

**MACIEJ BILEK¹, KINGA STAWARCZYK², MICHAŁ GOSTKOWSKI³,
EWA CIEŚLIK⁴**

¹Katedra Inżynierii Produkcji Rolno-Spożywczej, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski

²Zakład Botaniki, Pozawydziałowy Zamiejscowy Instytut Biotechnologii Stosowanej i Nauk Podstawowych, Uniwersytet Rzeszowski

³Katedra Ekonometrii i Statystyki, Wydział Zastosowań Informatyki i Matematyki, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

⁴Katedra Technologii Gastronomicznej i Konsumpcji, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

ZAWARTOŚĆ KADMU W SOKACH WYBRANYCH GATUNKÓW DRZEW

Soki drzewne pobierane są od wieków w celu uzyskania efektu odżywczego i leczniczego. Współczesne badania potwierdzają zasadność ludowych zastosowań soków drzewnych, głównie ze względu na wysokie stężenia pierwiastków metalicznych, klasyfikowanych jako składniki mineralne. Powstaje jednak pytanie, czy wraz z ich wysoką zawartością w sokach drzewnych nie występują równocześnie jony metali ciężkich. W niniejszych badaniach oszacowano zawartość kadmu w sokach ośmiu gatunków drzew. Odnotowane zawartości nie przekroczyły dopuszczalnych norm, biorąc jednak pod uwagę, że pobór prowadzono na terenach czystych ekologicznie, uzyskane wyniki wskazywać mogą na potencjalne zagrożenia konsumentów pozyskujących i spożywających soki drzewne ze stanowisk eksponowanych na zanieczyszczenia związane z działalnością przemysłową i rolniczą.

Słowa kluczowe: soki brzożowe, metale ciężkie, kadm, bezpieczeństwo żywności

I. WSTĘP

Soki drzewne pobierane były od wieków w celu uzyskania efektu odżywczego i leczniczego. Na terenie Europy środkowej i wschodniej służyły do tego celu gatunki najczęściej występujące, głównie brzoza brodawkowata, *Betula pendula* Roth. i brzoza omszona, *Betula pubescens* Ehrh. oraz klon zwyczajny, *Acer platanoides* L. [Papp i in. 2014, Rastogi i in. 2015, Svanverg i in. 2012, Zyryanova i in. 2010]. Obserwowany w ostatnich latach wzrost popularności soków drzewnych związany jest ze zmieniającymi się preferencjami konsumentów, wybierających coraz częściej produkty naturalne, niskoprzetworzone i pozbawione substancji dodatkowych [BabicZ-Zielińska i Zabrocki 2007, Piwowarczyk 2014].

Jak wynika z przeprowadzonych do tej pory badań, w których analizowano soki drzewne z terenu Podkarpacia, mogą one stanowić bardzo wartościowe źródło przede wszystkim składników mineralnych, głównie cynku, miedzi i manganu, dostarczając w jednym litrze soku często ponad 100% dziennego zapotrzebowania [Bilek i in. 2015a, Bilek i in. 2016a, Bilek i in. 2016b]. Wysoka zawartość tych trzech składników mineralnych tłumaczy dawne, ludowe zastosowania soków drzewnych m.in. w obniżonej odporności organizmu oraz poprawie stanu skóry, włosów i paznokci [EFSA Scientific Opinion

2013, Jarosz 2012, Osrekdar i Sustar 2011, Zawadzki i in. 2008] Z kolei zawartość związków fenolowych i potencjał antyoksydacyjny soków drzewnych jest niski, nie stwarzając perspektyw dla korzyści żywieniowych [Bilek i in. 2015b].

Prowadzone obecnie badania soków drzewnych pochodzących z Podkarpacia skupiają się natomiast na składnikach szkodliwych, mogących wpływać na zdrowotną jakość soków drzewnych. Stężenia anionów nieorganicznych o niekorzystnym wpływie na organizm człowieka, np. azotanów (V), są w sokach drzewnych niskie (dla brzozy zwiślej nie przekraczają 0,49 mg/litr) [Bilek i in. 2015a, Bilek i in. 2016c], podczas gdy zawartość związków organicznych, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne budzi poważny niepokój, przekraczając wielokrotnie dopuszczalne normy nawet na terenach określanych jako czyste ekologicznie, na których jedynym potencjalnym źródłem zanieczyszczeń jest niska emisja [manuskrypt w przygotowaniu].

Wysoka zawartość składników mineralnych i jednocześnie substancji wskazujących na podatność soków drzewnych na antropopresję, każe zadać pytanie o potencjalną obecność w sokach drzewnych metali ciężkich. Stwarzać mogą one zagrożenie nie tylko przy konsumowaniu świeżego i butelkowanego soku drzewnego. Produkcja syropu brzoźowego, dla której wykazano opłacalność w warunkach Podkarpacia, polegająca na kilkudziesięciokrotnym zagęszczeniu soku brzoźowego [Bilek i in. 2015c, Bilek i in. 2016d], w wypadku użycia soków o wysokiej zawartości metali ciężkich, może skutkować powstaniem produktu stwarzającego realne zagrożenie zdrowotne.

Metalem ciężkim, zaliczanym do najgroźniejszych dla człowieka, jest kadm. Źródłem jego jest przede wszystkim działalność przemysłowa i rolnicza człowieka [Czeczot i Majewska 2010, Krzywy i in. 2011]. Nadmierne pobranie kadmu wraz ze skażoną żywnością skutkować może m.in. zaburzeniami w funkcjonowaniu układu krążenia, rozrodczego czy narządów ruchu, ale także upośledzeniem metabolizmu wielu substancji, czy też wzmożonym wydzielaniem wolnych rodników i inicjacją procesu kancerogenezy [Joseph 2009, Krzywy i in. 2011].

Celem niniejszej pracy było oszacowanie zawartości kadmu w sokach ośmiu gatunków drzew i oszacowanie potencjalnego ryzyka zdrowotnego, związanego z ich konsumpcją.

II. METODYKA

Do określenia zawartości kadmu w sokach drzewnych wybrano po pięć osobników ośmiu gatunków drzew, tj. brzoza zwiśla (*Betula pendula* Roth.) i omszona (*Betula pubescens* Ehrh.), grab pospolity (*Carpinus betulus* L.), olsza czarna (*Alnus glutinosa* Gaertn.), orzech czarny (*Juglans nigra* L.), klon zwyczajny (*Acer platanoides* L.) i jesionolistny (*Acer negundo* L.) oraz wierzba biała (*Salix alba* L.). Były to drzewa rosnące na jednym stanowisku, w parku w miejscowości Werynia, oddalonym od zakładów przemysłowych i uczęszczanych szlaków komunikacyjnych, jak również w sąsiedztwie którego nie jest obecnie prowadzona działalność rolnicza.

Poboru soków drzewnych dokonano według wcześniej opisanej metodyki [Bilek i in. 2016a]. Oznaczenia zawartości kadmu wykonano w laboratorium Małopolskiego Centrum Monitoringu i Żywności Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej (tabela 1) zgodnie z metodyką, która przeszła pełną walidację, podlega procedurze wewnętrznej kontroli jakości (wg PN-EN 13804) oraz cyklicznie zgłaszana jest do weryfikacji w badaniach międzylaboratoryjnych (certyfikat PCA-AB 1369 z dnia 15.10.2012).

Mineralizacja dwugramowych naważek soków drzewnych została przeprowadzona metodą mikrofalową ciśnieniową z użyciem 10 ml kwasu azotowego 65% i po rozcieńczeniu wodą

dejonizowaną. Do oceny zawartości kadmu zastosowano spektrofotometr Varian AA240Z z korekcją Zeemana, wyposażony w atomizer elektrotermiczny Varian GTA-120 oraz automatyczny podajnik próbek. Analizę każdej próbki powtarzano dwukrotnie, średnią arytmetyczną wyrażając w mikrogramach kadmu na kilogram soku brzożowego.

Tabela 1 / Table 1

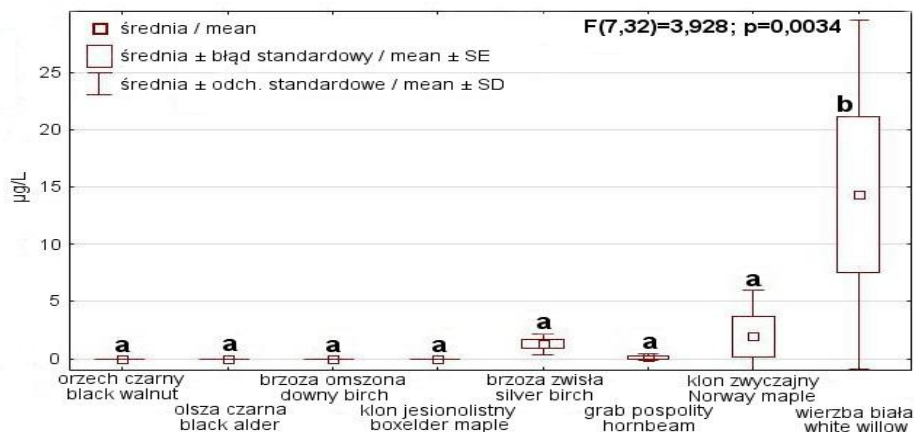
Warunki oznaczeń zawartości kadmu w próbkach soków drzewnych / *Conditions of cadmium content determinations in tree saps samples*

Warunki pomiarowe / <i>Conditions of measurements</i>	
Przepływ argonu / <i>Argon flow</i>	300 ml/min
Objętość próbki / <i>Sample volume</i>	20 μ l
Modyfikator matrycy magnezowo-palladowy / <i>Magnesium-palladium matrix modifier</i>	5 μ l
Długość fali / <i>Wavelength</i>	228,8 nm
Program czasowo-temperaturowy / <i>Heating program (°C)</i>	
Suszenie, etap 1 / <i>Drying, stage 1</i>	95
Suszenie, etap 2 / <i>Drying, stage 2</i>	120
Spopielanie / <i>Ashing</i>	500
Atomizacja / <i>Atomization</i>	1800
Czyszczenie / <i>Clearing</i>	1800

Analiza statystyczna została przeprowadzona z wykorzystaniem jednoczynnikowej analizy wariancji (*one-way ANOVA*). Jako czynnik różnicujący przyjęto gatunek drzewa. Do wyznaczenia statystycznie istotnych różnic wykorzystano test *post-hoc* Tukey'a dla równolicznych prób. Obliczenia i wykres zostały wykonane przy wykorzystaniu Statistica v. 12.0. Różnice zostały uznane za statystycznie istotne przy poziomie istotności $\alpha < 0,05$.

III. WYNIKI BADAŃ

Badania wykazały największe stężenia kadmu w zakresie od 3,89 do 41,0 μ g/L w sokach wierzby białej. Kadm odnotowano również w sokach jednego na pięć badanych osobników olszy czarnej (0,63 μ g/L) i grabu pospolitego (0,64 μ g/L), dwóch klonu zwyczajnego (0,6 – 9,1 μ g/L) i czterech brzozy zwisłej (1,28 – 2,55 μ g/L). W sokach klonu jesionolistnego, orzecha czarnego i brzozy omszonej nie stwierdzono obecności tego pierwiastka (ryc. 1).



Ryc. 1. Średnia dla pięciu osobników zawartość kadmu w sokach ośmiu gatunków drzew

Fig. 1. Mean cadmium content for five individuals in the tree sap of eight species

IV. DYSKUSJA

Środki spożywcze pochodzenia roślinnego uchodzą za najistotniejsze źródła kadmu, na które narażony jest człowiek. Jest to wynikiem kumulowania się tego metalu ciężkiego w tkankach roślin po wcześniejszym zaadsorbowaniu przez system korzeniowy [Chaffei i in. 2004, Gogorcena i in. 2011]. Zgodnie z tym mechanizmem akumulacji soki drzewne mogą odznaczać się wysoką zawartością kadmu. Najwyższe stwierdzone w niniejszych badaniach stężenie kadmu wynosiło 41 µg/L dla soku z wierzby białej. Zbliżone zakresy stężeń odnotowywano dla wielu płynnych produktów spożywczych, m.in. naparów herbat ziołowych [Suchacz i Wesołowski 2008], win [Grembecka i in. 2012], napojów energetyzujących [Stasiuk 2011], czy napojów typu *soft-drink* [Stasiuk i Rój 2009]. Natomiast kilka – kilkanaście razy wyższe zakresy stężeń kadmu występowały w warzywach [Grembecka i Szefer 2011], czy produktach zbożowych [Filon i in. 2012].

Oznaczone dla soków drzewnych zawartości kadmu nie przekraczają normy zawartej w Rozporządzeniu Komisji (UE) 488/2014 [Rozporządzenie Komisji 2014] dla produktów pochodzenia roślinnego, tj. owoców i warzyw (50 µg/kg świeżej masy) i można je uznać za nie stwarzające zagrożenia dla konsumentów. Z drugiej jednak strony, zgodnie z w/w Rozporządzeniem UE, zakładając, że konsument o średniej masie ciała wynoszącej 70 kg wypija w okresie poboru 1 litr świeżego soku dziennie przez 7 dni, badane soki mogą dostarczyć nawet do 164% wartości tolerowanego tygodniowego pobrania (TWI, *tolerable weekly intake*) ustalonej dla kadmu (2,5µg/kg masy ciała) w przypadku wierzby białej oraz 2,5%; 2,6%; 36,4%; 102% odpowiednio dla: olszy czarnej, grabu pospolitego, klonu zwyczajnego i brzozy zwisłej.

Zagrożenie związane z pobraniem kadmu wraz z sokami drzewnymi nabiera szczególnego znaczenia przy potencjalnej produkcji syropu drzewnego, klonowego oraz brzozowego, który jest zagęszczony poprzez odparowywanie sokiem [Bilek i in. 2015c, Bilek i in. 2016d]. O ile odnotowane zarówno dla soku klonu zwyczajnego (0,6 – 9,1 µg/L), jak i brzozy zwisłej (1,28 – 2,55 µg/L) stężenia kadmu nie przekraczały dopuszczalnych stężeń zawartych w Rozporządzeniu Komisji (UE) 488/2014 [Rozporządzenie Komisji 2011], o tyle w powstałym z nich syropie przekroczenia te byłyby już znaczne.

Biorąc pod uwagę udowodnione działanie neurotoksyczne, nefrotoksyczne i rakotwórcze kadmu, jak również wywoływane przez ten metal ciężki zaburzenie funkcji układu oddechowego, sercowo-naczyniowego i kostnego [Czeczot i Majewska 2010, Krzywy i in. 2011], odnotowane w sokach drzewnych stężenia uważa się za niepokojące ze względu na lokalizację punktów poboru na terenach izolowanych od działalności przemysłowej i intensywnej gospodarki rolnej. Pobór i ewentualne przetwórstwo soków drzewnych ze stanowisk eksponowanych na źródła kadmu, takich jak np. ciągi komunikacyjne, strefy skażone przez zakłady przemysłowe, czy stosowanie nawozów sztucznych [Czeczot i Majewska 2010] może wiązać się z poważnym ryzykiem zdrowotnym. Soki drzewne przeznaczone do konsumpcji należałoby zatem pobierać ze starannie dobieranych stanowisk, izolowanych od potencjalnych źródeł skażenia metalami ciężkimi.

V. WNIOSKI

1. Stężenia kadmu, odnotowane w badanych sokach drzewnych, nie przekraczają dopuszczalnych norm dla produktów pochodzenia roślinnego.
2. Najczęściej spożywane soki drzewne, tj. brzozowe i klonowe, nie stwarzają zagrożenia zdrowotnego w odniesieniu do wartości tolerowanego tygodniowego pobrania.

3. Spodziewana zawartość kadmu w sokach drzewnych z terenów poddanych silnej antropopresji może być znacznie wyższa, konieczny jest zatem skrupulatny dobór miejsc z których pobierany jest sok drzewny.

BIBLIOGRAFIA

1. Babicz-Zielińska E., Zabrocki R. 2007. Postawy konsumentów wobec prozdrowotnej wartości żywności. *Zywn.-Nauk. Technol.* Ja. 55(6). 81-89.
2. Bilek M., Kuźniar P., Stawarczyk K., Cieślik E. 2016b. Zawartość manganu w sokach drzewnych z terenu Podkarpacia. *Post. Fitoter.* 17(4). W druku.
3. Bilek M., Olszewski M., Gostkowski M., Cieślik E. 2016d. The usefulness of birch saps from the area of Podkarpacie to produce birch syrup. *Biotech. Food Sci.* 80(1). 11-18.
4. Bilek M., Siembida A., Stawarczyk K., Cieślik E. 2015b. Aktywność przeciwnadkwasotwórcza soków drzewnych z terenu Podkarpacia. *Zywn.-Nauk. Technol.* Ja. 101(4).151-161. doi: 10.15193/ZNTJ/2015/101/063.
5. Bilek M., Stawarczyk K., Gostkowski M., Olszewski M., Kędziora K. M., Cieślik E. 2016a. Mineral content of tree saps from subcarpathian region. *J. Elem.* 21(3). 669-679. doi: 10.5601/jelem.2015.20.4.932.
6. Bilek M., Stawarczyk K., Kuźniar P., Olszewski M., Kędziora K.M., Cieślik E. 2016c. Evaluation of inorganic anions content in the tree saps. *J. Elem.* 21(4). W druku. doi: 10.5601/jelem.2015.20.4.1048.
7. Bilek M., Stawarczyk K., Łuczaj Ł., Cieślik E. 2015a. Zawartość wybranych składników mineralnych i anionów nieorganicznych w sokach drzewnych z terenu Podkarpacia. *Zywn.-Nauk. Technol.* Ja. 100(3). 138-147. doi: 10.15193/zntj/2015/100/046.
8. Bilek M., Stawarczyk K., Siembida A., Strzemski M., Olszewski M., Cieślik E. 2015c. Zawartość cukrów w sokach drzewnych z terenu Podkarpacia. *Zywn.-Nauk. Technol.* Ja. 103(6). 53-63. doi: 10.15193/zntj/2015/103/087.
9. Chaffei C., Pageau K., Suzuki A., Gouia H., Ghorbel M.H., Masclaux-Daubresse C. 2004. Cadmium Toxicity Induced Changes in Nitrogen Management in *Lycopersicon esculentum* Leading to a Metabolic Safeguard Through an Amino Acid Storage Strategy. *Plant Cell Physiol.* 45(11). 1681-1693. doi: 10.1093/pcp/pch192.
10. Czeczot H., Majewska M. 2010. Kadm - zagrożenie i skutki zdrowotne. *Farm. Pol.* 66(4). 243-250.
11. EFSA NDA Panel (EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies) 2013. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for manganese. *The EFSA Journal.* 11(11). 3419: 1-44. doi:10.2903/j.efsa.2013.3419.
12. Fiłon J., Karwowska A., Karczewski J. 2012. Zawartość kadmu w produktach zbożowych dostępnych w sprzedaży detalicznej w województwie podlaskim. *Bromat. Chem. Toksykol.* 45(3). 343-348.
13. Grembecka M., Kaliś A., Szefer P. 2012. Ocena zanieczyszczenia wybranych win kadmem i ołowiem. *Bromat. Chem. Toksykol.* 45(3). 303-307.
14. Grembecka M., Szefer P. 2011. Ocena zanieczyszczenia kadmem wybranych warzyw, nasion i roślin strączkowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 44(4). 1061-1064.
15. Gogorcena Y., Larbi A., Andaluz S., Carpena R.O., Abadía A., Abadía J. 2011. Effects of cadmium on cork oak (*Quercus suber* L.) plants grown in hydroponics. *Tree Physiol.* 31(12). 1401-1412. doi: 10.1093/treephys/tp114.
16. Jarosz M. 2012. Normy żywienia dla populacji polskiej – nowelizacja. Instytut Żywności i Żywienia, Warszawa 2012.
17. Joseph P. 2009. Mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicol. Appl. Pharm.* 238(3). 272-279. doi: 10.1016/j.taap.2009.01.011.

18. Krzywy I., Krzywy E., Peregud-Pogorzelski J., Łuksza K., Brodniewicz A. 2011. Kadm – czy jest się czego obawiać? *Ann. Acad. Med. Stein.* 57(3). 49-63.
19. Osredkar J., Sustar N. 2011. Copper and Zinc, Biological Role and Significance of Copper/Zinc Imbalance. *J. Clinic. Toxicol.* S3:001. doi: 10.4172/2161-0495.S3-001.
20. Papp N., Czégényi D., Hegedűs A., Morschhauser T., Quave C. L., Cianfaglione K., Pieroni A. 2014. The uses of *Betula pendula* Roth among Hungarian Csángós and Székelys in Transylvania, Romania. *Acta Soc. Bot. Pol.* 83(2). 113-122. doi: 10.5586/asbp.2014.011.
21. Piwowarczyk L. 2014. Clean label – what does it mean? *Wiedza i Jakość.* 35(2). 8-9.
22. Rastogi S., Pandey M.M., Rawat A.K.S. 2015. Medicinal plants of the genus *Betula* - Traditional uses and a phytochemical - pharmacological review. *J Ethnopharmacol.* 159. 62-83. doi: 10.1016/j.jep.2014.11.010.
23. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 488/2014 z dnia 12 maja 2014 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów kadmu w środkach spożywczych. *Dz.U.UE.*13.5.2014
24. Stasiuk E. 2011. Zawartość ołowiu i kadmu w napojach energetyzujących kupionych w sklepach trójmiasta. *Bromat. Chem. Toksykol.* 44(3). 635-638.
25. Stasiuk E., Rój A. 2009. Zawartość metali ciężkich: ołowiu i kadmu w napojach bezalkoholowych słodzonych aspartamem i acesulfamem K. *Bromat. Chem. Toksykol.* 42(3). 771-775.
26. Suchacz B., Wesołowski M. 2008. Chemometryczna analiza podobieństwa pomiędzy zawartością potasu, wapnia, magnezu, żelaza, manganu i kadmu w ekstraktach wybranych mieszanek ziółowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 41(3). 354-359.
27. Svanberg I., Söukand R., Łuczaj Ł., Kalle R., Zyryanova O., Dénes A., Papp N., Nedelcheva A., Šeškauskaitė D., Kołodziejska-Degórska I., Kolosova V. 2012. Uses of tree saps in northern and eastern parts of Europe. *Acta Soc. Bot. Pol.* 81(4). 343-357. doi: 10.5586/asbp.2012.036.
28. Zawadzki M., Gać P., Poreba R., Andrzejak R. 2008. Zmiany w układzie sercowo-naczyniowym zwierząt poddawanych intoksykacji związkami manganu. *Med. Pr.* 59(5). 387-393.
29. Zyryanova O.A., Terazawa M., Koike T., Zyryanov V.I. 2010. White birch trees as resource species of Russia: their distribution, ecophysiological features, multiple utilizations. *Eurasian. J. For. Res.* 13(1). 25-40.

CADMIUM CONTENT IN THE TREE SAPS FROM PODKARPACIE REGION

Summary

Tree saps have been collected for centuries to obtain nutritional and medicinal benefits. Contemporary researches are confirming the validity of folk customs applications of tree saps, mainly due to high concentrations of metallic elements, classified as minerals. But the question arises, whether with their high content in tree saps, at the same time, there are also heavy metals. In the present study, the cadmium content in the saps of eight species of trees has been estimated. The reported content did not exceed the permissible standards. However, taking into account that the tree saps were collected from the environmentally clean area, the obtained results may indicate the potential risk to consumers receiving and consuming saps from positions exposed to industrial and agricultural pollutions.

Keywords: tree saps, heavy metals, cadmium, food safety