

CONȚINUTUL ÎN METALE GRELE DIN LEGUME ȘI FRUCTE. FACTORI DE INFLUENȚĂ ȘI ASPECTE LEGISLATIVE

HEAVY METALS CONTENT OF VEGETABLES AND FRUIT. FACTORS OF INFLUENCE AND JURIDICAL ASPECTS

Simona-Diana CUMPĂȚĂ, BECEANU D.

Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară
„Ion Ionescu de la Brad” Iași

***Abstract:** The environment pollution with heavy metals (Pb, Hg, Co, Cu, Ni, Zn etc) is due mainly to the activity of humans. High quantities of these metals can be toxic for all organisms. Still, some of them, called microelements, are necessary as components of enzymes or other proteins involved in major metabolic pathways.*

The entry of heavy metals from the polluted environment in plants is influenced by different factors and stopped through several mechanisms. Their presence in plants can have effects on different physiological processes: photosynthesis, respiration, transpiration, cell membrane permeability, affecting even the whole process of plant growth (if they reach a certain concentration level).

Using heavy metal contaminated vegetal products in alimentation can have important effects on short or long terms, depending on the intensity and action period of the polluting factor.

Surse de metale grele pentru plante, animale și om

În categoria metalelor grele intră o serie de elemente chimice, cu mare toxicitate pentru organismele vii. Efectul toxic se manifestă la depășirea unui anumit prag sub care unele (Co, Cu, Fe, Ni, Zn) pot fi chiar componente esențiale ale unor proteine implicate în diferite căi metabolice. Astfel, dacă alimentele ar fi complet lipsite de metale atunci ar apărea deficiențe nutriționale (Lee, Susan, 1990).

Metalele grele se găsesc în diferite concentrații în sol, apă, aer, alimente de origine vegetală sau animală, în funcție de diferiți factori care determină poluarea acestora.

Aerul poate fi o sursă de contaminare reprezentând o cale de vehiculare a metalelor și de depunere a lor pe sol, plante (de exemplu emisia de plumb de la automobile). Contaminarea cu metale grele a aerului este rezultatul numeroaselor activități antropogene: combustia cărbunelui, petrolului, producția de metale neferoase, producerea de oțel și fier, producția de ciment, instalații pentru epurarea gazelor reziduale, acumularea și incinerarea deșeurilor etc.

Sursele de metale în sol pot fi: folosirea fertilizatorilor, pesticide care conțin metale (fungicide ce conțin mercur, cupru, arsen, zinc etc.). Bineînțeles că în funcție de tipul solului și localizarea geografică, acesta conține cantități ridicate

de metale grele (în România la Baia Mare, Copșa Mică) sau poate fi deficient în acestea.

Nivelurile concentrațiilor de metale grele în soluri uscate necontaminate menționate în literatură sunt: crom 50 $\mu\text{g/g}$, cobalt 8 $\mu\text{g/g}$, cupru 12 $\mu\text{g/g}$, plumb 15 $\mu\text{g/g}$, magneziu 450 $\mu\text{g/g}$, molibden 1,5 $\mu\text{g/g}$, nichel 25 $\mu\text{g/g}$, vanadiu 90 $\mu\text{g/g}$, cadmiu 0,4 $\mu\text{g/g}$, mercur 0,06 $\mu\text{g/g}$, zinc 40 $\mu\text{g/g}$ (Lee, Susan, 1990). Nivele ridicate natural în sol pot rezulta ca urmare a proceselor geologice, însă în cea mai mare parte rezultă în urma agriculturii și a activității industriale.

Apa poate fi o importantă sursă de contaminare, ca urmare a deversărilor, activității stațiilor de epurare și preepurare, descărcării apelor de canalizare, a deșeurilor menajere. Duritatea apei și conținutul de compuși organici pot determina îmbogățirea acesteia cu plumbul din conductele străbătute (Banu, C., 1982).

De asemenea, o importantă sursă de contaminare cu metale grele a alimentelor poate fi contactul cu mașinile, instalațiile sau utilajele de prelucrare, păstrarea conservelor în ambalaje metalice. Există și surse accidentale, de exemplu utilizarea de recipiente și țevi la instalații clandestine de fabricat rachiu, folosirea diferiților compuși ai unor metale grele pentru spoire etc.

Pentru om o importantă sursă de intoxicări o reprezintă și specificul locului de muncă, ducând la apariția unor boli profesionale în anumite industrii.

Efectul toxic al metalelor la nivelul țesuturilor și celulelor vegetale

Variază în funcție de concentrație, la concentrații mari poate fi inhibat chiar întregul proces de creștere și dezvoltare al plantei, în timp ce la concentrații mai mici efectele sunt foarte reduse sau chiar absente.

La pătrunderea în plantă aceste elemente trebuie să treacă mai întâi bariera membranelor celulare. S-a demonstrat că unele metale pot provoca modificări ale permeabilității membranare, cu pierderi de ioni de potasiu. De exemplu, la o plantă spontană sudică din fam. Caryophyllaceae, *Silene cucubalus*, permeabilitatea membranei era pierdută imediat prin adăugarea de cupru.

Se pare că *ATP-azele* plasmalemei, responsabile de fluxul și echilibrarea ionilor la nivel membranar, ar fi în primul rând afectate de metale. Astfel, adăugarea de cationi de zinc, cadmiu, mercur și plumb, la rădăcinile de porumb, determină inhibarea activității Mg^{2+} -*ATP-azei* și respectiv a efluxului proton-ion. În mod contrar, la orez s-a observat că după aplicarea de cadmiu și nichel s-a produs o intensificare a activității Mg^{2+} -*ATP-azei*.

Metalele grele prezintă o afinitate ridicată pentru grupările carboxil și sulfhidril, în funcție de proprietățile fizico-chimice ale acestora. Astfel, oxidarea și formarea punților disulfurice de către grupările sulfhidril ale proteinelor membranare din eritrocite, joacă un rol important în mecanismul de distrugere celulară și hemoliza ulterioară cauzată de cupru.

Formarea radicalilor liberi activi (H_2O_2 peroxidul de hidrogen, O_2^- anion superoxid, OH^- radicalul hidroxil) în celulele aerobe, are loc la rate destul de mici. Metalele grele determină mărirea vitezei de formare a acestor radicali liberi, având ca urmare inițierea unui proces de peroxidare a lipidelor, ceea ce duce la alterarea funcționării biomembranelor.

Inhibarea enzimatică este de asemenea unul dintre efectele metalelor grele, funcționând prin același mecanism principal al afinității pentru grupările sulfhidril necesare activității catalitice, prin oxidarea acestora sau prin substituirea unor cationi divalenți din alcătuirea enzimei.

Efectele produse de metalele grele asupra diferitelor enzime sunt specifice în funcție de metoda de aplicare. La soia, de exemplu, aplicarea „in vivo” de cadmiu și plumb a produs stimularea intensității respirației, ca urmare a necesității producerii ATP prin fosforilare oxidativă, deoarece rata fotofosforilării a fost redusă.

S-a arătat „in vitro” că una dintre cele mai afectate enzime este *nitrat-reductaza* care catalizează prima reacție de asimilare a nitraților.

Un efect important evidențiat în cazul unor metale ca mercur, cobalt, cadmiu, zinc este inhibarea sintezei de pigmenți clorofilieni (*Phaseolus vulgaris*, unele specii de alge). Efecte inhibitoare au fost observate și la nivelul fotosistemului II al fotosintezei. La *Lycopersicon esculentum* a fost inhibat de ionii de cadmiu și zinc, în timp ce la *Phaseolus vulgaris* același efect l-au avut și ionii de cobalt. Fotosistemul I este mai puțin sensibil.

Mai multe enzime ale ciclului Calvin sunt afectate direct de metale. S-ar părea că un prim efect al ionilor de cadmiu la nivelul frunzelor este de închidere a stomatelor și respectiv de inhibare a fixării CO₂ la nivelul cloroplastelor (spanac).

S-au stabilit 2 mecanisme principale de inhibare a activității enzimatice sub acțiunea metalelor:

- legarea metalelor la grupările funcționale (-SH) importante pentru activitatea catalitică;
- substituția ionului din structura enzimei cu unul toxic, respectiv determinarea carenței de ioni necesari pentru metaloenzime.

Efectele metalelor aplicate „in vitro” pot de cele mai multe ori să fie diferite de cele produse „in vivo”. Pentru ca metalul să genereze un efect inhibitor trebuie să se găsească într-o formă activă și la o concentrație inhibitoare pentru a putea interacționa, respectiv pentru a putea intra în competiție cu metalul din structura enzimei.

La diferite concentrații ridicate, unele metale pot însă determina și efecte de inducție enzimatică. Acest proces este însă unul secundar și apare doar ca urmare a aplicării „in vivo” a metalelor. De exemplu, inducția *peroxidazei* a fost observată la diferite specii de plante, în frunze și rădăcini, după aplicarea unor cantități toxice de cadmiu, cupru, nichel, plumb, mercur (inducția *peroxidazei* poate fi determinată și de alți factori: infecții patogene, poluarea aerului cu SO₂). O intensificare a activității *catalazei* a fost observată în urma aplicării de doze toxice de plumb la *Zea mays*, iar la *Allium cepa* sub acțiunea mercurului. Într-un mod similar, enzimele implicate în metabolismul intermediar (ciclul Krebs): *izocitrat-dehidrogenaza*, *malat-dehidrogenaza*, *glutamat-dehidrogenaza* suferă un proces de inducție.

În ceea ce privește interacțiunea cu acizii nucleici, majoritatea studiilor au fost efectuate pe bacterii și animale, datele privind plantele superioare fiind

puține. Interacțiunea cu acizii nucleici (atât ADN cât și ARN) poate fi directă sau indirectă și se datorează numeroșilor centri nucleofili prezenți la nivelul acizilor nucleici. Aceștia reprezintă situsuri de legare pentru metale, la nivelul cărora pot genera ruperi de catenă (ADN), depurinare care poate avea efecte mutagene (Cu, Ni, Cr).

De asemenea, efectele metalelor asupra enzimelor implicate în metabolismul acizilor nucleici, pot cauza indirect alterări ale fidelității replicării. De asemenea, s-a observat o intensificare a activității enzimelor hidrolitice ca *ribonucleaza* și *deoxiribonucleazle*, după aplicarea „in vivo” a cadmiului la plantulele de *Glycine max* (Farago, Margaret, 1994).

Mecanisme de apărare a plantelor împotriva toxicității metalelor

Plantele și-au dezvoltat diferite mecanisme de apărare împotriva efectului de stres determinat de prezența metalelor toxice.

Mecanismele pot fi clasificate în două categorii:

- 1.- cele care previn interacțiunea metal-situs și
- 2.- cele care contracarează efectele provocate de metale.

Mecanismele din prima categorie pot acționa:

1.1- la nivelul plantei, prin modificarea permeabilității membranei celulare ale rădăcinii, respectiv ale celulelor filamentelor fungice micorizante, sau

1.2- la nivel celular prin:

1.2.1- legarea metalelor la nivelul membranei celulare a rădăcinii, care sunt direct expuse contactului cu metalele din sol (legarea la grupările carboxilice ale pectinelor sau alte grupări ale proteinelor membranare);

1.2.2- reducerea preluării active a ionilor metalici în celule la nivelul mecanismelor de transport celular;

1.2.3- translocarea metalelor în compartimente celulare (ex.: vacuole) în care contactul cu situsurile lor de acțiune nu poate avea loc;

1.2.4- sechestrarea în citoplasmă a ionilor metalici prin cuplarea cu o categorie de polipeptide denumite *fitochelatine*, care se pare că joacă un rol important în controlul concentrației ionilor metalici.

2. Mecanisme care neutralizează efectele negative ale ionilor constau în prezența moleculelor de glutation, acid ascorbic, tocoferol, β -caroten și flavonoide care funcționează ca importanți reductori (reduc radicalii liberi reactivi rezultați din acțiunea metalelor) (Farago, Margaret, 1994).

Acumularea metalelor grele în produsele alimentare vegetale

Contaminarea cu metale grele a produselor alimentare de origine vegetală se realizează din sol și atmosferă, mai ales în condițiile în care culturile se află în vecinătatea întreprinderilor, apelor reziduale orașenești, străzi intens circulate etc.

Toxicitatea metalelor grele este influențată de solubilitatea metalului și a compușilor metalici. Pe de altă parte s-a evidențiat un sinergism de potențare între Cu și Zn, Cu și As, Cu și Sn, Zn și As, dar un antagonism între aceste elemente și Pb. Efectul sinergic sau antagonic depinde însă de doza și durata de aplicare a substanțelor (Catană, Luminița, 2002).

Plumbul este utilizat sub formă de tetraetil de plumb la aditivarea benzinelor. Prin eliminarea lui cu gazele de eșapament are loc poluarea aerului și respectiv a terenului învecinat carosabilului pe o distanță de 200-250 m. Plante ca varza, țelina, sfecla, porumbul, piersicul colectează mult plumb (Beceanu, D., 2002).

Mercurul provine din folosirea de pesticide, din emisii de gaze sau ape industriale. Are capacitatea de a precipita proteine citoplasmatică și de a bloca unele enzime. Cantitatea de mercur din alimentele produse în România este scăzută (0,02 mg/kg) (Banu, C., 1982).

Cadmiul se folosește în aliajele inox, în tehnica dentară, colorant în emailarea vaselor etc. Folosirea de îngrășăminte (cu reziduuri de Cd) duce la acumularea acestuia în sol, de unde este preluat de plante, migrând rapid în organele acestora. Orezul, grâul acumulează cantități mari de cadmiu.

Mercurul și cadmiul se acumulează în fito și zooplancton, moluște crustacee, insecte acvatice, specii de pești rezistenți la prezența lui.

Zincul prezintă un rol biologic important, dar în cazul unor cantități ridicate determină efecte toxice. Este utilizat sub formă de compuși (oxid, sulfură, sulfat, clorură) în diferite întreprinderi industriale. Folosirea insecticidelor și fungicidelor pe bază de compuși organici ai zincului duc la contaminarea produselor agroalimentare și a furajelor. Se acumulează în fasole, porumb, sorg.

Cuprul este utilizat în tratamente fitosanitare (combaterea algelor verzi în bazine, a maladiilor viței de vie), precum și în industrie. Se acumulează în principal în legumele rădăcinoase.

Staniu (cositorul) este utilizat atât în industrie (ambalaje metalice pentru conserve, tacâmuri), cât și în agricultură. Contaminarea produselor se realizează prin utilizarea diferitelor fungicide și prin contactul cu utilajele de prelucrare sau ambalajele de păstrare. Cationii necombinați nu sunt toxici spre deosebire de compușii săi, clorura și tetraclorura de staniu. S-a constatat acumularea lui în compoturi de cireșe, prune, caise, sucul de tomate și conservele de fasole în timpul păstrării (Beceanu, D., 2002, Banu, C., 1982).

Arsenul este un element prezent în organisme, având rol incomplet elucidat. Este utilizat în terapeutică, în industria alimentară și în agricultură, reziduurile sale fiind active ani de zile.

Fructele proaspete pot conține maximum 0,5 mg/kg As, 0,05 mg/kg Cd, 0,5 mg/kg Pb, 5 mg/kg Zn, 5 mg/kg Cu, 0,05 mg/kg Hg.

Legumele de frunze pot conține până la 0,2 mg/kg Cd, 0,5 mg/kg Pb, 0,03 mg/kg Hg.

Legume proaspete (exceptând cele de frunze) vor conține până la 0,5 mg/kg Pb, 0,5 mg/kg As, 0,1 mg/kg Cd, 0,05 mg/kg Hg, 5,0 mg/kg Cu, .

Legumele conservate în apă nu vor depăși 0,5 mg/kg Pb, 0,5 mg/kg As, 0,1 mg/kg Cd, 15 mg/kg Zn, 5 mg/kg Cu, 150 mg/kg Sn.

Legumele conservate în ulei, oțet, bulion, pot conține maximum 0,5 mg/kg As, Pb, 0,1 mg/kg Cd, 20 mg/kg Zn, 7,0 mg/kg Cu, 150 mg/kg Sn.

Compoturile, nectarurile, sucurile pasteurizate de fructe vor conține cel mult 0,5 mg/kg As, Pb, 0,05 mg/kg Cd, 5 mg/kg Cu, 0,05 mg/kg Hg, 150 mg/kg Sn (Gherghi, A., 2001)

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. **Banu, C. și colab., 1982** - *Produsele alimentare și inocuitatea lor*, Edit. Tehnică, București;
2. **Beceanu, D., 2002** – *Tehnologia produselor horticoale*, Vol. I, Edit. PIM, Iași;
3. **Bouguerra, Mohamed Larbi, 1997** - *La pollution invisible*, Presses Universitaires de France, Paris;
4. **Catană, Luminița, 2002** - *Posibilități de reducere a conținutului de metale grele din produsele horticoale industrializate*, Hortinform 7/119;
5. **Derache, R. și colab., 1986** - *Toxicologie et sécurité des aliments*, Edit. Technique et Documentation - Lavoisier, Paris;
6. **Farago, E. Margaret, 1994** - *Plants and the Chemical Elements*; VCH Weinheim, Germania;
7. **Gherghi, A. și colab., 2001** - *Biochimia și fiziologia legumelor și fructelor*, Edit. Academiei Române, București;
8. **Lee, M. Susan, 1990** - *Metals in foods. A literature survey*, No. 12, The British Food Manufacturing Industries Research Association, Surrey, UK;
9. **Measnicov, M., 1998** - *Poluarea cu plumb*, Hortinform 8/27;
10. **Measnicov, M., 1998** - *Poluarea cu alte metale grele*, Hortinform 10/74;
11. **Roșca, C. și colab., 2003** - *Cercetări privind influența poluării cu metale grele asupra fotosintezei și metabolismului la măr*, Hortinform 5/129;