

ПРИСУТНІСТЬ СВИНЦЮ І КАДМІЮ В ПШЕНИЦІ ВКРАЙ НЕОБХІДНО ГАРМОНІЗУВАТИ З МІЖНАРОДНИМИ НОРМАМИ

ООН визнала ці глобальні забруднювачі пріоритетними, тож вони потребують першочергового контролю

**С.ГАРИНА,
Р.ТАРАСЕНКО,**
кандидати технічних наук,
С.НОВОЖИЛОВА,
кандидат біологічних наук
Національний
університет біоресурсів
і природокористування України
(м. Київ)

Свинець (Pb) - метал IV групи, побічної підгрупи за періодичною системою. Основні промислові джерела викиду в довкілля свинцю - виплавляння заліза (12 %), свинцю (5 %), міді (5 %), спалювання вугілля та вихлопні гази автотранспорту, оскільки бензин містить свинцеву присадку як детонатор. У дітей навіть низькі дози свинцевого отруєння спричиняють зниження інтелектуального розвитку, послаблення уваги та вміння зосередитися, відставання у читанні, розвиток агресивності, гіперактивність та інші аномалії в поведінці. Високі дози інтоксикації призводять до розумової відсталості, коми, паралічу й загибелі дитини. Шкідлива дія свинцю на здоров'я дорослих проявляється у порушенні діяльності нервової системи, печінки, нирок, зниженні репродуктивної функції, істотному ураженні серцево-судинної системи, анемії.

Кадмій (Cd) - метал II групи, побічної підгрупи за періодичною системою. Його широко використовують у металургійній промисловості та під час виробництва лужних акумуляторів. Він входить до складу деяких фарб, здатен накопичуватися у фосфатних добривах і біогенних опадах. **Однак найбільше потрапляння кадмію в атмосферу пов'язане з роботою сталеливарних заводів і спалювання різноманітних відходів, унаслідок чого антропогенне забруднення утричі перевищує надходження його від природних джерел. У природі цей елемент не зустрічається у вільному вигляді й не утворює специфічних руд.**

Потрапляючи до організму людини з харчовими продуктами, кадмій може призвести до порушення функціонування печінки та нирок, а також спричинити рак легенів і простати, оскільки справляє канцерогенну дію. Результати порівняння норм токсичних елементів за національними й міжнародними нормативними документами наведені в табл. 1.

До токсичних елементів, вміст яких контролюють у зерні за міжнародними вимогами, належать свинець і кадмій. Адже вони відзначаються високою токсичністю і здатністю накопичуватися в організмі людини при тривалому надходженні з харчовими продуктами.

Pb 82 свинець lead 207,2 ± 1	4 18 32 18 8 2	48 кадмій cadmium 112,411 ± 1	2 18 18 8 2
---	-------------------------------	--	-------------------------

Таблиця 1. Порівняльний аналіз допустимих рівнів свинцю і кадмію у зернових

Зернові культури	Назва елемента	Максимально допустимий вміст елемента, мг/кг		
		МБТ 5061-89 ДСТУ3768:2004 ДСТУ3769:1998 ДСТУ4525:2006	Стандарти Кодекс Аліментаріус Комісії	Регламент ЄЕС 1881/2006
Пшениця, ячмінь, кукурудза	Свинець	0,5 (для продовольчих і технічних потреб, експорту) 5,0 (для кормових потреб)	0,2	0,2
Пшениця	Кадмій	0,1 (для продовольчих і технічних потреб, експорту) 0,3 (для кормових потреб)	0,2	0,2
Ячмінь, кукурудза	Кадмій	0,1 (для продовольчих і технічних потреб, експорту) 0,3 (для кормових потреб)	0,1	0,1

Таблиця 2. Статистичні показники результатів вимірювань вмісту свинцю і кадмію у пшениці за даними різних організацій

Назва показника	Вміст свинцю Pb, мг/кг			Вміст кадмію Cd, мг/кг		
	Київмлин	Полтава	Вет.-сан. експ.	Київмлин	Полтава	Вет.-сан. експ.
Кількість вимірювань вихідна, шт	34	230	97	34	230	97
Кількість вилучених аномальних (максимальних) даних, %	0	1,3	5	9	2,2	0
Середнє значення	0,302	0,285	0,511	0,067	0,034	0,021
Абсолютна похибка середнього значення	0,032	0,015	0,186	0,005	0,002	0,005
Середнє квадратичне відхилення	0,094	0,116	0,91	0,116	0,016	0,24
Коеф. варіації, %	31,18	40,65	173,28	23,07	45,73	114,11

Таким чином, вітчизняні норми присутності свинцю в зернових культурах у 2,5 раза перевищують європейські та міжнародні показники. Вміст кадмію у пшениці більш жорсткіший порівняно з міжнародними показниками, але однаковий у ячмені та кукурудзі. **Отже, необхідно переглядати норми наявності свинцю в зернових та оптимізувати вміст кадмію у пшениці відповідно до міжнародних вимог. Це потрібно для підвищення конкурентоспроможності вітчизняної зернової продукції та усунення не тарифних бар'єрів у зовнішній торгівлі.** З цієї метою автори запросили з різних організацій і закладів України дані щодо вимірювання присутності свинцю і кадмію у зразках пшениці - значимої експортної статті держави.

Отримані дані становили вибірку лише 361 зразка, що недостатньо для прийняття однозначних висновків. З різних причин відсутня також інформація щодо регіону походження зразків, що серйозно ускладнює інтерпретацію результатів. Статистичній обробці підлягали результати вимірювань вмісту свинцю і кадмію у пшениці, надані АТ "КІІВМЛИН", Полтавською державною хлібною інспекцією й Державним НДІ з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи за 2005-2009 роки. **Аналіз проводили із застосуванням відповідних методів математичної статистики й теорії ймовірності з рівнем значущості $\alpha=0,05$. Результати статистичної обробки наведені у табл. 2.**

Отже, середнє значення вмісту Pb коливається від 0,285 до 0,511, Cd - від 0,021 до 0,067. Окрім цього, виявлені відмінності в значеннях коефіцієнта варіації: Pb - від 31,18 до 173,28 %, Cd - від 23,07 до 114,11 %. Найбільший коефіцієнт варіації спостерігався за результатами вимірювань, виконаних в АТ "КІІВМЛИН". **Для перевірки статистичної значущості різниці між середніми й значимими дисперсіями застосовували критерій Ст'юдента й Фішера, а також засоби MS Excel для їх реалізації. Приклади перевірки однорідності дисперсій за критерієм Фішера й рівності середніх за критерієм Ст'юдента наведені в табл. 3 і 4.**

Висновок щодо статистичної значущості різниці між дисперсіями приймається за результатами порівняння F і $F_{крит}$. Якщо $F > F_{крит}$, то між дисперсіями виявлена статистично значуща різниця. Коли ж $F < F_{крит}$, тоді вона не є такою. Тобто, порівнювані дисперсії однорідні. Як і у випадку, що розглядається. **Оскільки за результатами порівняння дисперсій встановлено, що вони однорідні, то обрано відповідний t-тест для співставлення середніх значень, результати яких наведені в табл. 4.**

Якщо t-статистика за модулем $> t$ критично двостороннє, то між середніми порівнюваними значеннями існує статистично значуща різниця. Коли ж t-статистика за модулем $<$ критично двостороннє, то різниці відсутня. У даному випадку статистично значущої різниці між середніми показниками з рівнем надійності $\alpha=0,05$ не виявлено. Дані порівняльного аналізу інших варіантів наведені в табл. 5.

За результатами порівняння дисперсій і середніх показників зразки пшениці, які аналізували різні організації, відрізняються за дисперсіями й середніми значеннями за винятком Полтави й Київщини. **Результати порівняльного аналізу вимірювань вмісту свинцю і кадмію за роками наведені в табл. 6. Співставлення результатів вимірювань коефіцієнта варіації за присутністю свинцю в розрізі років у зразках пшениці наведені в табл. 7.** Аналогічну роботу провели й стосовно визначення присутності кадмію у зразках пшениці за роками. Порівняльний аналіз результатів вимірювань наведено в табл. 8.

Результати вимірювань присутності свинцю і кобальту в зразках пшениці, виконаних різними організаціями в різні роки, були об'єднані в одну вибірку. Основні статистичні показники до й після виявлення і вилучення аномальних даних визначалися за допомогою засобу MS Excel "Описательная статистика" і наведені в табл. 10 і 11.

Згідно отриманих результатів, аномальні дані обумовлені наявністю деякої кількості значень, які істотно перевищують середнє значення і за правилом 3σ повинні бути вилучені з досліджуваної вибіркової сукупності. **Зазвичай, такі значення і причини їх появи аналізуються**

Таблиця 3. Перевірка однорідності дисперсій за критерієм Фішера засобами MS Excel

Pb	Полтава	Київщин
Двовибірковий F-тест для дисперсії		
	Мінлива 1	Мінлива 2
Середнє	0,285110132	0,302352941
Дисперсія	0,013490585	0,009157932
Спостереження	227	34
df	226	33
F	1,473103838	
P(F<=f) одностороннє	0,091592822	
F критичне одностороннє	1,615894465	

Таблиця 4. Порівняння середніх значень дисперсій

Двовибірковий t-тест з однаковими дисперсіями		
	Полтава	Київщин
	Мінлива 1	Мінлива 2
Середнє	0,285110132	0,302352941
Дисперсія	0,013490585	0,009157932
Спостереження	227	34
Об'єднана дисперсія	0,012938548	
df	259	
t-статистика	-0,82432292	
P(T<=t) одностороннє	0,20525729	
t критичне одностороннє	1,650758134	
P(T<=t) двостороннє	0,410514579	
t критичне двостороннє	1,969165499	

Таблиця 5. Результати порівняння середніх значень вмісту свинцю та кадмію і дисперсій за даними різних організацій

Організації	Pb		Cd	
	Дисперсії	Статистична різниця між середніми показниками	Дисперсії	Статистична різниця між середніми показниками
Полтава Київщин	однорідні	не значуща	однорідні	значуща
Полтава Вет.-мед. експ.		значуща	не однорідні	значуща
Київщин Вет.-мед. експ.		значуща	не однорідні	значуща

Таблиця 6. Результати вимірювань вмісту свинцю за роками

Середнє значення вмісту Pb					
Роки	2005	2006	2007	2008	2009
Київщин	0,293	0,269	0,359	0,301	
Полтава			0,239	0,318	0,275
Вет.-мед. експ.		0,023		0,012	
Середнє	0,293	0,146	0,299	0,210	0,275

Таблиця 7. Результати вимірювань коефіцієнта варіації щодо вмісту свинцю за роками

Коефіцієнт варіації за вмістом свинцю					
Роки	2005	2006	2007	2008	2009
Київщин	37,5	41,1	16,8	17,5	
Полтава			50,4	32	35,6
Вет.-мед. експ.		269		105	
Середнє	37,5	115,05	33,6	51,5	35,6

Таблиця 8. Результати вимірювання вмісту кадмію за роками

Середнє значення вмісту Cd					
Роки	2005	2006	2007	2008	2009
Київмлин	0,056	0,062	0,080	0,301	
Полтава			0,036	0,038	0,038
Вет.-мед. експ.		0,015		0,032	
Середнє	0,056	0,039	0,058	0,124	0,038

Таблиця 9. Результати вимірювань коефіцієнта варіації щодо вмісту кадмію за роками

Коефіцієнт варіації Cd					
Роки	2005	2006	2007	2008	2009
Київмлин	26,900	18,100	15,200	17,500	
Полтава			43,600	117,300	37,100
Вет.-мед. експ.		148,9		67,1	
Середнє	26,900	83,500	29,400	67,300	37,100

Таблиця 10. Статистичні показники результатів вимірювань вмісту свинцю і кадмію у зразках пшениці до вилучення аномальних значень

	Pb		Cd
Середнє	0,397751397	Середнє	0,036296399
Стандартна помилка	0,034553412	Стандартна помилка	0,001833915
Медіана	0,27	Медіана	0,03
Мода	0,01	Мода	0,03
Стандартне відхилення	0,653781242	Стандартне відхилення	0,034844388
Дисперсія вибірки	0,427429913	Дисперсія вибірки	0,001214131
Ексцес	16,94915012	Ексцес	87,00973456
Асиметричність	3,961958228	Асиметричність	6,969316899
Інтервал	4,66	Інтервал	0,497
Мінімум	0,01	Мінімум	0,003
Максимум	4,67	Максимум	0,5
Рахунок	358	Рахунок	361

Таблиця 11. Статистичні показники результатів вимірювань вмісту свинцю і кадмію у зразках пшениці після вилучення аномальних значень

	Pb		Cd
Середнє	0,23645045	Середнє	0,034042017
Стандартна помилка	0,0079509	Стандартна помилка	0,001194262
Медіана	0,25	Медіана	0,03
Мода	0,01	Мода	0,03
Стандартне відхилення	0,145090317	Стандартне відхилення	0,022564911
Дисперсія вибірки	0,0210512	Дисперсія вибірки	0,000509175
Ексцес	-1,084873056	Ексцес	-0,193565702
Асиметричність	-0,185746584	Асиметричність	0,639394096
Інтервал	0,53	Інтервал	0,097
Мінімум	0,01	Мінімум	0,003
Максимум	0,54	Максимум	0,1
Рахунок	333	Рахунок	357

Таблиця 12. Частотний розподіл наявності свинцю до вилучення аномальних значень

Класові інтервали	Частоти	Відносні частоти	Накопичені відносні частоти
0,2	132	0,368715	0,368715
0,3	72	0,201117	0,569832
0,4	87	0,243017	0,812849
0,5	39	0,108939	0,921788
0,6	3	0,00838	0,930168
0,7	0	0	0,930168
0,8	0	0	0,930168
0,9	1	0,002793	0,932961
1,1	0	0	0,932961
1,2	1	0,002793	0,935754
1,3	0	0	0,935754
1,4	0	0	0,935754
1,5	1	0,002793	0,938547
1,6	1	0,002793	0,941341
1,7	0	0	0,941341
1,8	0	0	0,941341
1,9	0	0	0,941341
2	2	0,005587	0,946927
2,1	3	0,00838	0,955307
2,2	1	0,002793	0,958101
2,3	2	0,005587	0,963687
2,4	0	0	0,963687
2,5	3	0,00838	0,972067
2,6	0	0	0,972067
2,7	2	0,005587	0,977654
2,8	1	0,002793	0,980447
2,9	1	0,002793	0,98324
3	0	0	0,98324
3,1	1	0,002793	0,986034
3,2	0	0	0,986034
3,3	0	0	0,986034
3,4	0	0	0,986034
3,5	0	0	0,986034
3,6	0	0	0,986034
3,7	1	0,002793	0,988827
3,8	0	0	0,988827
3,9	1	0,002793	0,99162
4	1	0,002793	0,994413
4,1	0	0	0,994413
4,2	0	0	0,994413
4,3	0	0	0,994413
4,4	1	0,002793	0,997207
4,5	0	0	0,997207
4,6	0	0	0,997207
4,7	1	0,002793	1
4,8	0	0	1



Таблиця 13. Частотний розподіл присутності свинцю після вилучення аномальних значень

Класові інтервали	Частоти	Відносні частоти	Накопичені відносні частоти
0,05	58	0,174174	0,174174
0,1	22	0,066066	0,24024
0,15	14	0,042042	0,282282
0,2	38	0,114114	0,396396
0,25	38	0,114114	0,510511
0,3	34	0,102102	0,612613
0,35	48	0,144144	0,756757
0,4	39	0,117117	0,873874
0,45	28	0,084084	0,957958
0,5	11	0,033033	0,990991
0,55	3	0,009009	1

Таблиця 14. Частотний розподіл вмісту кадмію до вилучення аномальних значень

Класові інтервали	Частоти	Відносні частоти	Накопичені відносні частоти
0,05	290	0,803324	0,803324
0,1	67	0,185596	0,98892
0,15	2	0,00554	0,99446
0,2	1	0,00277	0,99723
0,25	0	0	0,99723
0,3	0	0	0,99723
0,35	0	0	0,99723
0,4	0	0	0,99723
0,45	0	0	0,99723
0,5	1	0,00277	1

Таблиця 15. Частотний розподіл вмісту кадмію після вилучення аномальних значень

Класові інтервали	Частоти	Відносні частоти	Накопичені відносні частоти
0,03	215	0,602241	0,602241
0,04	46	0,128852	0,731092
0,05	29	0,081232	0,812325
0,06	18	0,05042	0,862745
0,07	23	0,064426	0,927171
0,08	18	0,05042	0,977591
0,09	7	0,019608	0,997199
0,1	1	0,002801	1

окремо. Після вилучення аномальних значень змінилися такі показники - стандартне відхилення, дисперсія, асиметрія, ексцес, максимальне вибіркове значення. Для встановлення кількості значень, які відповідають ГДК, використовувався частотний аналіз. Розподіл частот появи тих чи інших значень концентрації свинцю до вилучення аномальних значень наведений в табл. 12

За наведеними даними, 92,18 % усіх значень не перевищують рівень 0,5 і 36,8 % з них - рівень 0,2. Розподіл частот появи тих чи інших значень концентрації свинцю після вилучення аномальних значень поданий в табл. 13.

Відповідно отриманих результатів, 99,09 % усіх значень не перевищують рівень 0,5 і 39,63 % - рівень 0,2. Розподіл частот появи тих чи інших значень концентрації кадмію до вилучення аномальних значень наведений в табл. 14.

Як бачимо, 98,89 % усіх значень не перевищують рівень 0,1 і 99,72 % - рівень 0,2. Розподіл частот появи тих чи інших значень концентрації кадмію після вилучення аномальних значень наведений в табл. 15. Практично після вилучення аномальних значень 100 % значень концентрації кадмію у зразках пшениці не перевищують рівень 0,1.

Висновки.

За висновком комітету ООН з охорони навколишнього середовища, свинець визнаний одним із пріоритетних глобальних забруднювачів, які потребують першочергового контролю. Тому-то й необхідно продовжити збір та накопичення даних щодо результатів вимірювань вмісту свинцю у пшениці по регіонах України за роками. **Відсутність інформації щодо походження зразка пшениці протирічить міжнародним вимогам (Загальний закон про харчові продукти та корми - Food & Feed Law, Постанови ЄС 178/2002, 852/2004, 2074/2005, 882/2004 та ін.) і національним нормам (Закон України "Про безпечність та якість харчових продуктів", ДСТУ - ISO 22000: 2007 та ін.), а також ускладнює достовірність інтерпретації отриманих результатів.**

Слід відмітити, що результати вимірювань вмісту свинцю і кадмію у зразках пшениці після вилучення аномальних значень ($0,236 \pm 0,0079$ мг/кг для наявності свинцю ($0,2$ мг/кг за міжнародними вимогами) й $0,036 \pm 0,018$ мкг/кг для присутності кадмію ($0,2$ мг/кг за міжнародними нормами) дають змогу оптимізувати норми цих токсичних елементів згідно зі світовими вимогами, а в подальшому гармонізувати згадані показники з нормативною документацією України.

Частотний розподіл вмісту свинцю у зразках пшениці після вилучення аномальних значень показує, що близько 40 % зразків вибірки вже відповідають міжнародним вимогам за нормою свинцю. **Тобто, 39,63 % значень не перевищують рівень 0,2 мг/кг. Такий же розподіл кількості кадмію у зразках зерна після вилучення аномальних значень підтверджує, що практично 100 % значень вибірки не перевищують рівень 0,1. Тому оптимізація показника можлива через перегляд норми наявності кадмію в національних нормативно-правових актах.**