

Małgorzata Grembecka, Anna Kaliś, Piotr Szefer

OCENA ZANIECZYSZCZENIA WYBRANYCH WIN KADMEM I OŁOWIEM

Katedra i Zakład Bromatologii Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego
Kierownik: prof. dr hab. *P. Szefer*

Oceniono stopień zanieczyszczenia wybranych win czerwonych wytrawnych i półwytrawnych ołowiem i kadmem w świetle ich maksymalnego dopuszczalnego poziomu.

Hasła kluczowe: kadm, ołów, wino
Key words: cadmium, lead, wine

Wino jest to napój alkoholowy, który powstaje na drodze całkowitej lub częściowej fermentacji alkoholowej świeżych lub macerowanych winogron, bądź też z wyciśniętego z winogron soku (wino gronowe), względnie z moszczu innych owoców (1).

Wina pozyskiwane z winogron stanowią kompozycję składników, wśród których znajdują się substancje mające pozytywny wpływ na zdrowie człowieka takie jak polifenole, flawonoidy oraz garbniki. Jednocześnie wino może być źródłem substancji alergizujących a nawet zanieczyszczeń środowiskowych. Wśród tych ostatnich wyróżnia się szczególnie groźne dla zdrowia człowieka ołów i kadm, które stanowią przyczynę ostrych i przewlekłych zatruc, jak również mogą wykazywać działanie rakotwórcze.

Celem pracy była ocena zanieczyszczenia kadmem i ołowiem wybranych win czerwonych ogólnie dostępnych w sprzedaży w Polsce.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań było 10 gatunków czerwonych win, w tym 5 win wytrawnych i 5 półwytrawnych pochodzących z różnych regionów geograficznych, m.in. Kalifornii, Austrii, Francji, Chile, Węgier i Włoch. Produkty zostały zakupione w handlu detalicznym na terenie Trójmiasta. Łącznie przygotowano 30 próbek analitycznych.

Zakupione wina zostały wymieszane w obrębie tych samych produktów, a otrzymany jednolity materiał badawczy podzielono na trzy próbki o obj. 350 ml każda. Tak przygotowany materiał odparowywano w kwarcowych tyglach na wrzących łaźniach wodnych, aż do uzyskania suchej masy. W dalszej kolejności otrzymane suche próbki zostały poddane spopieleniu w piecu elektrycznym w temperaturze

540°C. W celu przyspieszenia procesu zastosowano dodatek wody utlenionej. Dalszym tokiem postępowania było przygotowanie roztworów macierzystych. W tym celu popiół zwilżono przy użyciu 1,5 mL stężonego kwasu solnego i dwóch kropli stężonego kwasu azotowego, a następnie odparowano do sucha na wrzącej łaźni wodnej. Do pozostałości dodano 1,5 mL stężonego kwasu solnego i całość ogrzewano pod szkiełkiem zegarkowym przez 1 minutę. Zawartość tygla przeniesiono do kolbki miarowej o pojemności 25 mL, którą uzupełniono do kreski wodą redestylowaną. Do każdej serii próbek analitycznych poddawanych mineralizacji sporządzono próbę ślepa kierując się tą sama procedurą.

Całkowita zawartość kadmu i ołowiu została oznaczona techniką płomieniową atomowej spektrometrii absorpcyjnej (F-AAS). Poprawność zastosowanej metodyki sprawdzono na drodze analizy materiałów odniesienia Cabbage (IAEA-359) oraz Tea (NCS DC 73351). Wartość odzysku oszacowana dla wyników badań kontrolnych oraz wartości deklarowanych dla materiałów odniesienia wynosiła 84,8-91,7%, a precyzja 0,27-9,09%.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Metale toksyczne w winie mogą mieć źródło zarówno naturalne jak i antropogeniczne (2). Kadm i ołów należą do pierwiastków toksycznych, niepożądanych w żywności, w związku z czym zawartość kadmu i ołowiu w winie powinna podlegać systematycznym badaniom. Uśrednione wyniki oznaczeń dla poszczególnych gatunków wina zestawiono w tabeli I.

Tabela I Zawartość Cd i Pb [$\mu\text{g}/100\text{ mL}$] w winach
Table I Concentration of Cd and Pb in wines [$\mu\text{g}/100\text{ mL}$]

Lp.	Produkt/rocznik/pochodzenie	n	Cd $x \pm \text{SD}$	Pb $x \pm \text{SD}$
	Wina wytrawne			
1.	Baywood Ruby Cabernet/2006/ Kalifornia	3	ND	$0,80 \pm 0,00$
2.	Blauer Zweiget/2006/Austria	3	ND	$3,40 \pm 0,20$
3.	Château Fayolle-Luzac/BD/ Francja	3	ND	$0,50 \pm 0,20$
4.	Cimarsa/2004/Chile	3	$0,10 \pm 0,00$	$0,60 \pm 0,10$
5.	Egri Bikavér/2005/Węgry	3	$0,20 \pm 0,00$	$0,80 \pm 0,10$
	Wina półwytrawne			
6.	Bear blood/BD/Bułgaria	3	$0,10 \pm 0,00$	$1,60 \pm 0,20$
7.	Diverso Rosso/BD/Włochy	3	$0,10 \pm 0,00$	$2,10 \pm 0,30$

Lp.	Produkt/rocznik/pochodzenie	n	Cd x±SD	Pb x±SD
8.	O Taneiro/BD/Portugalia	3	ND	0,50 ± 0,20
9	Rotwild/BD/Niemcy	3	ND	0,90 ± 0,20
10.	Tcherga/2005/Butgaria	3	0,10 ± 0,00	2,20 ± 0,10

ND - nie wykryto

n – liczba próbek

W przypadku ołowiu, w niektórych krajach, jednym z głównych źródeł tego pierwiastka w diecie człowieka jest właśnie wino (2, 3). Biodostępność ołowiu z żywności dla człowieka wynosi około 10%, lecz z piwa (co również można odnieść do wina) może osiągać poziom aż 20% (3). Wykazano, że pierwiastek ten jest silnie kompleksowany w winie w wyniku czego jego biodostępność przypuszczalnie ulega znacznemu obniżeniu (4). Ołów w winie może pochodzić z gleby jako zanieczyszczenie geologiczne (ale w minimalnym stopniu) jak również antropogeniczne (pestycydy, transport), z atmosfery bądź przedostaje się do tego produktu w wyniku obróbki technologicznej z zastosowaniem aparatury bądź też opakowań zawierających w swym składzie ołów (3, 5). Przez wiele lat zanieczyszczenie wina ołowiem było głównie spowodowane stosowaniem w uprawach winorośli fungicydu - siarczanu miedzi zawierającego śladowe ilości ołowiu (3).

Badana grupa win jest mocno zróżnicowana pod względem zawartości ołowiu. Najwyższy dopuszczalny poziom tego pierwiastka w winie wynosi 200 µg/kg świeżej masy (6). W naszych badaniach najwyższą zawartością ołowiu charakteryzowało się wino wytrawne Blauer Zweiget zawierające 3,4 µg/100 mL co w przeliczeniu na µg/kg (z uwzględnieniem gęstości wina, która była również oznaczana) odpowiada wartości 34,6 µg/kg. Stanowi to 17,3% dopuszczalnego poziomu. Najniższe stężenie tego pierwiastka oznaczono również w winie wytrawnym, tj. Château Fayolle-Luzac – 0,5 µg/100 mL (5,08 µg/kg). Wina półwytrawne zawierały od 0,5 µg do 2,2 µg/100 mL. Według *Kmenta* i współpr. (7) wino zawiera od 1,09 do 125,3 µg ołowiu na 100 mL. Natomiast *Dugo* i współpr. (8) oznaczyli ten pierwiastek na poziomie 1,87 – 16,9 µg/100 mL, podczas gdy *Marengo* i *Aceto* (5) w zakresie od 1,0 do 35 µg/100 mL. Podobne stężenia zostały stwierdzone w winach hiszpańskich (9) oraz greckich (10).

Znacznie niższe poziomy stężenie oznaczono w przypadku kadmu, dla którego maksymalny dopuszczalny poziom w winie wynosi 10 µg/kg świeżej masy (11). Zawartość kadmu w próbkach wina wahała się w przedziale od 0,1 do 0,2 µg/100 mL. Najwyższy poziom kadmu stwierdzono w winie wytrawnym Egri Bikavér, które zawiera po przeliczeniu 20,3% dopuszczalnego poziomu tego pierwiastka. Pérez-Trujillo i współpr. (9) oznaczyli w winach pochodzących z Wysp Kanaryjskich kadm na poziomie 0,02 – 0,38 µg/100 mL, podczas gdy *Marengo* i *Aceto* (5) stwierdzili obecność tego pierwiastka w zakresie od 0,001 do 0,09 µg/100 mL. Znacznie niższe stężenie tego pierwiastka zaobserwowano w winach greckich [10], natomiast porównywalne w winach czeskich (7) oraz włoskich (8). Wina, pomimo

wykrywania jedynie śladów kadmu w winogronach, mogą zawierać znaczące ilości tego pierwiastka w wyniku różnorodnych zabiegów agrotechnicznych (pestycydy) jak również stosowania aparatury przemysłowej wyprodukowanej na bazie substancji zanieczyszczonych kadmem (3).

Według Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), wartość tolerowanego tygodniowego pobrania kadmu (TWI) wynosi 2,5 µg/kg masy ciała (12). W związku z tym oszacowano procent realizacji tolerowanego tygodniowego pobrania kadmu dla osoby dorosłej o wadze 70 kg. Stwierdzono, że średni procent realizacji dawki TWI jest najwyższy dla wina Egri Bikavér.

WNIOSKI

1. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono znaczące zróżnicowanie w zanieczyszczeniu badanych win pierwiastkami toksycznymi.
2. Nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnego poziomu ołowiu jak i kadmu w badanych winach.
3. Najwyższe zawartości ołowiu i kadmu stwierdzono odpowiednio w winach wytrawnych, tj. Blauer Zweiget i Egri Bikavér.

M. Grembecka, A. Kaliś, P. Szefer

ASSESSMENT OF CADMIUM AND LEAD CONTAMINATION OF SELECTED WINES

Summary

The determination of cadmium and lead was made in 10 kinds of red wines, i.e. dry and semi-dry. Cd and Pb concentrations were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Reliability of the procedure was checked by analysis of the certified reference materials. The concentrations of Pb contrary to Cd in the analysed wines differ significantly. The average concentration of Cd and Pb in dry wines were as follows: 0.15 and 1.22 µg/100 mL, respectively. Semi-dry wines contained on average 1.46 µg Pb/100 mL and 0.1 µg Cd/100 mL. It was concluded, that the acceptable level of lead and cadmium contamination of the studied wines was not exceeded.

PIŚMIENNICTWO

1. Ustawa z dnia 12 maja 2011 r. O wyrobie i rozlewie wyrobów winiarskich, obrocie tymi wyrobami i organizacji rynku wina. Dz.U. z 2011 r. Nr 120, poz. 690.- 2. *Tariba B.*: Metals in wine –Impact on wine quality and health outcomes. *Biol. Trace Elem. Res.* 2011, 144, 143-156.- 3. *Galani-Nikolakaki S.M., Kallithrakas-Kontos N.G.*: Elemental Content of Wines. W: Szefer P., Nriagu J. (eds.). *Mineral Components in Food*. Boca Raton, CRC Press.- 4. *Vasconcelos M.T., Azenha M., De Freitas V.*: Electrochemical studies of complexation of Pb in red wines. *Analyst* 2000, 125, 743-748.- 5. *Marengo E., Aceto M.*: Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines. *Food Chem.* 2003, 81, 621-630.- 6. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Dz. Urz. UE L 364/5, 20.12.2006.- 7. *Kment P., Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Rohlová L.*: Differentiation of Czech wines using multielement composition – a comparison with vineyard soil. *Food Chem.* 2005,

91, 157-165.- 8. *Dugo G., La Pera L., Pellicanó T.M., Di Bella G., D'Imperio M.*: Determination of some inorganic anions and heavy metals in D.O.C. Golden and Amber Marsala wines: statistical study of the influence of ageing period, colour and sugar content. *Food Chem.* 2005, 91, 355-363.- 9. *Pérez-Trujillo J.-P., Barbaste M., Medina B.*: Chemometric study of bottled wines with denomination of origin from the Canary islands (Spain) based on ultra-trace elemental content determined by ICP-MS. *Anal. Lett.* 2003, 36, 679-697.- 10. *Galani-Nikolakaki S.M., Kallithrakas-Kontos N.G., Kontos A.A.*: Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Sci. Total. Environ.* 2002, 285, 155-163.

11. 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. 2003 nr 37, 325/326, 12.02.2012.- 12. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food. *The EFSA Journal* 2009, 980, 1-139.

Adres: 80-416 Gdańsk, Al. Gen. J. Hallera 107