

OCENA ZAWARTOŚCI KADMU I OŁOWIU W WYBRANYCH SUSZACH ROŚLIN PRZYPRAWOWYCH

Magdalena Gajewska¹, Anna Czajkowska-Mysiek¹, Anna Głowacka²

¹ Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego
magdalena.gajewska@och-ibprs.pl

² Uniwersytet Medyczny, Wydział Wojskowo-Lekarski, Katedra Nauk Podstawowych
Zakład Biologii Środowiskowej
ul. Żeligowskiego 7/9, 90-647 Łódź

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań zawartości kadmu i ołowiu w 70 próbkach suszy roślin przyprawowych dostępnych w handlu detalicznym. Badanie zawartości metali ciężkich przeprowadzono techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS). W analizowanych suszach wykryto, w zależności od gatunku rośliny, zróżnicowaną zawartość ołowiu i kadmu, która kształtowała się w zakresie 0,02-2,25 mg/kg dla ołowiu oraz 0,011-0,879 mg/kg dla kadmu. Susze zakupione w sieci hipermarketów charakteryzowały się wyższą średnią zawartością metali ciężkich w porównaniu z suszami pochodzącymi ze sklepów ekologicznych. Wyjątkiem od tej prawidłowości były próbki czosnku. Oszacowano także ryzyko wystąpienia zagrożenia zdrowotnego, wynikającego z pobrania badanych metali ciężkich z suszy roślin przyprawowych.

Słowa kluczowe: kadm, ołów, susze roślin przyprawowych

ASSESSMENT OF CONTENT OF CADMIUM AND LEAD IN SELECTED DRIED CULINARY PLANTS

Summary

The results of research on content of cadmium and lead in 70 samples of selected dried culinary plants on detail sale was presented. The technique used to determined the content of heavy metals was flame atomic absorption spectrometry. In dried culinary plants there was found different contents of lead and cadmium depending on the plant species (Pb: 0,02-2,25 mg/kg, Cd: 0,011-0,879 mg/kg). The average heavy metals content in dried culinary plants from hypermarkets was higher compared to the droughts from organic stores, except garlic

samples. The risk of health hazards resulting from the intake of the metals from dried culinary plants was also estimated.

Key words: cadmium, lead, dried culinary plants

WPROWADZENIE

Rośliny przyprawowe podnoszą walory organoleptyczne żywności, poprawiają smak i zapach potraw, a także zwiększają ich wartość odżywczą oraz trwałość. Są powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym, gastronomii oraz w gospodarstwach domowych, nie tylko z uwagi na niepowtarzalny smak i aromat, lecz także ze względu na obecność w ich składzie związków biologicznie aktywnych [Bieżanowska-Kopeć i in. 2014; Grzeszczuk, Jadczyk 2008; Seidler-Łożykowska i in. 2008]. Wyniki prowadzonych badań potwierdzają, że zioła i przyprawy stanowią bogate źródło naturalnych związków o właściwościach antyoksydacyjnych. Ma to duże znaczenie za względu na potencjalne działanie prozdrowotne naturalnych przeciwutleniaczy i ich ważną rolę w prewencji chorób cywilizacyjnych [Seidler-Łożykowska i in. 2007; Dobrinas i in. 2013]. Niemniej jednak, wobec postępującego zanieczyszczenia środowiska, do roślin przedostają się różne substancje toksyczne, m.in. metale ciężkie [Krejpcio i in. 2007]. Nadmierna koncentracja w glebie może doprowadzić do zwiększonego pobierania tych pierwiastków przez rośliny, a tym samym wprowadzenia do łańcucha pokarmowego ludzi i zwierząt. Głównymi źródłami zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi są: procesy spalania paliw, transport, składowanie i spalanie odpadów oraz różne gałęzie przemysłu. Mogą one przedostawać się do gleby również ze środków ochrony roślin i nawozów. Chociaż w ostatnim dwudziestoleciu obserwuje się w Polsce tendencję spadkową dotyczącą emisji metali ciężkich, skażenie gleby tymi pierwiastkami jest procesem trudno odwracalnym [Krełowska-Kułas 2001].

Do żywności metale ciężkie przenikają głównie z powietrza atmosferycznego, gleby i wody. Źródłem skażenia mogą być także procesy technologiczne, zanieczyszczenia mogą pochodzić ze środków pomocniczych stosowanych przy produkcji żywności, aparatury, naczyń i opakowań.

Metale ciężkie zaliczane są do kluczowych zanieczyszczeń żywności, zarówno ze względu na ich właściwości toksykologiczne, jak i powszechność występowania. Największą toksycznością charakteryzują się kadm, ołów i rtęć, a w szczególności ich związki nieorganiczne, które przenikają przez błony śluzowe do narządów wewnętrznych (wątroby, nerek, trzustki) [Seńczuk 2005; Winiarska-Mieczana i in. 2011]. Szczególnie groźne są dla człowieka, z uwagi na zdolność kumulowania się w organizmie oraz długi okres biologicznego półtrwania (kadm – od 10 do ponad 30 lat; ołów ok. 4 lata), co prowadzi do

zaburzeń przewlekłych. Mogą tworzyć połączenia z białkami, kwasami nukleinowymi, lipidami, prowadząc do uszkodzenia komórek oraz do zaburzenia ich funkcji. Objawy chorobowe uwiadcniają się z reguły po upływie wielu miesięcy, a nawet i lat. Są to przede wszystkim choroby: nerek, układu sercowo-naczyniowego, układu nerwowego, układu kostnego, a także nieprawidłowy rozwój dzieci, zmiany mutagenne i teratogenne, alergie, choroby nowotworowe [Juszczak 2008; Zglinicka 2002].

Sezonowa dostępność roślin przyprawowych oraz aspekty ekonomiczne związane z kosztami dystrybucji i magazynowania (ograniczenie objętości, zmniejszenie kosztów przechowywania, zminimalizowanie strat związanych z psuciem się surowców roślinnych podczas przechowywania) stwarzają konieczność utrwalania tych produktów, najczęściej w postaci suszy [Hoffmann 2007].

Mając na uwadze bezpieczeństwo zdrowia konsumenta oraz powszechność stosowania roślin przyprawowych, w niniejszej pracy podjęto badania mające na celu określenie zawartości kadmu i ołowiu w tych produktach.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiał badawczy stanowiły susze ośmiu roślin przyprawowych, dostępne w sprzedaży detalicznej na terenie Łodzi:

- czosnek,
- cebula,
- koperek,
- pietruszka,
- bazylia,
- oregano,
- estragon,
- tymianek.

Wymienione susze zostały zakupione w sklepach z produktami ekologicznymi oraz w hipermarketach (produkty wytwarzane na markę własną). Łącznie przebadano 70 produktów.

Oznaczanie zawartość kadmu i ołowiu przeprowadzono techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) według PN-EN 14082:2004 „Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi,

żelaza i chromu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji suchej. Próbkę do badań przygotowano i mineralizowano zgodnie z Instrukcją Własną.

Odważoną próbkę spopielono na płycie grzewczej i mineralizowano na sucho w piecu muflowym w temperaturze 420°C. Do popiołu dodawano stężonego kwasu azotowego, podgrzewano i ponownie prażono w temperaturze 420°C w piecu muflowym w celu otrzymania białej pozostałości. Biały popiół rozpuszczono w kwasie solnym rozcieńczonym w stosunku 1:1 i ogrzewano na płycie grzewczej 1-3 minuty. Roztwór przenoszono ilościowo za pomocą kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l do kolby miarowej o pojemności 10 ml, uzupełniono kwasem i dokładnie mieszano. Analizę każdej próbki wykonano w dwóch powtórzeniach. Do oznaczenia zastosowano spektrometr absorpcji atomowej Z-2000 firmy HITACHI.

Granica oznaczalności wykorzystywanej metody wynosiła LOQ = 0,003 mg/kg dla Cd oraz LOQ = 0,02 mg/kg dla Pb, czułość metody – 0,0025 mg/kg dla Cd i 0,012 mg/kg dla Pb. Warunki stosowane podczas oznaczania kadmu i ołowiu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Warunki stosowane podczas oznaczania kadmu i ołowiu
Operating parameters of the method for the determination of cadmium and lead

Parametry metody	Cd	Pb
Długość fali [nm]	228,8	217,0
Prąd zasilania lampy [mA]	7,5	7,5
Szerokość szczeliny [nm]	1,3	1,3
Prędkość przepływu powietrza [dm ³ /min]	15	15
Prędkość przepływu acetylenu [dm ³ /min]	1,8	2,0

Wiarygodność uzyskiwanych wyników badań potwierdzono przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia, m.in. mieszanki polskich ziół INCT-MOH-2, mąki sojowej INCT-SBF-4, próbki z grzybów IC-CS-M-3 oraz próbki z wątroby rekina NRCDOLT-4, a także pozytywnym wynikiem w międzylaboratoryjnych badaniach biegłości w programie FAPAS.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego Statistica 10. Za statystycznie istotne różnice przyjęto $p < 0,05$.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań zawartości ołowiu i kadmu w suszach roślin przyprawowych przedstawiono w tabeli 2.

W analizowanych próbkach suszy roślinnych zawartość metali ciężkich była zróżnicowana w zależności od gatunku rośliny i kształtowała się w zakresie 0,02-2,25 mg/kg dla ołowiu oraz 0,011-0,879 mg/kg dla kadmu.

Najwyższą średnią zawartość ołowiu stwierdzono w próbkach koperku pochodzącego z hipermarketu – $1,02 \pm 0,65$ mg/kg, najmniejszą natomiast w próbkach czosnku i cebuli zakupionych w sklepie ekologicznym – odpowiednio $0,04 \pm 0,02$ oraz $0,04 \pm 0,03$ mg/kg. Susze zakupione w sieci hipermarketów charakteryzowały się istotnie wyższą średnią zawartością tego metalu w porównaniu z suszami pochodzącymi ze sklepów ekologicznych, z wyjątkiem próbek tymianku.

Najwyższą średnią zawartość kadmu stwierdzono w próbkach estragonu pochodzącego z hipermarketu – $0,784 \pm 0,144$ mg/kg, najmniejszą natomiast w próbkach cebuli zakupionej w sklepie ekologicznym – $0,038 \pm 0,014$ mg/kg. Susze zakupione w sieci hipermarketów charakteryzowały się istotnie wyższą średnią zawartością tego pierwiastka w porównaniu z suszami pochodzącymi ze sklepów ekologicznych, z wyjątkiem próbek czosnku i cebuli. W suszonym czosnku istotnie wyższą średnią zawartość kadmu odnotowano w przypadku próbek ekologicznych. W suszonej cebuli natomiast zawartość kadmu była na podobnym poziomie w próbkach pochodzących z sieci hipermarketów i sklepów ekologicznych.

Uzyskane wyniki badań są porównywalne do większości wyników publikowanych w literaturze. Autorzy tych prac uzyskali zbliżone zawartości metali ciężkich w suszach roślinnych. Krejpcio i in. [2007], badając zioła i przyprawy dostępne na polskim rynku, stwierdzili średnią zawartość ołowiu na poziomie 0,25-1,49 mg/kg, kadmu natomiast w granicach 0,01-0,14 mg/kg. Blicharska i in. [2008] w roślinach zielarskich odnotowali zróżnicowaną zawartość metali ciężkich zależną od gatunku rośliny. Największą kumulację ołowiu i kadmu wykazali w ziele jemioli, odpowiednio 2,23 $\mu\text{g/g}$ i 0,47 $\mu\text{g/g}$ oraz w ziele skrzypu, odpowiednio 1,62 $\mu\text{g/g}$ i 0,28 $\mu\text{g/g}$. Buliński i Błoniarz [1995] badali różne rodzaje roślin przyprawowych. Średnie zawartości ołowiu i kadmu wynosiły: w cynamonie 6,24 mg/kg Pb oraz 0,20 mg/kg Cd; w bazylii 2,25 mg/kg Pb oraz 0,47 mg/kg Cd; w cząbrze 1,29 mg/kg Pb oraz 0,40 mg/kg Cd. Badania surowców zielarskich pochodzących z innych rejonów świata wskazują również, że zawartość metali ciężkich w roślinach przyprawowych zależna jest od regionu, z którego pochodzą, poziomu zanieczyszczenia środowiska, gatunku rośliny oraz procesu technologicznego [Dwiredi, Dey 2002; Abou-Arab, Abou Donia 2000].

Tabela 2. Zawartość ołowiu i kadmu w badanych suszach
Lead and cadmium content in dried plants

Produkt	Ekologiczny (n = 32)		Z hipermarketu (n = 38)		Istotność różnic p
	zakres	średnia ± SD	zakres	średnia ± SD	
Zawartość ołowiu [mg/kg]					
Czosnek	0,02-0,08	0,04 ± 0,02	0,04-0,18	0,11 ± 0,05	0,019
Cebula	0,02-0,09	0,04 ± 0,03	0,03-0,12	0,09 ± 0,04	0,025
Koperek	0,14-0,65	0,55 ± 0,21	0,43-2,25	1,02 ± 0,65	0,020
Pietruszka	0,11-0,75	0,49 ± 0,25	0,44-0,96	0,69 ± 0,22	0,011
Bazylia	0,16-0,62	0,41 ± 0,18	0,34-0,88	0,66 ± 0,20	0,014
Oregano	0,20-0,65	0,42 ± 0,16	0,28-0,74	0,56 ± 0,18	0,015
Estragon	0,18-0,47	0,30 ± 0,12	0,25-0,79	0,53 ± 0,20	0,023
Tymianek	0,33-0,89	0,60 ± 0,19	0,32-0,95	0,73 ± 0,28	0,132
Zawartość kadmu [mg/kg]					
Czosnek	0,028-0,110	0,088 ± 0,032	0,023-0,084	0,052 ± 0,026	0,039
Cebula	0,026-0,062	0,038 ± 0,014	0,019-0,079	0,043 ± 0,022	0,151
Koperek	0,036-0,098	0,069 ± 0,025	0,144-0,535	0,471 ± 0,171	0,005
Pietruszka	0,095-0,364	0,296 ± 0,109	0,127-0,411	0,374 ± 0,124	0,011
Bazylia	0,011-0,077	0,046 ± 0,027	0,098-0,186	0,128 ± 0,039	0,003
Oregano	0,083-0,172	0,109 ± 0,037	0,081-0,201	0,145 ± 0,045	0,031
Estragon	0,326-0,791	0,651 ± 0,187	0,523-0,879	0,784 ± 0,144	0,038
Tymianek	0,073-0,192	0,157 ± 0,048	0,097-0,273	0,201 ± 0,071	0,025

n – liczba prób; p – poziom istotności; SD – odchylenie standardowe
n – number of samples; p – significance level; SD – standard deviation

W celu określenia stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi badanych suszy prezentowane wyniki badań odniesiono do wytycznych FAO/WHO, z uwagi na brak wymagań dla tej grupy produktów w obowiązujących aktach prawnych. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 420/2011 określa bowiem jedynie najwyższy dopuszczalny poziom kadmu dla świeżych ziół, wynoszący 0,20 mg/kg świeżej masy.

Według zaleceń Komitetu ekspertów FAO/WHO ds. Substancji Dodatkowych do Żywności, istotna dla bezpieczeństwa zdrowotnego jest ilość metali ciężkich pobrana z pożywieniem w określonym przedziale czasowym. W tym celu ustalono tolerowane tygodniowe pobranie ołowiu z żywnością przez człowieka – PTWI (ang. *Provisional Tolerable Weekly Intake*), wynoszące 0,025 mg/kg masy ciała, oraz tolerowane miesięczne pobranie kadmu z żywnością przez człowieka – PTMI (ang. *Provisional Tolerable Monthly Intake*), wynoszące 0,025 mg/kg masy ciała [WHO 2011].

W celu interpretacji uzyskanych wyników badań w tabeli 3. podano obliczenia dla szacowanego pobrania kadmu i ołowiu, przyjmując założenie, że osoba dorosła waży 70 kg, a dziecko 30 kg, oraz zakładając, że spożywają oni 3 g suszu dziennie. Do obliczeń wybrano najwyższe średnie zawartości kadmu i ołowiu.

Z obliczeń wynika, że badane susze roślin przyprawowych nie stanowią znaczącego źródła kadmu i ołowiu, zarówno dla osoby dorosłej, jak i dla dziecka.

Tabela 3. Szacowanie pobrania kadmu i ołowiu z suszy (3 g suszu dziennie)
Assesment of intake cadmium and lead from dried plants (3 g of dried plants every day)

Ołów						
PTWI	Najwyższa średnia zawartość w suszu	Najwyższa średnia zawartość w 3 g suszu	Osoba dorosła o wadze 70 kg		Dziecko o wadze 30 kg	
			PTWI [mg/70 kg]	% PTWI	PTWI [mg/30 kg]	% PTWI
0,025 mg/kg masy ciała	1,02 mg/kg	0,0031 mg	1,75 mg	1,2%	0,75 mg	2,9 %
Kadm						
PTMI	Najwyższa średnia zawartość w suszu	Najwyższa średnia zawartość w 3 g suszu	Osoba dorosła o wadze 70 kg		Dziecko o wadze 30 kg	
			PTMI [mg/70 kg]	% PTMI	PTMI [mg/30 kg]	% PTMI
0,025 mg/kg masy ciała	0,784 mg/kg	0,0024 mg	1,75 mg	4,1%	0,75 mg	9,6%

WNIOSKI

1. Zawartość metali ciężkich w analizowanych próbkach suszy roślinnych była zróżnicowana w zależności od gatunku rośliny.
2. Susze zakupione w sieci hipermarketów charakteryzowały się istotnie wyższą zawartością ołowiu i kadmu w porównaniu z suszami pochodzącymi ze sklepów ekologicznych.
3. Badane susze roślin przyprawowych nie stwarzają ryzyka nadmiernego, zagrażającego zdrowiu, pobrania metali ciężkich zarówno dla osoby dorosłej (1,2% PTWI dla Pb; 4,1% PTMI dla Cd), jak i dla dziecka (2,9% PTWI dla Pb; 9,6% PTMI dla Cd).

PIŚMIENNICTWO

1. Abou-Arab A. A., Abou Donia M. A. (2000). Heavy metals in Egyptian spices and medicinal plants and the effect of processing on their levels. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (6), 2300-2304
2. Biezanowska-Kopeć R., Leszczyńska T., Pysz M. (2014). Preferencje i częstotliwość stosowania roślin przyprawowych przez mieszkańców województwa małopolskiego – badania pilotażowe. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLVII (3), 277-283
3. Blicharska E., Kocjan R., Świeboda R. (2008). Oznaczanie żelaza, niklu, kadmu i ołowiu w niektórych roślinach zielarskich. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLI (2), 105-110
4. Buliński R., Błoniarczyk J. (1995). Studies on some trace element content in vegetable spices and their blends. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 27 (2), 133-135
5. Dobrinas S., Soceanu A., Popescu V., Stanciu G. (2013). Nitrite determination in spices. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 24 (1), 21-23
6. Dwiredi S. K., Dey S. (2002). Medicinal herbs: a potential source of toxic metal exposure for man and animals in India. *Arch. Environ. Health.*, 57, 229-231
7. Grzeszczuk M., Jadczyk D. (2008). Estimation of biological value and suitability for freezing of some species of Spice herbs. *J. Elem.*, 13 (2), 211-220
8. Hoffmann M. (2007). Jakość sensoryczna wybranych warzyw przyprawowych liofilizowanych i suszonych konwencjonalnie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (51), 91-97
9. Juszczak L. (2008). Chemiczne zanieczyszczenia żywności i metody ich oznaczania, Cz. I. *Laboratorium*, 3, 38-42
10. Krejpcio Z., Król E., Sionkowski S. (2007). Evaluation of heavy metals contents in spices and herbs available on the polish market. *Polish J. Environ. Stud.*, 16 (1), 97-100

11. Krełowska-Kułas M. (2001). Chemiczne zanieczyszczenia żywności. Zesz. Nauk. AE w Krakowie, 572
12. PN-EN 14082:2004 „Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, żelaza i chromu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji suchej”
13. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 420/2011 z dnia 29 kwietnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych
14. Seidler-Łożykowska K., Golcz A., Wójcik J. (2008). Yield and quality of sweet basil, savory, marjoram and thyme raw materials from organic cultivation on the composted manure. *J. Res. Appl. Agric. Eng.* 53 (4), 63-66
15. Seidler-Łożykowska K., Kozik E., Golcz A., Wójcik J. (2007). Quality of basil herb (*Ocimum basilicum* L.) from organic and conventional cultivation. *Herba Pol.*, 53 (3), 41-46
16. Seńczuk W. (2005). Toksykologia współczesna. Warszawa, PZWL
17. WHO Technical Report Series 960 (2011). Evaluation of certain food additives and contaminants
18. Winiarska-Mieczana A., Kwiecień M., Kwiatkowska K. (2011). Zawartość kadmu i ołowiu w herbatach ziołowych. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 92 (3), 667-670
19. Zglinicka A. (2002). Toksyczność kadmu i ołowiu. *Aura*, (2), 30-31