

**Aleksandra Bielicka-Giełdoń\*, Ewa Ryłko\*, Irena Bojanowska\***

**OCENA ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW METALICZNYCH W ZIOŁACH  
I PRZYPRAWACH DOSTĘPNYCH NA POLSKIM RYNKU**

**EVALUATION OF METALS CONTENT IN HERBS AND SPICES  
AVAILABLE ON THE POLISH MARKET**

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, zioła, przyprawy.

**Key words:** heavy metals, herbs, spices.

*Herbs and spices have been known from the ancient times and now they are very popular in most cuisine of the world. Although herbs and spices have no nutritive properties but can improve taste and smell of food. More over they are supposed to have medical properties like antioxidant and antimicrobial action or antidiabetic potential. On the other hand, herbs and spices can contain some harmful component like pesticides, micotoxines and heavy metals. The aim of this study was estimate of heavy metals content in herbs and spices available on the Polish market. Content of Cu, Ni, Fe, Zn, Mn were determined using FAAS after samples mineralisation with 65 % nitric acid and 30 % hydrogen peroxide.*

## **1. WPROWADZENIE**

Niektóre spośród pierwiastków metalicznych są nieodzowne do prawidłowego wzrostu i funkcjonowania żywych organizmów, jednak tylko w niewielkich stężeniach. Katalizują one wiele reakcji biochemicznych, zachodzących w organizmach, uczestniczą w tworzeniu czerwonych krwinek, hormonów i witamin, a także biorą udział w procesach fotosyntezy, oddychania, utleniania i redukcji oraz tworzenia pigmentów. Część z tych pierwiastków odgrywa ważną rolę w przemianie materii, wchodzi w skład układu kostnego i tkanek organizmów żywych oraz uczestniczy w funkcjonowaniu systemów nerwowych [Bojanowska i in. 2009].

---

\* *Dr Aleksandra Bielicka-Giełdoń, mgr Ewa Ryłko, dr Irena Bojanowska – Zakład Inżynierii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18/19, 80-952 Gdańsk; tel.: 58 523 53 07; e-mail: ryłko@chem.univ.gda.pl*

W zbyt dużych dawkach metale mogą okazać się toksyczne. Do pierwiastków śladowych niezbędnych, czyli takich, których brak może powodować schorzenia roślin i zwierząt w normalnych warunkach ich życia, należą: miedź, mangan, żelazo i cynk; roślin: bor i molibden oraz zwierząt: kobalt, chrom, selen i jod [Alloway i Ayres 1999].

Szkodliwość pierwiastków śladowych zanieczyszczających środowisko wynika w dużym stopniu z ich biochemicznych i biologicznych właściwości, od których zależą następujące zjawiska [Bojanowska i in. 2009, Kabata-Pendias i Pendias 1999]:

- 1) podatność na bioakumulację:
  - ze środowiska wodnego, np. Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Sr,
  - z gleby, np. Cd, Zn, B, Sn, Cs, Rb;
- 2) koncentracja w biolitach w wyniku procesów geologicznych, np. Ba, Be, Se, B, Sr) łatwa absorpcja z przewodu pokarmowego, np. Hg, Cd, I, Zn, B;
- 4) przenikanie przez łożysko do zarodka, np. Cd, Hg, Pb, Zn;
- 5) przenikanie przez barierę biologiczną krew-mózg, np. Hg, Pb, B, Al;
- 6) tworzenie połączeń z białkami, np. Hg, Pb, Se, Cd;
- 7) uszkodzanie łańcucha kwasów nukleinowych, np. Cu, Zn, Cd, Hg, Ni.

Mając na uwadze maksymę Paracelsusa z 1525 roku *Sola dosis facit venenum*, można stwierdzić, że w zasadzie wszystkie lub prawie wszystkie znane substancje chemiczne mogą wywołać objawy zatrucia, a tylko dawka decyduje o tym czy jakaś substancja jest, czy nie jest trucizną. Ze względu na ważną rolę jaką odgrywają metale śladowe, a także w związku z toksycznością powodowaną przez nadmierne ich spożycie, Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) opracowała normy zalecanego dziennego spożycia tych pierwiastków przez człowieka o masie 70 kg. Dawki te wynoszą:

- 1) miedzi (Cu) – 1,5–4 mg
- 2) niklu (Ni) – 25–35 µg
- 3) żelaza (Fe) – 10–15 mg
- 4) cynku (Zn) – 15 mg
- 5) manganu (Mn) – 2,5–6 mg [Bielicka i in. 2009, Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Zioła i przyprawy cieszą się zainteresowaniem już od czasów antycznych i są powszechnie wykorzystywane do celów kulinarnych. Nie mają wprawdzie wartości odżywczej, jednak obok walorów smakowych i zapachowych, mają właściwości przeciwutleniające, przeciwbakteryjne oraz korzystnie wpływają na procesy trawienne, a dodatkowo konserwują żywność. Według doniesień literaturowych cechują się również właściwościami przeciwwzapalnymi i przeciwcukrzycowymi [Krejpcio i in. 2007].

Z drugiej strony, obok właściwości prozdrowotnych, zioła i przyprawy mogą zawierać wiele związków szkodliwych i potencjalnie niebezpiecznych. Do tych substancji należą mikotoksyny, pozostałości pestycydów i policyklicznych wodorowęglanów oraz metale ciężkie [Krejpcio i in. 2007]. Aktualnie w polskim prawie nie ma określonych dopuszczalnych stężeń metali ciężkich w artykułach spożywczych tego typu. Do 2001 roku dopusz-

czalne stężenie miedzi i cynku w „pozostałych środkach spożywczych i używkach, zawierających powyżej 50% suchej masy” wynosiło odpowiednio: 20,0 i 50 mg·kg<sup>-1</sup> [Zarządzenie... 1993].

W pracy zaprezentowano wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków metalicznych w ziołach i przyprawach dostępnych na polskim rynku jako źródła tych metali w codziennej diecie.

## 2. MATERIAŁY I METODY

Przedmiotem badań prezentowanych w pracy były herbatki ziołowe firmy Herbapol i przyprawy trzech wiodących marek: Prymat, Kamis i Galeo dostępne na polskim rynku, zakupione na terenie województwa pomorskiego. Materiał do badań stanowiły przyprawy powszechnie wykorzystywane w gospodarstwach domowych: czarny pieprz, czosnek, majeranek, papryka, cynamon, bazylia, oregano, zioła prowansalskie, natka pietruszki oraz herbatki ziołowe: koper włoski, szalwia, kora dębowa, ziele dziurawca, kwiatostan lipy, mięta.

Opakowania z materiałem do badań były otwierane bezpośrednio przed analizą. Próby niejednorodne, w celu homogenizacji, rozcierano w móżdżerku.

Analizę ilościową pierwiastków metalicznych: Cu, Ni, Fe, Zn, Mn poprzedzono mineralizacją na mokro pod chłodnicami zwrotnymi z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego(V) oraz 30% nadtlenuku wodoru. Zawartość wyżej wymienionych pierwiastków oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze (FAAS), przy długości fal odpowiednio: Cu – 324,8 nm; Ni – 232,0 nm; Fe – 248,3 nm; Zn – 213,9 nm; Mn – 279,5 nm [Bielicka i in. 2009].

Dokładność i precyzję zastosowanych metod potwierdzono przez równoległe oznaczenie certyfikowanego materiału odniesienia INCT-TL-1 (liście czarnej herbaty).

## 3. WYNIKI BADAŃ

Średnie zawartości poszczególnych metali ciężkich w badanych herbatkach ziołowych i przyprawach wynoszą (tab. 1):

- 1) miedzi – od 3,37 do 16,4 mgCu·kg<sup>-1</sup> s.m.;
- 2) niklu – od 0,84 do 26,5 mgNi·kg<sup>-1</sup> s.m.;
- 3) żelaza – od 20,0 do 1120 mgFe·kg<sup>-1</sup> s.m.;
- 4) cynku – od 14,4 do 86,0 mgZn·kg<sup>-1</sup> s.m.;
- 5) manganu – od 10,2 do 802 mgMn·kg<sup>-1</sup> s.m.

Najmniejszą zawartość miedzi w badanych ziołach i przyprawach odnotowano w herbatce z kory dębowej oraz w czosnku granulowanym, największą natomiast w majeranku. Najmniejsze stężenie niklu zmierzono w herbatce ziołowej z kwiatostanu lipy, największe

**Tabela 1.** Zawartość Cu, Ni, Fe, Zn i Mn w badanych ziołach i przyprawach  
**Table 1.** Content of Cu, Ni, Fe, Zn and Mn in investigated herbs and spices

Nazwa	Cu mgCu·kg <sup>-1</sup> s.m.		Ni mgNi·kg <sup>-1</sup> s.m.		Fe mgFe·kg <sup>-1</sup> s.m.		Zn mgZn·kg <sup>-1</sup> s.m.		Mn mgMn·kg <sup>-1</sup> s.m.	
	zakres	średnia	zakres	średnia	zakres	średnia	zakres	średnia	zakres	średnia
Koper włoski	11,4-11,6	11,5	26,2-26,8	26,5	78,0-79,8	78,9	55,4-57,2	56,3	185-191	188
Szałwia	8,96-9,06	9,01	6,66-7,08	6,87	19,5-20,5	20,0	34,6-35,0	34,8	237-243	240
Kora dębowa	3,77-3,87	3,82	2,00-2,08	2,04	28,6-29,8	29,2	21,3-21,5	21,4	791-813	802
Ziele dziurawca	9,66-9,70	9,68	1,71-2,23	1,97	53,3-54,3	53,8	85,6-86,4	86,0	126-128	127
Kwiatostan lipy	5,99-6,19	6,09	0,687-1,003	0,845	55,4-55,6	55,5	24,7-25,3	25,0	38,6-39,0	38,8
Mięta	6,64-6,78	6,71	3,14-3,66	3,40	292-294	293	28,7-28,9	28,8	78,1-79,1	78,6
Czarny pieprz	9,58-15,0	11,7	6,87-23,0	12,7	200-984	598	9,26-18,0	14,4	189-197	192
Czosnek	2,70-4,24	3,37	0,10-0,12	2,08	54,6-69,3	61,1	22,0-24,7	23,5	9,41-11,0	10,2
Majeranek	15,6-17,1	16,4	0,06-0,30	3,68	934-1280	1121	32,8-37,3	34,7	57,1-62,8	59,7
Papryka	3,52-24,2	13,4	0,08-0,27	1,32	39-659	341	14,1-29,3	23,6	17,8-206	131
Cynamon	6,58-8,87	7,43	0,20-0,39	4,99	118-336	202	25,6-28,2	26,8	5,50-19,0	14,4
Bazylia	13,4-14,1	13,7	0,10-0,25	2,87	552-625	585	36,1-38,3	36,9	67,6-72,0	69,6
Oregano	8,74-13,7	11,2	0,15-0,40	9,79	459-619	539	20,0-26,6	23,3	43,6-54,7	49,2
Zioła prowansalskie	12,2-13,8	13,0	0,06-0,29	3,25	473-530	502	32,9-33,6	33,2	59,2-63,5	61,3
Natka pietruszki	4,83-7,42	6,12	0,19-2,21	1,20	189-381	285	25,2-31,9	28,5	34,7-62,8	48,7

zaś w herbatce ziołowej z kopru włoskiego. Najmniejszą ilość żelaza oznaczono w herbatce ziołowej z szalwii, największą natomiast – w majeranku. Najmniejsze stężenie cynku zmierzono w czarnym pieprzu, największe natomiast w herbatce ziołowej z dziurawca. Najmniejszą zawartość manganu odnotowano w czosnku granulowanym i cynamonie, największą zaś w herbatce ziołowej z kory dębowej.

W celu sprawdzenia poprawności analizy oznaczono zawartość analizowanych pierwiastków metalicznych w certyfikowanym materiale odniesienia, który przygotowano i atestowano w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej (tab. 2). Materiał certyfikowany INCT-TL-1 stanowiły liście herbaty pochodzenia argentyńskiego.

**Tabela 2.** Zawartość Cu, Ni, Fe, Zn i Mn w certyfikowanym materiale odniesienia

**Table 2.** Content of Cu, Ni, Fe, Zn and Mn in certified reference material

Pierwiastek	Wartość zmierzona [mgMe·kg <sup>-1</sup> s.m.]	Wartość certyfikowana [mgMe·kg <sup>-1</sup> s.m.]
Cu	22,2	20,4 ± 1,5
Ni	8,30	6,12 ± 0,52
Fe	451	432*
Zn	39,0	34,7 ± 2,7
Mn	63,8	60,4 ± 2,6

\*wartość informacyjna

Wyniki analizy materiału odniesienia zbliżone do wartości certyfikowanych świadczą o poprawności i wiarygodności przeprowadzonych badań.

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy podjęto próbę oceny zawartości pięciu metali ciężkich w dostępnych na polskim rynku wybranych ziołach i przyprawach wiodących producentów.

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Z wyjątkiem cynku, w dwóch rodzajach herbatek ziołowych – z kopru włoskiego i ziela dziurawca – nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnych zawartości podanych w literaturze [Krejpcio i in. 2007].
2. Stężenie metali w badanych ziołach i przyprawach można uznać za małe [Krejpcio i in. 2007].
3. Największe stężenie analizowanych pierwiastków oznaczono w herbatce z kopru włoskiego oraz w przyprawach: majeranku i oregano.

Zioła i przyprawy mogą stanowić uzupełnienie diety, jednak w związku z małymi stężeniami występujących w nich metali oraz ilością używanych przypraw nie mogą stanowić źródła pierwiastków śladowych w codziennej diecie człowieka.

**Praca finansowana z DS/8270-4-0093-1 oraz BNSRMN/538-8270-0516-1**

## PIŚMIENNICTWO

- ALLOWAY B. J., AYRES D. C. 1999. Chemiczne podstawy zanieczyszczania środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- BIELICKA A., RYŁKO E., BOJANOWSKA I. 2009. Zawartość pierwiastków metalicznych w glebach i warzywach z ogrodów działkowych Gdańska i okolic. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 40: 209–216.
- BOJANOWSKA I., BIELICKA A., RYŁKO E. 2009. Pierwiastki niezbędne i toksyczne. W: Chemia żywi i ubiera. Materiały konferencyjne. Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- 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.
- Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31 marca 1993 r. w sprawie wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i zanieczyszczeń technicznych w środkach spożywczych i użytkach.** M. P. Nr 22, poz. 233, zał. 4.