

*Magdalena Gajewska, Anna Czajkowska-Mysiek*

## OCENA ZAWARTOŚCI KADMU I OŁOWIU W ZIOŁACH I PRZYPRAWACH DOSTĘPNYCH W SPRZEDAŻY DETALICZNEJ

Zakład Jakości Żywności

Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego

Kierownik: dr *B. Bartodziejska*

*Celem pracy była ocena zawartości kadmu i ołowiu w wybranych ziołach i przyprawach dostępnych w sprzedaży detalicznej. Zawartość kadmu i ołowiu oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu. W analizowanych produktach zawartość metali ciężkich była zróżnicowana i kształtowała się w zakresie: 0,031–0,784 mg/kg dla Cd oraz 0,02–0,84 mg/kg dla Pb. Analiza badanych produktów wykazała, iż nie stanowią one znaczącego źródła kadmu i ołowiu, zarówno dla osób dorosłych, jak i dzieci.*

Hasła kluczowe: metale ciężkie, zioła, przyprawy, atomowa spektrometria absorpcyjna.

Key words: heavy metals, herbs, spices, atomic absorption spectrometry.

Zioła i przyprawy cieszą się zainteresowaniem już od czasów antycznych. Podnoszą walory organoleptyczne żywności, nie tylko poprawiają smak i zapach potraw, ale także zwiększają ich wartość odżywczą oraz trwałość. Są powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym, gastronomii oraz w gospodarstwach domowych, z uwagi na niepowtarzalny smak i aromat oraz ze względu na obecność w ich składzie związków biologicznie aktywnych (1, 2, 3). Wyniki prowadzonych badań potwierdzają, że zioła i przyprawy wykazują działanie przeciwbakteryjne, korzystnie wpływają na procesy trawienia, a także stanowią bogate źródło naturalnych związków o właściwościach antyoksydacyjnych. Ma to duże znaczenie ze względu na potencjalne działanie prozdrowotne naturalnych przeciwutleniaczy i ich ważną rolę w prewencji chorób cywilizacyjnych (4, 5). Niemniej jednak, wobec postępującego zanieczyszczenia środowiska, do roślin przedostają się różne substancje toksyczne, m.in. metale ciężkie.

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 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 (6).

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 odznaczają się kadm, ołów i rtęć, a w szczególności ich związki nieorganiczne, które przenikają przez błony śluzowe do narządów wewnętrznych (wątroby, nerek, trzustki) (7). Są szczególnie groźne 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 (8).

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

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły suszone zioła i przyprawy powszechnie wykorzystywane do celów kulinarnych: czosnek, cebula, koperek, pietruszka, bazylia, oregano, estragon, tymianek, curry, kurkuma, chilli, gałka muskatołowa, dostępne w sprzedaży detalicznej na terenie Łodzi. Próbkę do badań zostały zakupione w sklepach z produktami ekologicznymi oraz hipermarketach (produkty wytwarzane na markę własną). Z każdego rodzaju ziół i przypraw zakupiono po trzy opakowania pochodzące z trzech różnych partii produkcyjnych.

Łącznie przebadano 120 próbek.

Oznaczanie zawartość kadmu i ołowiu przeprowadzono techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) wg 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.” (9). Próbkę do badań przygotowano i mineralizowano zgodnie z Instrukcją Własną.

Odwagą próbkę (ok. 1 g) spopieliło na płycie grzewczej i mineralizowano na sucho w piecu muflowym w temp. 420°C. Do popiołu dodawano stężonego kwasu azotowego, podgrzewano i ponownie prażono w temp. 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 min. Roztwór przenoszono ilościowo za pomocą kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> do kolby miarowej poj. 10 cm<sup>3</sup>, uzupełniono kwasem i dokładnie mieszano. Analizę każdej próbki wykonano w dwóch powtórzeniach. Do oznaczenia zastosowano spektrometr absorpcji atomowej Z-2000 firmy HITACHI.

Warunki stosowane podczas oznaczania kadmu i ołowiu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) oraz parametry metody podano w tab. I.

Tab e l a I. Warunki stosowane podczas oznaczania kadmu i ołowiu oraz parametry metody  
Table I. Operating parameters of the method for the determination of cadmium and lead

Warunki i parametry metody	Cd	Pb
Długość fali, nm	228,8	217,0
Prąd zasilania lampy, mA	5	7
Szerokość szczeliny, nm	0,30	0,30
Prędkość przepływu powietrza, dm <sup>3</sup> /h	400	400
Prędkość przepływu acetyleny, dm <sup>3</sup> /h	60	60
Granica oznaczalności, mg/kg	0,003	0,02
Czułość, mg/kg	0,0025	0,012

Granica oznaczalności wykorzystywanej techniki 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. Kontrolę dokładności zastosowanej metody przeprowadzono za pomocą certyfikowanych materiałów odniesienia: Mixed Polish Herbs (INCT-MOH-2) oraz Soya Bean Flour (INCT-SBF-4).

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

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań zawartości metali ciężkich w ziołach i przyprawach przedstawiono w tab. II i III.

W analizowanych próbkach ziół i przypraw zawartość metali ciężkich była zróżnicowana, w zależności od rodzaju produktu i kształtowała się w zakresie 0,031–0,784 mg/kg dla kadmu oraz 0,02–0,84 mg/kg dla ołowiu.

Najwyższą średnią zawartość kadmu stwierdzono w próbkach estragonu pochodzących z hipermarketu –  $0,784 \pm 0,009$  mg/kg, najmniejszą natomiast w ekologicznych próbkach kurkumy –  $0,031 \pm 0,004$  mg/kg. Największy stopień zanieczyszczenia tym pierwiastkiem wykryto w przyprawach w postaci liści. Produkty zakupione w sieci hipermarketów odznaczały się istotnie wyższą średnią zawartością kadmu, w porównaniu do produktów ekologicznych, z wyjątkiem próbek kurkumy, chilli oraz gałki muszkatołowej, w których zanieczyszczenie tym pierwiastkiem kształtowało się na podobnym poziomie. Ponadto, w przypadku próbek suszonego czosnku istotnie wyższą zawartość kadmu odnotowano w produkcie ekologicznym.

Najwyższą średnią zawartość ołowiu stwierdzono w próbkach koperku pochodzących z hipermarketu –  $0,84 \pm 0,09$  mg/kg, najmniejszą natomiast w ekologicznych próbkach czosnku i cebuli –  $0,02 \pm 0,01$  mg/kg. Produkty zakupione w sieci hipermarketów odznaczały się istotnie wyższą średnią zawartością ołowiu, w porównaniu do produktów ekologicznych, z wyjątkiem próbek gałki muszkatołowej, w których ilość tego pierwiastka kształtowała się na podobnym poziomie.

Tabela II. Zawartość kadmu (mg/kg) w badanych ziołach i przyprawach

Table II. Content of cadmium (mg/kg) in herbs and spices

Produkt	Ekologiczny (n= 54) średnia ± SD	Konwencjonalny (n= 66) średnia ± SD	Istotność różnic p
Zawartość kadmu, mg/kg			
Czosnek	0,088 ± 0,005	0,071 ± 0,002	0,041
Cebula	0,037 ± 0,003	0,062 ± 0,003	0,032
Koperek	0,069 ± 0,004	0,367 ± 0,005	< 0,001
Pietruszka	0,296 ± 0,005	0,374 ± 0,003	0,011
Bazylia	0,045 ± 0,002	0,087 ± 0,003	0,013
Oregano	0,109 ± 0,003	0,145 ± 0,002	0,028
Estragon	0,651 ± 0,006	0,784 ± 0,009	0,016
Tymianek	0,157 ± 0,003	0,201 ± 0,005	0,028
Curry	0,077 ± 0,003	0,090 ± 0,003	0,041
Kurkuma	0,031 ± 0,004	0,035 ± 0,002	0,081
Chilli	0,096 ± 0,003	0,105 ± 0,003	0,095
Gałka muszkatolowa	0,076 ± 0,002	0,080 ± 0,003	0,092

n – liczba prób; p – poziom istotności; SD – odchylenie standardowe

Tabela III. Zawartość ołowiu (mg/kg) w badanych ziołach i przyprawach

Table III. Content of lead (mg/kg) in herbs and spices

Produkt	Ekologiczny (n= 54) średnia ± SD	Konwencjonalny (n= 66) średnia ± SD	Istotność różnic p
Zawartość ołowiu, mg/kg			
Czosnek	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,05	0,008
Cebula	0,02 ± 0,01	0,07 ± 0,03	0,015
Koperek	0,55 ± 0,06	0,84 ± 0,09	0,009
Pietruszka	0,49 ± 0,04	0,62 ± 0,07	0,012
Bazylia	0,41 ± 0,05	0,55 ± 0,03	0,034
Oregano	0,42 ± 0,05	0,54 ± 0,04	0,028
Estragon	0,30 ± 0,04	0,53 ± 0,03	0,016
Tymianek	0,60 ± 0,03	0,73 ± 0,05	0,027
Curry	0,22 ± 0,04	0,37 ± 0,03	0,040
Kurkuma	0,21 ± 0,03	0,42 ± 0,04	0,013
Chilli	0,26 ± 0,04	0,34 ± 0,03	0,025
Gałka muszkatolowa	0,79 ± 0,04	0,70 ± 0,04	0,076

n – liczba prób; p – poziom istotności; SD – odchylenie standardowe

W piśmiennictwie dostępne są liczne informacje dotyczące zawartości metali ciężkich w roślinach zielarskich, ziołach i przyprawach. Z badań tych wynika, że produkty roślinne, w zależności od gatunku rośliny oraz miejsca ich zbioru, mogą zawierać śladowe bądź znacznie większe ilości tych pierwiastków. *Krejpcio* i współpr. (10), 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. *Divrikli* i współpr. (11) w ziołach i przyprawach odnotowali zróżnicowaną zawartość metali ciężkich, zależną od gatunku i części rośliny. Wykazali znacznie większą kumulację kadmu w liściach niż w kwiatach i korzeniach roślin przyprawowych. *Buliński* i *Błoniarz* (12) 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. Ponadto, badania surowców roślinnych pochodzących z innych rejonów świata, wskazują również, że zawartość metali ciężkich w roślinach przyprawowych zależna jest od regionu, z którego pochodzą, gatunku rośliny oraz procesu technologicznego (13, 14).

W celu określenia stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi analizowanych ziół i przypraw, uzyskane wyniki badań odniesiono do wytycznych FAO/WHO, z uwagi na brak wymagań dla tej grupy produktów w obowiązujących aktach prawnych. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 oraz Rozporządzenie Komisji (UE) nr 420/2011 określają bowiem jedynie najwyższe dopuszczalne poziomy kadmu i ołowiu dla świeżych owoców, warzyw i ziół.

Tab e l a IV. Szacowanie pobrania ołowiu i kadmu z ziół i przypraw (3 g produktu dziennie)

Tab l e IV. Estimated intake of lead and cadmium from herbs and spices (3 g of product per day)

Ołów						
PTWI	Najwyższa średnia zawartość w produkcie	Najwyższa średnia zawartość w 3 g produktu	Osoba dorosła o masie ciała 70 kg		Dziecko o masie ciała 30 kg	
			PTWI (mg/70 kg)	% PTWI	PTWI (mg/30 kg)	% PTWI
0,025 mg/kg masy ciała	0,84 mg/kg	0,0025 mg	1,75 mg	1,0%	0,75 mg	2,3%
Kadm						
PTMI	Najwyższa średnia zawartość w produkcie	Najwyższa średnia zawartość w 3 g produktu	Osoba dorosła o masie ciała 70 kg		Dziecko o masie ciała 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%

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 (*provisional*

*tolerable weekly intake*) wynoszące 0,025 mg/kg masy ciała, a także tolerowane miesięczne pobranie kadmu z żywnością przez człowieka – PTMI (*provisional tolerable monthly intake*) wynoszące 0,025 mg/kg masy ciała (15).

W celu interpretacji uzyskanych wyników badań, w tab. IV 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 suszonych ziół i przypraw dziennie. Do obliczeń wybrano najwyższe, średnie zawartości kadmu i ołowiu.

Z obliczeń wynika, że badane zioła i przyprawy nie stanowią znaczącego źródła kadmu i ołowiu, zarówno dla osoby dorosłej, jak i dzieci.

## WNIOSKI

1. Uzyskane wyniki badań zawartości metali ciężkich w ziołach i przyprawach potwierdziły różnice w ich zawartości, w zależności od gatunku rośliny.

2. Produkty zakupione w sieci hipermarketów, w większości przypadków, odznaczały się istotnie wyższą zawartością kadmu i ołowiu, w porównaniu do produktów ekologicznych.

3. Badane produkty nie stanowiły znaczącego źródła metali ciężkich, zarówno dla osób dorosłych, jak i dzieci.

M. Gajewska, A. Czajkowska-Mysłek

### THE ESTIMATION OF CONTENT OF CADMIUM AND LEAD IN CULINARY HERBS AND SPICES AVAILABLE IN RETAIL SALE

#### Summary

Herbs and spices enhance the organoleptic qualities of food, they also increase their nutritional value and shelf-life. They are widely used in the food industry, catering, domestic thanks to their distinctive flavours and the contents of biologically active compounds. However, increased environmental contamination has raised levels of toxic impurities, such as e.g. heavy metals in plants.

The objective of this study was to estimate content of heavy metals in selected culinary herbs and spices available in retail sale. The samples were bought in organic stores and supermarkets. The flame atomic absorption spectrometry technique was applied. The content of the heavy metals in the tested products varied from 0.031 to 0.784 mg/kg for Cd and 0.02-0.84 mg/kg for Pb. The analysis of the tested products showed that they were not a significant source of cadmium and lead for adults or children.

## PIŚMIENNICTWO

1. Bieżanowska-Kopeć R., Leszczyńska T., Pysz M.: Preferencje i częstotliwość stosowania roślin przyprawowych przez mieszkańców województwa małopolskiego – badania pilotażowe. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2014; 47(3): 277-283. – 2. Grzeszczuk M., Jadczyk D.: Estimation of biological value and suitability for freezing of some species of Spice herbs. *J. Elem.*, 2008; 13(2): 211-220. – 3. Seidler-Łożykowska K., Golcz A., Wójcik J.: Yield and quality of sweet basil, savory, marjoram and thyme raw materials from organic cultivation on the composted manure. *J. Res. Appl. Agric. Engng.* 2008; 53(4): 63-66. – 4. Seidler-Łożykowska K., Kozik E., Golcz A., Wójcik J.: Quality of basil herb (*Ocimum basilicum* L.) from organic and conventional cultivation. *Herba Pol.*, 2007; 53(3): 41-46. – 5. Dobrinas S., Soceanu A., Popescu V.

*Stanciu G.*: Nitrite determination in spices. *Ovidius University Annals of Chemistry*, 2013; 24(1): 21-23. – 6. *Krelowska-Kulas M.*: Chemiczne zanieczyszczenia żywności. *Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie*, 2001: 572. – 7. *Winiarska-Mieczana A., Kwiecień M., Kwiatkowska K.*: Zawartość kadmu i ołowiu w herbatach ziołowych. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 2011; 92(3): 667-670. – 8. *Zglinicka A.*: Toksyczność kadmu i ołowiu. *Aura*, 2002; (2): 30-31. – 9. 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.” – 10. *Krejpcio Z., Król E., Sionkowski S.*: Evaluation of heavy metals contents in spices and herbs available on the polish market. *Polish J. of Environ. Stud.*, 2007; 16 (1): 97-100.

11. *Divrikli U., Horzum N., Soylak M., Elci L.*: Trace heavy metal contents of some spices and herbal plants from western Anatolia, Turkey. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2006; 41: 712-716. – 12. *Buliński R., Błoniarz J.*: Studies on some trace element content in vegetable spices and their blends. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1995; 27(2): 133-135. – 13. *Dwiredi S.K., Dey S.*: Medicinal herbs: a potential source of toxic metal exposure for man and animals in India. *Arch. Environ. Health.*, 2002; 57: 229-231. – 14. *Abou-Arab A.A., Abou Donia M.A.*: Heavy metals in Egyptian spices and medicinal plants and the effect of processing on their levels. *J. Agric. Food Chem.*, 2000; 48(6): 2300-2304. – 15. WHO Technical Report Series 960 (2011). Evaluation of certain food additives and contaminants.

Adres: 02-532 Warszawa, ul. Rakowiecka 36