26] Dmowski P., Śmiechowska M., Stasiuk E. (2008) The contamination of tea by heavy metals (cadmium, lead). The XVI Symposium of IGWT "Achieving Commodity and Service Excellence in the Age of Digital Convergence", Suwon, Korea, 18-22.08.2008. Proceedings, volume I, 452- 455. Korean Academy of Commodity Science and Technology & The University of Suwon, Korea
- [27] Dobecki M. (2004) Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Oficyna Wydawnicza Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera
- [28] Dorea J.G., Donangelo C.M. (2004) Vegetarian diets and exposure to organochlorine pollutants, lead and mercury. *American Journal of Clinical Nutrition* 80. p. 237 – 238
- [29] Dorea J.G., Donangelo C.M. (2006) Early (in utero and infant) exposure to mercury and lead. *Clinical Nutrition* 25. p. 369 – 376
- [30] Dubi J, Schneider P, Regli F. (1978) Lead poisoning. Apropos of a case of acute encephalopathy in an adult. *Schweiz Med Wochenschr.* 1979 Jan 27;109(4):p.123-127
- [31] Ersoy B., Yanar Y., Kucukgulmez A., Celik M. (2006) Effects of four cooking methods on the heavy metal concentrations of sea bass fillets (*Dicentrarchus labrax* Linne). *Food Chemistry* 99(4), p.748 - 751
- [32] EURACHEM/CITAC (2000) *Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*
- [33] Fang Z.L. (1995) *Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley, New York, p. 306.,
- [34] FAO/WHO (1989) *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. 32 Report of Joint FAO/WHO Expert Comitee on Food Additives*, WHO, Geneva
- [35] FAO/WHO (1989) *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. 32 Report of Joint FAO/WHO Expert Comitee on Food Additives*, WHO, Geneva
- [36] FAO/WHO (1993) *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Technical Report Series 837*, WHO, Geneva
- [37] FAO/WHO (1993) *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Technical Report Series 837*, WHO, Geneva
- [38] FAO/WHO (2000) *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Food Additives Series 44*, WHO, Geneva
- [39] FAO/WHO (2000) *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants. WHO Food Additives Series 44*, WHO, Geneva
- [40] Fernandez P.L., Pablos F., Martin M.J, Gonzalez A.G. (2002), Multi-element analysis of tea beverages by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Food Chemistry* 76 (2002), p. 483- 489
- [41] Ferrara, L., Montesanoa, D., Senatore, A. (2001). The distribution of minerals and flavonoids in the tea plant (*Camellia sinensis*). *IL Farmaco*, 56, 397–401. – badanie herbat chińskich, indyjskich, syryjskich i rosyjskich
- [42] Fox, D. A. (1992). Visual and Auditory System Alterations following Developmental or Adult Lead Exposure: a critical review. In *Human Lead Exposure*, ed H. L. Needleman, CRC Press
- [43] Gertig H. (1996), *Żywność a zdrowie*, PZWL, Warszawa

- [44] Graeme K.A. (1998), Heavy metal toxicity, part II: lead and metal fume fever, *Journal of Emergency Medicine* (1998)Vol.16, Issue 2, p. 171-177
- [45] Guoemi Z. (2006), Promoting 3R strategy: e-wastes management in China, The Asia 3R Conference, Tokyo, Japan on October 30th-November 1st, 2006
- [46] Haldimann M, Baugarnter A. , Zimmerli B . (2002) Intake of lead from ame meat – a risk to consumers' health? *European Food Research and Technology* 215 p. 375–379
- [47] Han W-Y., Shi Y-Z. Ma L-F, Ruan J-Y, Zhao F-J. (2006), Scale and causes of lead contamination in Chinese tea, *Environmental Pollution*, 139, p.125- 132
- [48] Han W-Y., Shi Y-Z. Ma L-F, Ruan J-Y. (2005) Arsenic, cadmium, chromium, cobalt and copper In different types of Chinese tea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 75. P. 272 – 277
- [49] Hasik J. Dietetyka, PZWL, Warszawa 2001
- [50] Havelaar A.H. (2000) Health burden in the Netherlands due to infection with thermophilic *Campylobacter* spp. *Epidemiology and Infection* 125 (2000) p. 505 - 522
- [51] Henretig F.M. (2006). Lead. in Goldfrank, LR. *Goldfrank's Toxicologic Emergencies*, 8th edition. McGraw-Hill Professional
- [52] Herrman J. L. , Younes M. (1999) *Background to the ADI/TDI/PTWI* Regulatory Toxicology and Pharmacology Volume 30, Issue 2, October 1999, Pages S109-S113
- [53] Horwitz W., Albert R. (1996) Reliability of determination of polichlorinated contaminants (biphenyls, dioxins, furans). *The Journal of AOAC INTERNATIONAL*, Vol.79 (1996), p. 589 – 620
- [54] Hu H. (2000) Exposure to metals. *Prim Care* 2000;27(4), p.983–996
- [55] Huber L. (2007) *Validation and Qualification In Analytical Laboratories – 2nd ed.*, Informa Healthcare USA, New York
- [56] Hura C. Hura B.A. (2006) Assessment of the heavy metals in the food from Romania,2005 *Toxicology Letters* 164S(2006) S1–S324
- [57] IARC. (1980) Lead and lead compound. *IARC Monographs* 23,p.325–415
- [58] ICH Harmonised Tripartite Guideline prepared within the Third International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH), Text on Validation of Analytical Procedures, 1994
- [59] International Agency for Research on Cancer (IARC), *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Inorganic and organic lead compounds*, Vol. 87, 10-17 February 2004
- [60] International Organization for Standarization(2004) ISO 3720:1986/Cor 2:2004 Black tea -- Definition and basic requirements
- [61] Järup L., (2003) Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin* Vol.68, Issue1 Pp. 167-182.
- [62] Jevsnik M., Hlebec V., Raspor P. (2006) Meta-analasis as a tool for barriers identification during HACCP implementation to improve food safety, *Acta Alimentaria*, 35(3) p.319-353
- [63] Jin C.W., Zheng K., Lin X.Y., Du. S.T.. (2008) Factors determining copper concentration in tea leaves produced at Yuyao County, China *Food and Chemical Toxicology* 46(2008), p. 2054 - 2061
- [64] Jin C.W., Zheng S.J., He Y.F., Zhou G.D., Zhou Z.X. (2005) Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability. *Chemosphere* 59 (2005), p. 1151 – 1159
- [65] Jin C.W.,He Y.F., Zhang K., Zhou G.D, Shid J.L., Zheng S.J., (2005) Lead contamination in tea leaves and non-edaphic factors affecting it *Chemosphere* Volume 61, Issue 5, November 2005, Pages 726-732

- [66] Jin, C. W., Zheng, S. J., He, Y. F., Zhou, G. D., Zhou, Z. X. (2005). Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability. *Chemosphere*, 59, 1151–1159
- [67] Jin-Young M, Kyoung-Bok M., Rokho K., Sung-Il C., Domyung P. , (2008) Blood Lead Levels and Increased Bronchial Responsiveness, *Biological Trace Element Research* (2008)123, p.41–46
- [68] Judy K. R. (1996) When to order a lead level? *Medical update for psychiatrists* 1;5 (1996) p.146-148
- [69] Kaleta J. [2004] *Pestycydy w środowisku wodnym*, , Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Nr 218, Rzeszów
- [70] Karak T., Bhagat R.M. (2010) Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review *Food Research International* 43 (2010) 2234–2252
- [71] Karri, S.K.; Saper, R.B.; Kales, S.N. (J2008). Lead encephalopathy due to traditional medicines *Current drug safety* 3 (1), p.54-59
- [72] Kijowski J., Maleszka A. (2005) HACCP system zapewniania bezpieczeństwa w produkcji i obrocie żywnością. *Poznański Park Naukowo-Technologiczny, Fundacja Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań*
- [73] Kijowski J., Sikora T. (2003), *Zarządzanie jakością i bezpieczeństwem żywności. Integracja i informatyzacja systemów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa
- [74] Kim, R., Rotnitzky, A., Sparrow, D., Weiss, S. T., Wager, C. , Hu, H. (1996). Low level lead exposure and impairment of renal function. *JAMA* (275) 15 April. p. 1177
- [75] Kleter G.A., Marvin H.J.P. (2008), Indicators of emerging hazards and risks to food safety, *Food and Chemical Toxicology* 47(2008) p. 1022-1039
- [76] Kołożyn-Krajewska D., Sikora T. (2010), *Zarządzanie bezpieczeństwem żywności. Teoria i Praktyka* Wydawnictwo C.H. Beck, Warszawa
- [77] Kosnett, M.J. (2006). Lead. in Olson, K.R.. *Poisoning and Drug Overdose*, 5th edition. McGraw-Hill Professional.
- [78] Kroyer G.Th. (1995) Impact of food processing on the environment—an overview *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* Volume 28, Issue 6, July 1995, Pages 547-552
- [79] Lang, Les,(2009) Federal Agencies Join Private Industry to Protect Against Agroterrorism, *Gastroenterology* Volume: 137, Issue: 3, September p. 751
- [80] Lee H-S., Cho Y-H., Park S-O., Kye S-H., Kim B-H., Hahm T-S., Kim M., Lee J-O., Kim C. (2006) Dietary exposure of the Korean population to arsenic, cadmium lead and mercury. *Journal of Food Composition and Analyis* 19. p. 31-37
- [81] Lidsky T.I., Schneider J.S (2006) Adverse effects of childhood lead poisoning: The clinical neuropsychological perspective *Environmental Research*, Vol.100, Issue 2, 2006, p.284-293
- [82] Lindquist O. (1995) Environmental impact of mercury and other heavy metals. *Journal of Power Sources* 57. p.3-7
- [83] Liu W., Zhou Q., Zhang Y. Wei S. (2010) Lead accumulation in different Chinese cabbage cultivars and screening for pollution-safe cultivars *Journal of Environmental Management* 91(3), p.781-788
- [84] Maleszka A. (2010) Akredytacja. Potwierdzenie zgodności dla wyrobów na rynku Unii Europejskiej. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2010
- [85] Maleszka A., Matuszak L.(2009), *Problemy funkcjonowania laboratoriów badawczych i urzędowych jednostek nadzoru w świetle badań ankietowych*, ZSJZ, Warszawa 2009, s. 175-182
- [86] Maleszka A., Matuszak L., (2008) *Funkcjonowanie systemu RASFF w Unii Europejskiej i w Polsce, „Jakość – problemy i rozwiązania”*, ZSJZ, Warszawa s. 93 – 103

- [87] Marchewka Z., Grzebinoga A. (2009), Substancje chemiczne – czynnikami ryzyka nefropatii cukrzycowej, *Postepy Higieny Medycyny Doswiadczalnej* (2009); 63: s.592-597
- [88] Marcos, A., Fischer, A., Rea, G., & Hill, S. J. (1998). Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine geographical origin of tea. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 521–525
- [89] Marshall, W.J.; Bangert, S.K., (2008). "Therapeutic drug monitoring and chemical aspects of toxicology". *Clinical Chemistry*, 6th edition. Elsevier Health Sciences
- [90] McBride, M.B., (2003.) Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has proportion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environment Research* 8, p.5-19.
- [91] McCabe M.J.Jr, Lawrence D.A. (1991) Lead, a major environmental pollutant, is immunomodulatory by its differential effects on CD4+ T cells subsets. *Toxicology Applied Pharmacology* 111 (1991), p.13–23
- [92] Mehra, A.; Baker, C.L. (2007) Leaching and bioavailability of aluminium, copper and manganese from tea (*Camellia sinensis*) *Food Chemistry*, Vol.100, Issue: 4, p. 1456-1463
- [93] Merrill, J.C.; Morton, J.J.P.; Soileau, S.D. (2007). Metals. in Hayes, A.W.. *Principles and Methods of Toxicology*, 5th edition. CRC Press.
- [94] Michie N.D., Dixon F.J. (1977) Distribution of lead and other metals in tea leaves, dust and liquor. *Journal of Science for Food and Agriculture* 28. p.215-224
- [95] Mierzwa J. Sun Y.C., Chung Y.T. Yang M.H (1998) Comparative determination of Ba, Cu, Fe, Pb and Zn in tea leaves by slurry sampling electrothermal atomic absorption and liquid sampling inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Talanta* 47, p. 1263 – 1270
- [96] Moe T. (1998) Perspectives on traceability in food manufacture *Trends in Food Science & Technology* 9 (1998) p.211-214
- [97] Motarjemi Y., Kaferstein F, (1999), Food Safety, Hazard Analysis, Critical Control Point and the increase in foodborne diseases: a paradox?, *Food Control* 10(1999) p.325 – 333
- [98] Moreda-Piñeiro, A., Fisher, A., & Hill, S. J. (2003). The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data. *Journal of Food Component Analysis*, 16, 195–211
- [99] Mycyk, M.; Hryhorczuk, D.; Amitai, Y. (2005). Lead. in Erickson, TB; Ahrens, WR; Aks, S; Ling, L. *Pediatric Toxicology: Diagnosis and Management of the Poisoned Child*. McGraw-Hill Professional
- [100] Narin I., Soylak M. (2003), Enrichment and Determinations of Nickel(II), Cadmium(II), Copper(II), Cobalt(II) and Lead(II) Ions in Natural Waters, Table Salts, Tea and Urine Samples as Pyrrolydine Dithiocarbamate Chelates by Membrane Filtration-Flame Atomic Absorption Spectrometry Combination, *Analytica Chimica Acta*, 493, p. 205-212(2003)
- [101] Narin I., Tuzen M., Soylak M., (2004) Comparison of Sample Preparation Procedures for the Determination of Trace Metals in House Dust, Tobacco and Tea Samples by Atomic Absorption Spectrometry, *Annali di Chimica*, 94, p. 867-873
- [102] Natesan S., Ranganathan V. (1990) Content of various elements in different parts of the tea plant and in infusion of black tea from southern India. *Journal of Science for Food and Agriculture* 51. p. 125-139
- [103] National Advisory Committee on Microbiological Criteria for Foods, NACMCF (1998), Hazard Analysis and critical control point principles and application guidelines. *Journal of Food Protection* 61. p.762 – 777
- [104] National Research Council (US). (1993). Measuring lead exposure in infants children and other sensitive populations. National Academy Press, Washington DC.

- [105] Nookabkaew, S., Rangkadilok, N., & Satayavivad, J. (2006). Determination of trace elements in herbal tea products and their infusions consumed in Thailand. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6939–6944
- [106] Nordberg G.F., Fowler B.A., Friberg L., Jernelov A., Nelson N, Piscator M., Sandstead H.H., Vostal J., Vouk B.B., (1978) *Factors influencing metabolism and toxicity of metals: a consensus report*, *Environ Health Perspective* 1978 August; 25: 3–41
- [107] Ochmańska E. (2007) Jesteśmy krajem herbaty. *Trendy Food* 1(19)
- [108] Olędzki J. (2006) Podstawowe problemy akredytacji polskich laboratoriów wzorcujących, Materiały V Konferencji Naukowo-Technicznej PPM'06
- [109] Pagliuca A., Mufti G.J. (1990). Lead poisoning: an age old problem. *BMJ*;300, p.830
- [110] Park I-H. (2006), Policy Direction in E-waste Recycling in Korea, The Asia 3R Conference Tokyo, Japan on October 30th-November 1st, 2006
- [111] Patrick L. (2006). Lead toxicity, a review of the literature. Part 1: Exposure, evaluation, and treatment, *Alternative medicine review* 11 (1): p.2–22
- [112] Pearce, J. M. S. (2007). Burton's line in lead poisoning. *European neurology* 57 (2):p.118–119
- [113] Peralta-Videa J.R, Lopez M.L., Narayan M., Saupé G., Gardea-Torresdey J. (2009) The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants : Implications for the food chain, *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 41 (2009) 1665–1677
- [114] Perell G., Mart-Cid R., Llobet J.M. Domingo J.L. (2008) Effects of Various Cooking Processes on the Concentrations of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Foods *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2008 56 (23), p.11262-11269
- [115] Pinta M, *Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1977
- [116] Qiao, Guanghua; Guo, Ting; Klein, K.K. (2010) Melamine in Chinese milk products and consumer confidence *Appetite* Volume: 55, Issue: 2, October, 2010, p. 190-195
- [117] Raoufat, M. H. and Heshmati. M, (2001) SUITABILITY OF HACCP SYSTEM IN POST-HARVEST TECHNOLOGY OF DATE, College of Agriculture, Shiraz University and Fars Kabkaab Date Co, Second International Conference on Date Palms
- [118] Reid A., Wood D., Kinney D. (1998), Food hygiene information: power to the people? *Nutrition & Food Science* 3, p.138 – 144
- [119] Riess M.L., Halm J.K., (2007) Lead Poisoning in an Adult :Lead Mobilization by Pregnancy?, *Journal of General Internal Medicine* 2007 Aug;22(8), p.1212
- [120] Roberts T. (2007) WTP estimates of the societal cost of US food-borne illness. *American Journal Agricultural Economics* 2007:5 p. 1183 - 1188
- [121] Roberts, T. and Pinner, R. (1990) Economic impact of disease caused by *Listeria monocytogenes* In: Miller. A.J., Smith J.L., Somkuti G.A., eds. *Foodborne Listeriosis*. Amsterdam, Elsevier Science Publishing Co p. 137 - 149
- [122] Roberts, T.; Frenkel, J. K. (1990) Estimating income losses and other preventable costs caused by congenital toxoplasmosis in people in the United States *Journal of the American Veterinary Medical Association* 1990 Vol. 196(2) p. 249-256
- [123] Rocourt, J., Moy, G., Vierk, K., Schlundt, J., (2003). The Present State of Foodborne Disease in OECD Countries. Food Safety Department, WHO, Geneva
- [124] Rosen J.F. (1995) Adverse health effects of lead at low exposure levels: trends in the management of childhood lead poisoning, *Toxicology*, Vol.97, Issues 1-3, p.11-17
- [125] Royce, S. E. (1992). Lead toxicity. U.S. Dept. of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry,.
- [126] Rutkowska U. (Red) *Wybrane metody badania składu i wartości odżywczej żywności*. PZWL, Warszawa 1982

- [127] Rutter, M., Jones, R. (1983) Lead versus health: Sources and effects of low level lead exposure. Wiley medical Publications - John Wiley & Sons Ltd
- [128] Salome, F. & Gulson, B. (1996). Lead paint management. Grad School of the Environment, Macquarie University
- [129] Sarig, Y. (2003). Traceability of food products. *CIGR Journal of Scientific Research and Developments*, 5(12), p.54–65.
- [130] Schwartz, J. (1992). Lead, blood pressure and cardio-vascular disease" In *Human Lead Exposure*, H. L. Needleman, CRC Press
- [131] Schwartz, J. (1992). Low level health effects of lead: Growth, developmental and neurological disturbances. In *Human Lead Exposure*, ed H. L. Needleman, CRC Press
- [132] Scott W.G., Scott H.M., Lake R.J. (2000) Economic cost to New Zealand of foodborne infectious disease. *New Zealand Medicine Journal* 2000:133, p. 281 - 284
- [133] Seenivasa S., Manikandan N., Muraleedharan N.N., Selvasundaram R. (2007) Heavy metal content of black teas from south India. *Food Control* 19(2008), p. 746 – 749
- [134] Seokjin Kim, Behnam Nakhai, (2008) The dynamics of quality costs in continuous improvement, *International Journal of Quality & Reliability Management*, Vol. 25 No. 8 pp. 842-859
- [135] Sharma R.K., Agrawal M., Marshall F.M. (2008) Heavy metal(Cu,Zn,Cd and Pb) contamination of vegetables in urban India : A case study in Varanasi, *Environmental Pollution* 154 p.254-263
- [136] Shen X, Rosen JF, Guo D, Wu S (1996) Childhood lead poisoning in China. *The Science of Total Environment* 181(1996) p. 101-109
- [137] Shi Y. Z., Ma L. F., Han W. Y., Ruan J. Y. (2003) Studies of the absorption and accumulation of lead in tea plant. *Scientia Agricultura Sinica* 36. p. 1272 – 1278
- [138] Shi Yuan-zhi, Ruan Jian-yun, Ma Li-feng, Han Wen-yan, Wang Fang (2008) Accumulation and distribution of arsenic and cadmium by tea plants. *Journal of Zhejiang University Science* 9 p. 265 – 270
- [139] Shiri R., Annsari M, Ranta M. Falah-Hassani M.,(2007) Lead Poisoning and Recurrent Abdominal Pain,(2007) *Industrial Health*, 45, p.494–496
- [140] Silbergeld, E. K. (1992). Neurological perspective on lead toxicity. In *Human Lead Exposure*, ed H. L. Needleman, CRC Press.
- [141] Smith, M. A., Grant, L. D. & Sors, A. (1989). Lead exposure and child development: an international assessment. (1989), Kluwer Academic Publishers.
- [142] Su C-C, Tsai K-Y, Hsu Y-Y, Lin Y-Y, Lian I-B (2010) Chronic exposure to heavy metals and risk of oral cancer in Taiwanese males, *Oral Oncology* 46 (2010) p586–590
- [143] Tanmoy Karak T., Bhagat R.M. (2010) Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review *Food Research International* 43 (2010) 2234–2252
- [144] Todd, ECD (1989) Preliminary estimates of costs of foodborne disease in Canada and costs to reduce salmonellosis. *Journal of Food Protection* 52(8), p.586-594
- [145] Tokalioglu, S., & Kartal, S. (2004). Bioavailability of soil-extractable metals to tea plant by BCR sequential extraction procedure. *Instrumentation Science and Technology*, 32, p.387–400
- [146] Trienekens J. , Zuurbier P., (2008), Quality and safety standards in the food industry, developments and challenges, *International Journal of Production Economics* 113 p.107–122
- [147] Tsalev D.L. (2011) Atomic Absorption Spectrometry (Flame, Electrothermal, Vapour Generation) in environmental, biological and food analysis in *Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*, 2011, Volume 1, 171-202
- [148] Tsushida T., Takeo T. (1977) Zinc, copper, lead and cadmium contents in green tea. *Journal of Science for the Food and Agriculture* Vol.28 p. 255 – 258

- [149] Turlejska H., Pelnzer U. (2003), Wdrażanie systemu HACCP w małych i średnich przedsiębiorstwach sektora żywnościowego. Poradnik dla kierujących zakładem, Fundacja Programów Pomocy dla Rolnictwa, Warszawa
- [150] UKIE (2003). Rolnictwo ekologiczne. Wydawnictwo UKIE. Warszawa
- [151] Wang W. (1987) *Factors affecting metal toxicity to (and accumulation by) aquatic organisms — Overview* Environment International, Volume 13, Issue 6, 1987, Pages 437-457
- [152] Wiśniewska M. (2005), Od gospodarstwa do stołu: Organizacja i zarządzanie jakością oraz bezpieczeństwem produktu żywnościowego, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk
- [153] Ziegler E.E., Edwards B.B., Jensen R.L. (1978) Absorption and retention of lead by infants. *Pediatric Research* 1978;12:29–34
- [154] Zocche J.J. i inni (2010) Heavy metals and DNA damage in blood cells of insectivore bats in coal mining areas of Catarinense coal basin, Brazil, *Environmental Research* 110 (2010) p.684–691
- [155] Zoonen P., Hoogerbrugge R., Gort S.M., van de Wiel H.J., van't Klooster H.A. (1999) Some practical examples of method validation in analytical laboratory, *Trends in analytical chemistry*. Vol. 18, 9-10, p. 584 – 593
- Raspor P. (2008), Total food chain safety: how good practices can contribute? *Trends in Food Science & Technology* 19(2008) p. 405 – 412
- [156] Żukowska J., Biziuk M. (2008) *Methodological Evaluation of Method for Dietary Heavy Metal Intake*, *Journal of Food Science* Vol. 00, Nr.0, p.R1-R8

Przepisy prawne i normy

- [157] PKN-ISO/IEC Guide 99 Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)
- [158] PN-ISO 3534-3 Statystyka – Terminologia i symbole Część : 3 Planowanie doświadczeń
- [159] PN-ISO 5725-1 Dokładność (Poprawność i precyzja) metod pomiarowych, cz.1: Ogólne zasady i definicje,
- [160] PN-EN ISO 9000:2001 Systemy Zarządzania Jakością – Podstawy i terminologia
- [161] PN-EN ISO 10010:2004 System zarządzania pomiarami. Wymagania dotyczące procesów pomiarowych i wyposażenia pomiarowego
- [162] PN-EN ISO 14082:2004 Artykuły żywnościowe Oznaczanie pierwiastków śladowych Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, żelaza i chromu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji suchej
- [163] PN-EN ISO 14084:2004 Artykuły żywnościowe Oznaczanie pierwiastków śladowych Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi i żelaza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji mikrofalowej
- [164] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące laboratoriów badawczych i wzorujących
- [165] PN-EN 55022:2000/AC:2005 Kompatybilność elektromagnetyczna (EMC). Urządzenia informatyczne. Charakterystyki zaburzeń radioelektrycznych. Poziomy dopuszczalne i metody pomiaru
- [166] PN-EN 61000 Kompatybilność elektromagnetyczna
- [167] Rozporządzenie (WE) nr 1760/2000 Parlamentu Europejskiego i Rady z 17 lipca 2000 r. ustanawiające system identyfikacji i rejestracji bydła i dotyczące etykietowania wołowiny i produktów z wołowiny oraz uchylające rozporządzenie Rady (WE) nr 820/97
- [168] Rozporządzenie (WE) nr 183/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 stycznia 2005 r. ustanawiające wymagania dotyczące higieny pasz
- [169] Rozporządzenie (WE) nr 1830/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 września 2003 r. dotyczące możliwości śledzenia i etykietowania organizmów zmodyfikowanych genetycznie

- oraz możliwości śledzenia żywności i produktów paszowych wyprodukowanych z organizmów zmodyfikowanych genetycznie i zmieniające dyrektywę 2001/18/WE
- [170] Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością
 - [171] Rozporządzenie (WE) nr 852/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych
 - [172] Rozporządzenie (WE) nr 853/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczegółowe przepisy dotyczące higieny w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego
 - [173] Rozporządzenie (WE) nr 854/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące organizacji urzędowych kontroli w odniesieniu do produktów pochodzenia zwierzęcego przeznaczonych do spożycia przez ludzi
 - [174] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych
 - [175] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 2065/2001 z dnia 22 października 2001 r. ustanawiające szczegółowe zasady stosowania rozporządzenia Rady (WE) nr 104/2000 w zakresie informowania konsumentów o produktach rybołówstwa i akwakultury
 - [176] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 10 lipca 2007 r. w sprawie znakowania środków spożywczych (Dz.U. nr 137, poz. 966)
 - [177] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych (Dz. U. z 2008 r. Nr 177, poz. 1094) z późniejszymi zmianami
 - [178] Rozporządzenie nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 28.01.2002
 - [179] Ustawa z dn. 11.05.2001 r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia (Dz.U. Nr 63, Poz. 634)
 - [180] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. Nr 171, poz. 1225)
 - [181] Public Health Security and Bioterrorism Preparedness and Response Act of 2002 (2002) (PL107-188) July 17

Raporty jednostek nadzoru i opracowania statystyczne

- [182] GUS (2007) Budżety gospodarstw domowych w roku 2006
- [183] GUS (2008) Budżety gospodarstw domowych w roku 2007
- [184] GUS (2009) Rocznik Statystyczny 2008, Warszawa, GUS
- [185] Instrukcja organizacyjno – metodologiczna do badania budżetów gospodarstw domowych na lata 2001 – 2004” GUS, s.1-3
- [186] International Tea Committee (2003) Annual Bulletin of Statistics
- [187] Raporty RASFF z roku 2003 - 2009
- [188] STAN ZDROWIA LUDNOSCI W UNII EUROPEJSKIEJ: KU LEPSZEMU ZDROWIU W EUROPIE. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego. 2007
- [189] Stan sanitarny kraju za rok 2007, GIS, Warszawa, 2008
- [190] Stan sanitarny kraju za rok 2008, GIS, Warszawa, 2009
- [191] Stan sanitarny kraju za rok 2009, GIS, Warszawa, 2010

Witryny internetowe

- [192] <http://ecdc.europa.eu>
- [193] http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/notifications_en.htm
- [194] http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_32.pdf
- [195] <http://pl.foodlexicon.org>

- [196] www.aljazeera.com
[197] <http://www.atsdr.cdc.gov> - Agency for Toxic Substances and Disease Registry
[198] <http://www.cdc.gov>
[199] <http://www.codexalimentarius.net>
[200] <http://www.dw-world.de/dw/article/0,,14749913,00.html>
[201] <http://www.env.go.jp>
[202] <http://www.fda.gov>
[203] <http://www.who.int>
[204] faostat.fao.org
[205] wszystkoohandlu.pl/
[206] www.marketresearchworld.net
[207] www.poradnikhandlowca.com.pl/
[208] www.przemysl-spozywczy.pl

Wykaz rysunków w pracy

- Rysunek 1 Rodzaje zagrożeń żywności
- Rysunek 2 Metodologia COI – podział kosztów choroby
- Rysunek 3 Podział kosztów związanych z epidemiami zatruc pokarmowych
- Rysunek 4 Ilość zgłoszeń dotyczących metali ciężkich w ramach systemu RASFF w latach 1996 – 2010
- Rysunek 5 Ilość alertów dotyczących metali ciężkich w ramach systemu RASFF w latach 1996 – 2010
- Rysunek 6 Mechanizm działania metali ciężkich na rośliny
- Rysunek 7 System identyfikacji nowo pojawiających się ryzyk (EMRISK)
- Rysunek 8 Schemat przepływu informacji w systemie RASFF
- Rysunek 9 Integracja dobrych praktyk żywieniowych w systemach zarządzania
- Rysunek 10 Elementy tworzące dobre praktyki bezpieczeństwa żywnościowe
- Rysunek 11 Elementy tworzące dobre praktyki bezpieczeństwa żywnościowe
- Rysunek 12 Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji dla pomiarów zawartości ołowiu w próbkach
- Rysunek 13 Wyniki testu jednorodności wariancji dla pomiarów z czasem mineralizacji 12 i 15 minut

Wykaz wykresów w pracy

- Wykres 1 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w herbacie w latach 1990 – 2010
- Wykres 2 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w tłuszczach w latach 1990 - 2010
- Wykres 3 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w ryżu w latach 1990 - 2010
- Wykres 4 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w mięsie w latach 1990 - 2010
- Wykres 5 Dopuszczalna ilość ołowiu i kadmu w mleku krowim w latach 1990 - 2010
- Wykres 6 Struktura jednostek, do których skierowane było badanie
- Wykres 7 Popularność poszczególnych metod oznaczania metali ciężkich w wodzie i żywności wśród laboratoriów akredytowanych biorących udział w badaniu
- Wykres 8 Odsetek laboratoriów wykorzystujących metodę jako jedyną
- Wykres 9 Liczba metod oznaczania metali ciężkich stosowana przez laboratoria
- Wykres 10 Odsetek laboratoriów wykorzystujących różne dokumenty jako podstawę wykonywania badań
- Wykres 11 Odsetek laboratoriów, w których zidentyfikowano dryf instrumentów (lub w których przedsięwzięto działania temu zapobiegające)
- Wykres 12 Zabiegi stosowane przez laboratoria w celu eliminacji dryfu instrumentu
- Wykres 13 Odsetek laboratoriów zgłaszających problemy w funkcjonowaniu
- Wykres 14 Najczęściej zgłaszane przez laboratoria problemy w funkcjonowaniu laboratoriów badawczych
- Wykres 15 Zawartość wody w herbacie czarnej
- Wykres 16 Zawartość wody w herbacie czarnej granulowanej
- Wykres 17 Zawartość wody w herbacie zielonej
- Wykres 18 Zawartość wody w herbacie czarnej indyjskiej
- Wykres 19 Zawartość popiołu w herbacie czarnej chińskiej

- Wykres 20 Zawartość popiołu w herbacie czarnej indyjskiej
- Wykres 21 Zawartość popiołu w herbacie czarnej granulowanej
- Wykres 22 Zawartość popiołu w herbacie zielonej
- Wykres 23 Zawartość ołowiu w herbacie chińskiej czarnej liściastej oznaczona w różnych warunkach mineralizacji
- Wykres 24 Zawartość ołowiu w herbacie indyjskiej czarnej liściastej i zielonej oznaczona w różnych warunkach mineralizacji (różne masy naważek)
- Wykres 25 Zawartość ołowiu w herbacie granulowanej oznaczona w różnych warunkach mineralizacji (różne masy naważek)
- Wykres 26 Pomiar próby ślepej w różnych warunkach mineralizacji
- Wykres 27 Weryfikacja liniowości pierwszej krzywej wzorcowej
- Wykres 28 Weryfikacja liniowości drugiej krzywej wzorcowej
- Wykres 29 Odzysk metody w różnych warunkach fortyfikacji próbki
- Wykres 30 Możliwości popełnienia błędu przy szacowaniu dryfu – przypadek 1
- Wykres 31 Możliwości popełnienia błędu przy szacowaniu dryfu – przypadek 2
- Wykres 32 Możliwości popełnienia błędu przy szacowaniu dryfu – przypadek 3

Wykaz tabel w pracy

- Tabela 1 Parametry mineralizacji herbaty
- Tabela 2 Parametry mineralizacji popiołu
- Tabela 3 Wyniki oznaczania ołowiu w herbacie czarnej
- Tabela 4 Odzysk metod w kolejnych próbkach
- Tabela 5 Różne poziomy wchłaniania ołowiu przez organizm według różnych autorów

Tabela 6 Oszacowanie wchłonięcia do organizmu ołowiu pochodzącego z herbaty (w ug/kg masy ciała oraz procentowy udział tej ekspozycji w dopuszczalnym PTWI) – przy spożyciu 1,2 kg herbaty rocznie

Tabela 7 Oszacowanie wchłonięcia do organizmu ołowiu pochodzącego z herbaty (w ug/kg masy ciała oraz procentowy udział tej ekspozycji w dopuszczalnym PTWI) – przy spożyciu 1,5 kg herbaty rocznie.

ZAŁĄCZNIKI

- Załącznik 1 Kwestionariusz ankietowy
- Załącznik 2 Świadectwo wzorcowania wagi analitycznej M2P Sartorius
- Załącznik 3 Świadectwo wzorcowania wagi analitycznej WAS160X RADWAG
- Załącznik 4 Wyniki badań ankietowych i laboratoryjnych (nośnik DVD)



6. Czy uczestniczą Państwo w badaniach międzylaboratoryjnych (ILC, PT)?
TAK NIE
7. Czy składali Państwo jakieś powiadomienia w ramach systemu RASFF?
TAK NIE NIE – nie uczestniczymy w RASFF
Jeśli TAK, to czego dotyczyło powiadomienie?
.....
.....
.....
8. Czy uczestniczą Państwo w monitoringu produktów (pod kątem obecności metali ciężkich) finansowanym ze środków zewnętrznych?
TAK NIE
9. Czy podczas walidacji metod wystąpiły problemy?
TAK NIE
10. Jeśli tak to jakiego typu?
.....
.....
.....
11. Czy w ramach badań spotkaliście się Państwo ze zjawiskiem dryftu instrumentu – a jeśli tak, to w jaki sposób to zjawisko jest eliminowane?
.....
.....
.....
12. Jakie są główne problemy podczas przeprowadzania badań?
a. Brak środków na badania (w tym badania porównawcze)
b. Braki kadrowe
c. Braki sprzętowe
d. Brak zleceń od firm
e. Brak zleceń od jednostek nadzoru
f. Inne (jakie?).....
13. Czy bylibyście Państwo zainteresowani doskonaleniem umiejętności pracowników (studia podyplomowe)?
TAK NIE

METRYCZKA

Wielkość laboratorium (zatrudnienie):

Ilość wykonywanych analiz na zawartość metali ciężkich (miesięcznie):

Ilość wykonywanych analiz dotyczących żywności (miesięcznie):

Ilość wykonywanych analiz (miesięcznie)



Laboratorium Wzorcujące
SARTORIUS MECHATRONICS POLAND
 62-025 Kostrzyn, ul. Wrzesińska 70

Tel. (0-61) 647-38-30; email: laboratorium.mechatronics.pl@sartorius.com

Laboratorium wzorcujące akredytowane przez
 Polskie Centrum Akredytacji, sygnatariusza porozumień EA MLA i ILAC MRA
 dotyczących wzajemnego uznawania świadectw wzorcowania.
 Nr akredytacji AP 079.



AP 079



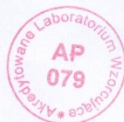
ŚWIADECTWO WZORCOWANIA

Data wydania: 19 października 2009

Nr świadectwa: 424/09

Strona 1/2

PRZEDMIOT WZORCOWANIA	Waga nieautomatyczna elektroniczna typ: M2P wytwórca: SARTORIUS rok produkcji 2000 - obciążenie maksymalne $Max = 0,5/1/2$ g - działka elementarna $d = 0,001/0,002/0,005$ mg	nr fabryczny: 11710710
ZGŁASZAJĄCY	Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu - Dział ds. Aparatury Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań	
UŻYTKOWNIK	Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań	
MIEJSCE WZORCOWANIA	Laboratorium Użytkownika	
METODA WZORCOWANIA	Instrukcja wewnętrzna nr I 10.01 wydanie 4 z 10.09.2007 "Wzorcowanie wag elektronicznych" - wzorcowanie liniowe	
WARUNKI ŚRODOWISKOWE	Temperatura otoczenia: $(22,1 + 22,7)$ °C Wilgotność względna: $(47,2 + 50,2)$ %	
DATA WYKONANIA WZORCOWANIA	16 października 2009	
SPÓJNOŚĆ POMIAROWA	Wyniki wzorcowania zostały odniesione do państwowego wzorca jednostki miary masy utrzymywanej w GUM poprzez zastosowanie wzorców masy klasy dokładności: E2- kpl nr 80832366.	
WYNIKI WZORCOWANIA	Podano na stronie 2 niniejszego świadectwa wraz z wartościami niepewności pomiaru.	
NIEPEWNOŚĆ POMIARU	Niepewność pomiaru została określona zgodnie z dokumentem EA – 4/02. Podane wartości niepewności stanowią niepewności rozszerzone przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k=2$.	



KIEROWNIK LABORATORIUM

mgr inż. Ryszard Nowak

Niniejsze świadectwo może być okazywane lub kopiowane tylko w całości.

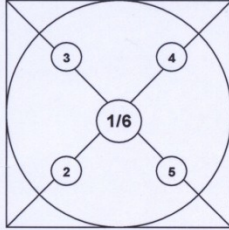
ŚWIADECTWO WZORCOWANIA wydane przez LABORATORIUM AKREDYTOWANE Nr AP 079

Data wydania: 19 października 2009

Nr świadectwa: 424/09

Strona 2/2

Błąd wskazań przy niecentrycznym ustawieniu obciążenia na nośni wagi przedstawiono w poniższej tabeli: L = nie sprawdzano!

WYNIKI
WZORCOWANIA

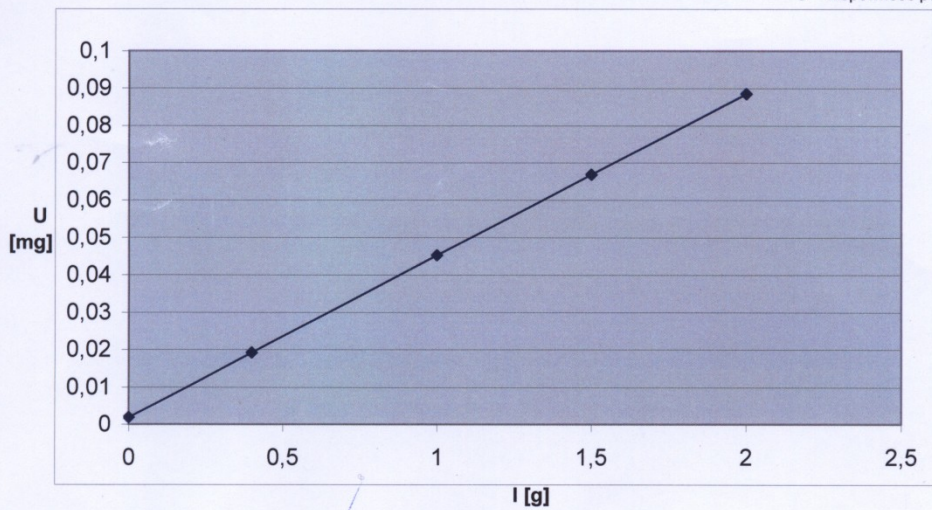
Wynik przeprowadzonego wzorcowania przedstawiono poniżej:

Wartość poprawna masy	Wskazanie wagi	Poprawka	Niepewność pomiaru
m	\bar{x}	p	U
[g]	[g]	[mg]	[mg]
0,4	0,400009	+0,009	0,010
1	1,000005	-0,003	0,010
1,5	1,500012	0	0,016
2	2,000015	+0,002	0,010

Charakterystyka liniowa wzorcowanej wagi:

$$U = 0,0019 + 4,3E-05 \cdot I \quad \text{mg}$$

gdzie: I – wskazanie wagi
U – niepewność pomiaru



Do obliczeń przyjęto gęstość wzorców 8000 kg/m^3 i gęstość powietrza $(1,2 \pm 0,12) \text{ kg/m}^3$.

Wzorcował:

mgr inż. Mariusz Cwiąkała

Sprawdził:

mgr inż. Ryszard Nowak



Laboratorium Wzorcujące
SARTORIUS MECHATRONICS POLAND

62-025 Kostrzyn, ul. Wrzesińska 70
Tel. (0-61) 647-38-30; email: laboratorium.mechatronics.pl@sartorius.com

Laboratorium wzorcujące akredytowane przez
Polskie Centrum Akredytacji, sygnatariusza porozumień EA MLA i ILAC MRA
dotyczących wzajemnego uznawania świadectw wzorcowania.
Nr akredytacji AP 079.



AP 079



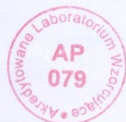
ŚWIADECTWO WZORCOWANIA

Data wydania: 19 października 2009

Nr świadectwa: 425/09

Strona 1/2

PRZEDMIOT WZORCOWANIA	Waga nieautomatyczna elektroniczna typ: WAS160X wytwórca: Radwag rok produkcji 2006 - obciążenie maksymalne $Max = 160\text{ g}$ - działka elementarna $d = 0,1\text{ mg}$	nr fabryczny: 161468/06
ZGŁASZAJĄCY	Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu - Dział ds.. Aparatury Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań	
UŻYTKOWNIK	Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań	
MIEJSCE WZORCOWANIA	Laboratorium użytkownika - p. 034	
METODA WZORCOWANIA	Instrukcja wewnętrzna nr I 10.01 wydanie 4 z 10.09.2007 "Wzorcowanie wag elektronicznych" - wzorcowanie liniowe	
WARUNKI ŚRODOWISKOWE	Temperatura otoczenia: $(21,0 \pm 22,4) \text{ }^\circ\text{C}$ Wilgotność względna: $(43,7 \pm 46,6) \%$	
DATA WYKONANIA WZORCOWANIA	16 października 2009	
SPÓJNOŚĆ POMIAROWA	Wyniki wzorcowania zostały odniesione do państwowego wzorca jednostki miary masy utrzymywanego w GUM poprzez zastosowanie wzorców masy klasy dokładności: E2- kpl nr 80832366.	
WYNIKI WZORCOWANIA	Podano na stronie 2 niniejszego świadectwa wraz z wartościami niepewności pomiaru.	
NIEPEWNOŚĆ POMIARU	Niepewność pomiaru została określona zgodnie z dokumentem EA – 4/02. Podane wartości niepewności stanowią niepewności rozszerzone przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $k=2$.	



KIEROWNIK LABORATORIUM

mgr inż. Ryszard Nowak

Niniejsze świadectwo może być okazywane lub kopiowane tylko w całości.

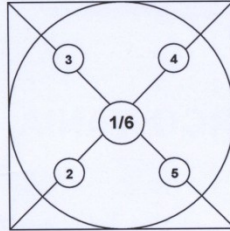
ŚWIADECTWO WZORCOWANIA wydane przez LABORATORIUM AKREDYTOWANE Nr AP 079

Data wydania: 19 października 2009

Nr świadectwa: 425/09

Strona 2/2

Błąd wskazań przy niecentrycznym ustawieniu obciążenia $L = 50 \text{ g}$
na nośni wagi przedstawiono w poniższej tabeli:



1.	+0,1 mg
2.	+0,2 mg
3.	+0,2 mg
4.	+0,1 mg
5.	+0,1 mg
6.	+0,1 mg

**WYNIKI
WZORCOWANIA**

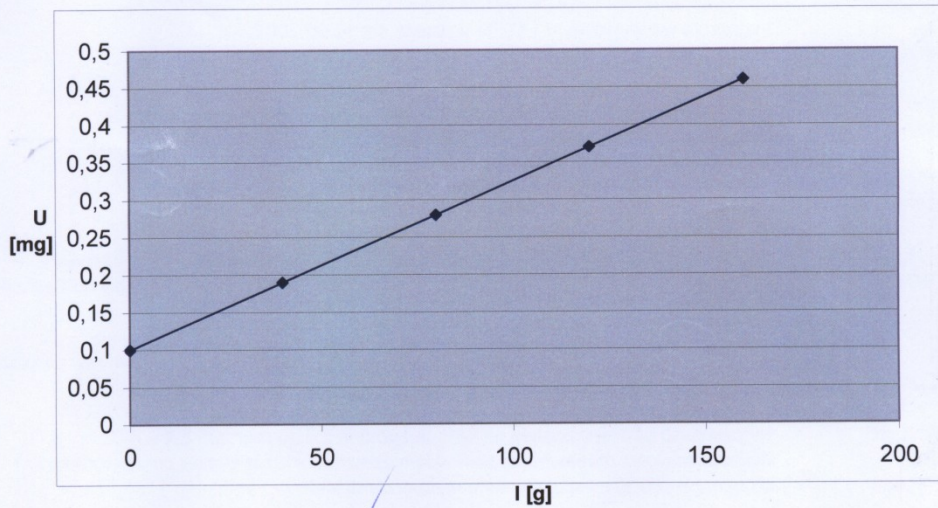
Wynik przeprowadzonego wzorcowania przedstawiono poniżej:

Wartość poprawna masy m	Wskazanie wagi \bar{x}	Poprawka p	Niepewność pomiaru U
[g]	[g]	[mg]	[mg]
40	40,00012	-0,07	0,11
80	80,00017	-0,14	0,14
120	120,00022	-0,15	0,12
160	160,00025	-0,20	0,16

Charakterystyka liniowa wzorcowanej wagi:

$$U = 0,1 + 2,3E-06 \cdot I \quad \text{mg}$$

gdzie: I – wskazanie wagi
U – niepewność pomiaru



Do obliczeń przyjęto gęstość wzorców 8000 kg/m^3 i gęstość powietrza $(1,2 \pm 0,12) \text{ kg/m}^3$.

Wzorcował:

mgr inż. Mariusz Cwiąkała

Sprawdził:

mgr inż. Ryszard Nowak