

Kadm w pitnym soku brzożowym z terenu rolniczego

Cadmium content in the drinking birch sap collected from the agriculture area

Maciej Bilek^{1 (a, b, c, d)}, Piotr Kuźniar^{1 (e, f)}, Ewa Cieślak^{2 (a, f)}

¹ Katedra Inżynierii Produkcji Rolno-Spożywczej, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski
Kierownik Katedry: prof. dr hab. inż. S. Sosnowski

² Małopolskie Centrum Monitoringu Żywności, Katedra Technologii Gastronomicznej i Konsumpcji, Wydział Technologii Żywności,
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
Kierownik Katedry: prof. dr hab. inż. E. Cieślak

- (a) koncepcja
- (b) zebranie materiału do badań
- (c) opracowanie tekstu
- (d) zebranie piśmiennictwa
- (e) opracowanie statystyczne wyników
- (f) merytoryczny nadzór nad ostateczną wersją artykułu

STRESZCZENIE

Narażenie na kadm, metal ciężki o znanym działaniu neurotoksycznym, nefrotoksycznym i rakotwórczym, wiąże się przede wszystkim ze spożywaniem produktów pochodzenia roślinnego. W ostatnich latach wzrasta popularność nowych, często odwołujących się do tradycji ludowych, zachowań konsumenckich. Jednym z nich jest pobieranie i spożywanie brzożowych soków drzewnych. Celem pracy jest ocena zawartości kadmu w sokach brzożowych z intensywnie do niedawna eksploatowanego terenu rolniczego. Próbkę pobrano z czterech stanowisk o ustalonej historii użytkowania rolniczego. Zawartość kadmu w sokach brzożowych oszacowano metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Istotnie większą ilość kadmu zawierał sok brzożowy rosnących na stanowiskach, które służyły niegdyś uprawie ziemniaków ($4,21 \pm 1,99 \mu\text{g/kg}$ oraz $4,11 \pm 1,56 \mu\text{g/kg}$), a najmniejszą – w pobliżu gospodarstwa ($1,66 \pm 2,86 \mu\text{g/kg}$), gdzie nie były prowadzone uprawy. Odnotowane w sokach brzożowych zawartości kadmu są znacznie niższe, niżeli najwyższe dopuszczalne poziomy zawartości, określone w obowiązujących aktach prawnych. Soki drzewne brzożowe, konsumowane na terenie gminy Niwiska (województwo podkarpackie), uznać można zatem za bezpieczne i nie stwarzające zagrożenia pod względem zawartości kadmu.

Słowa kluczowe: sok brzożowy, kadm, skażenie środowiska, bezpieczeństwo żywności

ABSTRACT

Cadmium exposure, which can lead to neurotoxic, nephrotoxic and carcinogenic effects, is primarily related to the consumption of products of plant origin. In recent years, a new consumer behavior may be observed, often referring to the local folk traditions. One of them is birch tree sap collecting and consumption. The aim of the study is to assess the cadmium content in birch tree sap collected from an agricultural area which, until recently, has been intensively exploited. Samples were taken from four localizations with a known history of agricultural use. The cadmium content in the tree sap samples was estimated by an atomic absorption spectroscopy technique. A significantly greater amount of cadmium was found in the tree sap collected from the localizations where potatoes were grown ($4.2 \pm 1.99 \mu\text{g/kg}$ and $4.11 \pm 1.56 \mu\text{g/kg}$). In turn, the smallest amount was recorded near the farm ($1.66 \pm 2.86 \mu\text{g/kg}$), where there was no cultivation. The cadmium content found in the studied birch tree sap samples is much lower than the maximum levels specified in the applicable legislation. Thus, birch tree sap consumed in the Niwiska municipality (Podkarpackie voivodeship) can be regarded as safe and does not pose health risks in terms of cadmium content.

Key words: birch tree sap, cadmium, environmental pollution, food safety

WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się stały wzrost popularności produktów spożywczych, którym przypisywana jest wysoka wartość odżywcza, wyrażająca się m.in. zawartością składników mineralnych, witamin, czy też związków o charakterze antyoksydacyjnym [1, 2]. Do grupy tych produktów dołączyły w ostatnim czasie soki drzewne, których właściwości prozdrowotne wykorzystywała od wieków medycyna ludowa [3, 4]. Składają się one w 97–99% z wody, natomiast większą część suchej masy stanowią cukry: sacharoza lub fruktoza i glukoza [5]. W Polsce soki drzewne dostępne są w postaci produktów butelkowanych, w których skład wchodzi soki pozyskiwane na terenie Ukrainy, rzadziej surowiec rodzimy, bądź też importowany ze Słowacji i Finlandii [6]. Istnieje również duża grupa konsumentów, która soki drzewne pobiera we własnym zakresie [7].

W sokach drzewnych z terenu Podkarpacia wykazano wysoką zawartość składników mineralnych, głównie miedzi i cynku. W kontekście żywieniowym litr soku brzożowego realizować może nawet do kilkuset procent dziennego zapotrzebowania na wybrane pierwiastki metaliczne [8, 9]. Równocześnie udowodniono, że skażenia środowiskowe, obecne w glebie w której rosną drzewa z których pobierany jest sok, przenikają do niego, wpływają na smak i jednocześnie mogą stwarzać zagrożenie zdrowotne dla konsumentów [10, 11]. Jednak dla soków brzożowych, pobranych na użytkowanych rolniczo terenach Podkarpacia, stwierdzono niskie stężenia potencjalnie niebezpiecznych dla ludzkiego zdrowia anionów nieorganicznych: chlorków, siarczanów (VI) i azotanów (V). Natomiast w sokach klonowych odnotowano wysokie stężenia azotanów (V), przekraczające dopuszczalne stężenia dla wody pitnej [8, 12].

Wysoka zawartość pierwiastków metalicznych w sokach drzewnych dotyczy nie tylko składników mineralnych, ale także metali ciężkich [11, 13]. Z tego też powodu w procedurach poboru soków drzewnych wskazuje się na konieczność unikania drzew w bezpośrednim sąsiedztwie dróg i zakładów przemysłowych, tak aby ograniczyć ryzyko spożywania soków skażonych ołowiem [14, 15]. Problemem dotychczas nieporuszanym w pracach naukowych dotyczących konsumpcji soków drzewnych jest potencjalne zanieczyszczenie kadmem, pierwiastkiem który może być obecny nie tylko w bezpośrednim sąsiedztwie ciągów komunikacyjnych i w strefach skażonych przez zakłady przemysłowe, ale także na tere-

nach na których prowadzona była intensywne działalność rolnicza, związana przede wszystkim ze stosowaniem nawozów sztucznych, m.in. superfosfatów [16].

Celem niniejszej pracy była ocena zawartości kadmu w sokach drzewnych brzożowych, pobranych z intensywnie do niedawna eksploatowanego terenu rolniczego na terenie Podkarpacia.

MATERIAŁ I METODY

Soki drzewne zostały pobrane na terenie gminy Niwiska (pow. kolbuszowski, woj. Podkarpackie), objętej w całości obszarem chronionego krajobrazu. Na terenie gminy tej do lat dziewięćdziesiątych XX wieku prowadzona była intensywne działalność rolnicza, m.in. uprawy wielkoobszarowe. Obecnie działalności tej całkowicie zaniechano, wśród mieszkańców żywe są jednak tradycje poboru soków drzewnych brzożowych, sam region gminy uchodzi zaś za teren czysty ekologicznie.

Soki zostały pobrane z gatunku brzoza zwisła in. brodawkowata (*Betula pendula* Roth.), z grup osobników rosnących na czterech stanowiskach o różnej historii wykorzystania rolniczego: na czasowo wypasanym nieużytku (dalej: „Pastwisko”), wokół intensywnie użytkowanego gospodarstwa rolnego (dalej: „Gospodarstwo”), na terenie młodego lasu brzożowego (dalej: „Las”) oraz z miedzy, bezpośrednio sąsiadującej z nadal użytkowanym polem uprawnym (dalej: „Pole uprawne”). Zgodnie z informacjami uzyskanymi od właścicieli terenów, stanowiska „Pastwisko” i „Las” służyły niegdyś uprawie ziemniaków.

Poboru soków drzewnych dokonano według wcześniej opisanej metodyki [8]. Do oznaczenia zawartości kadmu zastosowano metodę atomowej spektroskopii absorpcyjnej (Tab. I) 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 [9]. 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 autosampler. Analizę każdej próbki powtarzano dwukrotnie, średnią arytmetyczną wyrażając w mikrogramach kadmu na kilogram soku brzożowego.

Tabela I. Warunki oznaczeń zawartości kadmu w próbkach soków drzewnych

Table I. Conditions of cadmium content determination in tree sap samples

Warunki aparaturowe	
Przepływ argonu (ml/min)	300
Objętość próbki (μl)	20
Modyfikator (μl)	5
Długość fali (nm)	228,8
Program czasowo-temperaturowy (°C)	
Suszenie, etap 1	95
Suszenie, etap 2	120
Spopielanie	500
Atomizacja	1800
Czyszczenie	1800

Wyniki pomiarów poddano analizie statystycznej za pomocą programu Statistica 10, którym wykonano wieloczynnikową analizę wariancji (ANOVA) oraz test istotności NIR przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

WYNIKI

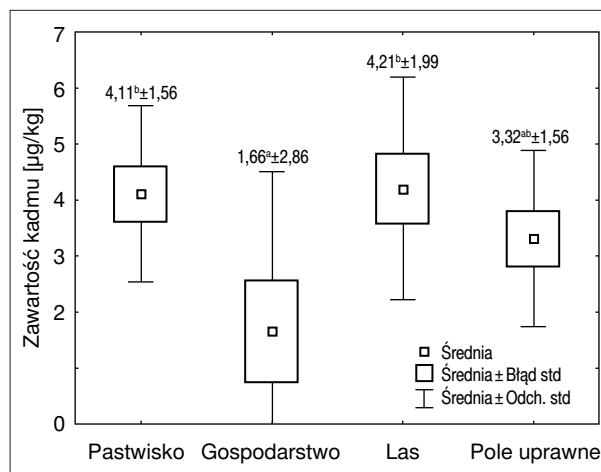
Wyniki oznaczania zawartości kadmu w sokach drzewnych zestawiono w tabeli II. Dwuczynnikowa analiza wariancji wykazała istotny wpływ stanowiska na którym rosły brzozy i osobnika oraz ich interakcji na zawartość kadmu w soku. Istotnie większą ilość kadmu zawierał sok brzoź rosnących w lesie ($4,21 \pm 1,99 \mu\text{g/kg}$) i na pastwisku ($4,11 \pm 1,56 \mu\text{g/kg}$), a zatem na stanowiskach które użytkowane były do uprawy ziemniaków (ryc. 1). Najmniejszą ilość kadmu stwierdzono w soku pobranym z brzoź rosnących w pobliżu gospodarstwa ($1,66 \pm 2,86 \mu\text{g/kg}$), a zatem z terenu eksponowanego na antropopresję, jednak nie służącego uprawie.

Tabela II. Zawartość kadmu w sokach drzewnych brzoźowych
Table II. Cadmium content in birch tree sap

Miejsce poboru	Średnia zawartość kadmu w soku drzewnym osobnika ($\mu\text{g/kg}$) \pm SD (n=2)				
	1	2	3	4	5
A. Pastwisko	$3,88^b \pm 0,01$	$2,51^a \pm 0,01$	$6,35^d \pm 0,01$	$2,62^a \pm 0,07$	$5,20^c \pm 0,10$
B. Gospodarstwo	n.d. ^a $\pm 0,00$	n.d. ^a $\pm 0,00$	n.d. ^a $\pm 0,00$	$6,96^c \pm 0,88$	$1,35^b \pm 0,02$
C. Las	$3,31^{ab} \pm 0,85$	$3,27^{ab} \pm 0,86$	$7,80^c \pm 0,19$	$2,62^a \pm 0,08$	$4,03^b \pm 0,07$
D. Pole uprawne	$4,62^c \pm 0,85$	$1,32^a \pm 0,03$	$2,65^b \pm 0,06$	$2,66^b \pm 0,09$	$5,34^c \pm 0,00$

Litery w wierszach oznaczają istotne różnice pomiędzy osobnikami drzew dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$.

Osobniki badanego gatunku charakteryzowały się dużym zróżnicowaniem ze względu na zawartość kadmu w ich soku. Świadczy o tym fakt, że drzewa rosnące na pastwisku tworzyły cztery grupy jednorodnie (tylko dwa drzewa nie różniły się między sobą) a drzewa rosnące na pozostałych stanowiskach tworzyły trzy grupy jednorodnie (Tab. II).



Litery oznaczają istotne różnice pomiędzy stanowiskami dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$

Ryc. 1. Średnia zawartość kadmu w sokach drzewnych brzoźowych pobranych z czterech stanowisk

Fig. 1. The average cadmium content in birch tree sap taken from the four localizations

DYSKUSJA

Kadm uchodzi za jeden z najbardziej toksycznych metali ciężkich. Udowodnione zostało jego działanie neurotoksyczne, nefrotoksyczne i rakotwórcze. Zaburza ponadto funkcję układu oddechowego, sercowo-naczyniowego i kostnego [16, 17]. Narażenie na kadm najczęściej następuje poprzez układ oddechowy oraz pokarmowy. Głównym źródłem kadmu (ok. 75%) są dla konsumentów produkty pocho-

dzenia roślinnego, gdyż rośliny poprzez system korzeniowy łatwo wchłaniają ten pierwiastek metaliczny i kumulują w tkankach [18, 19]. Soki drzewne, na skutek skażenia środowiska glebowego kadmem, mogą być w związku z tym istotnym zagrożeniem dla zdrowia człowieka. Jednak w porównaniu z innymi produktami spożywczymi pochodzenia roślinnego zawartość kadmu była w badanych sokach niska. Najwyższe odnotowane stężenie wynosiło 7,80 µg/kg, podczas gdy najwyższa zawartość w produktach zbożowych wynosi 498 µg/kg [20], w nasionach roślin oleistych 111 µg/kg i w warzywach 122 µg/kg [20]. Natomiast dla płynnych produktów spożywczych stwierdzono stężenia kadmu zbliżone do tych odnotowanych w sokach drzewnych: dla czerwonych win był to zakres od 1 do 2 µg/litr [22], dla napojów energetyzujących od 2,31 do 17,09 µg/litr [23] i dla szerokiej gamy napojów *soft drink* od 0,15 do 5,86 µg/litr [24]. Wyższe były natomiast zawartości kadmu w naparach herbat ziołowych, wynosząc od 21 do 31 µg/litr [25].

Wysoka toksyczność kadmu powoduje, że tworzone są liczne regulacje prawne, m.in. w odniesieniu do narażenia na kadm wraz z produktami spożywczymi. Najnowszym aktem prawnym, normującym zawartość kadmu w produktach spożywczych, jest 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 [26, 27]. Dla produktów pochodzenia roślinnego, tj. owoców i warzyw, ustalono najwyższy dopuszczalny poziom zawartości kadmu na poziomie 50 µg/kg świeżej masy, dla warzyw korzeniowych i bulwiastych 100 µg/kg, zaś dla warzyw liściastych oraz świeżych ziół i kapustnych liściowych 200 µg/kg [27]. Uzyskane wyniki nie wskazują, aby soki drzewne stanowiły zagrożenia dla konsumenta, pomimo, iż pochodzą z terenów, na których prowadzono niegdyś intensywną działalność rolniczą, związaną ze stosowaniem nawozów sztucznych, zanieczyszczonych kadmem [16]. Odnotowana w sokach brzożowych zawartość kadmu jest kilku-, kilkunastokrotnie niższa, aniżeli najwyższe dopuszczalne poziomy zawartości, określone przez Komisję Europejską. Konsumowane soki drzewne na terenie gminy Niwiska uznać można za bezpieczne i nie stwarzające zagrożenia pod względem zawartości kadmu.

Odnotowana w sokach brzożowych zawartość kadmu jest zbliżona do tych, które stwierdzono dla soku pobieranego z buka zwyczajnego (*Fagus sylvatica* L.), tj. od 1 do 6 µg/litr [28] oraz z brzozy szerokolistnej (*Betula platyphylla* Sukaczew), tj. 4,5

µg/litr [29]. Jednak odnotowane różnice statystyczne pomiędzy badanymi stanowiskami, w połączeniu za znajomością ich niegdyśszego użytkowania wskazują, że brzożowe soki drzewne mogą służyć jako bioindykator skażenia środowiska przez metale ciężkie, podobnie jak zostało to już stwierdzone dla grzybów wielkoowocnikowych [30].

WNIOSKI

1. Zbadane brzożowe soki drzewne nie stanowią źródła nadmiernego narażenia na kadm i nie stwarzają związanego z tym narażeniem zagrożenia zdrowotnego, pomimo ich pochodzenia z drzew występujących na terenach potencjalnie skażonych kadmem.
2. Soki drzewne mogą być wykorzystywane do oceny skażenia środowiska przez metale ciężkie.

Źródło finansowania badań: DS-3707/15/KTGik

PIŚMIENNICTWO

- [1] Babicz-Zielińska E, Zabrocki R. Postawy konsumentów wobec prozdrowotnej wartości żywności. *Zywn-Nauk Technol Ja* 2007;55:81-89.
- [2] Filipiak-Florkiewicz A, Florkiewicz A, Topolska K i wsp. Żywność funkcjonalna (prozdrowotna) w opinii klientów specjalistycznych sklepów z żywnością. *Bromat Chem Toksykol* 2015;48:166-175.
- [3] Svanberg I, Söukand R, Łuczaj Ł i wsp. Uses of tree saps in northern and eastern parts of Europe. *Acta Soc Bot Pol* 2012; 81:343-357. doi:10.5586/asbp.2012.036.
- [4] Rastogi S, Pandey MM, Rawat AKS. Medicinal plants of the genus *Betula* – Traditional uses and a phytochemical – pharmacological review. *J Ethnopharmacol* 2015;159:62-83.
- [5] Bilek M, Stawarczyk K, Siembida A i wsp. Content of sugars in the tree saps from the Podkarpacie Region. *Zywn-Nauk Technol Ja* 2015;103:53-63. doi:10.15193/zntj/2015/103/087
- [6] Godyla S. Postawy konsumentów wobec soku z brzozy. *Think* 2014;20:6-16.
- [7] Stawarczyk M. Soki drzewne. *Aptekarz Polski* 2015;102: 17-21.
- [8] Bilek M, Stawarczyk K, Łuczaj Ł i wsp. Content of selected minerals and inorganic anions in tree saps from podkarpackie region. *Zywn-Nauk Technol Ja* 2015;100:138-147. doi:10.15193/zntj/2015/100/046
- [9] Bilek M, Stawarczyk K, Gostkowski M i wsp. Mineral content of tree saps from subcarpathian region. *J Elem* 2016; 21 (w druku): 669-679. doi:10.5601/jelem.2015.20.4.932.
- [10] Morselli MF, Whalen ML. "Salty" syrup from roadside sugar maples in decline. *Maple Syrup Dig.* 1987;27:23-24.
- [11] Harju L, Huldén S.-G. Birch sap as a tool for biogeochemical prospecting. *J Geochem Explor* 1990;37:351-365.

- [12] Bilek M, Stawarczyk K, Kuźniar P i wsp. Evaluation of inorganic anions content in the tree saps. *J Elem* 2016; 21 (w druku). DOI: 10.5601/jelem.2015.20.4.1048.
- [13] Kūka M, Čakste I, Geršebeka E. Determination of bioactive compounds and mineral substances in Latvian birch and maple saps. *Proc Latvian Acad Sci, Section B* 2013;685/686: 437-441.
- [14] Coons CF. Sugar bush management for maple syrup producers. Ontario Ministry of Natural Resources, Queen's Printer, Ontario 1987, p. 19-30.
- [15] Greenough JD, Fryer BJ, Mallory-Greenough M. Trace element geochemistry of Nova Scotia (Canada) maple syrup. *Can J Earth Sci* 2010;47:1093-1110.
- [16] Czeczot H, Majewska M. Kadm – zagrożenie i skutki zdrowotne. *Farm Pol* 2010;66:243-250.
- [17] Krzywy I, Krzywy E, Peregud-Pogorzelski J i wsp. Kadm – czy jest się czego obawiać? *Ann Acad Med Stetin* 2011;57: 49-63.
- [18] Chaffei C, Pageau K, Suzuki A i wsp. Cadmium Toxicity Induced Changes in Nitrogen Management in *Lycopersicon esculentum* Leading to a Metabolic Safeguard Through an Amino Acid Storage Strategy. *Plant Cell Physiol* 2004;45: 1681-1693. doi:10.1093/pcp/pch192
- [19] Gogorcena Y, Larbi A, Andaluz S i wsp. Effects of cadmium on cork oak (*Quercus suber* L.) plants grown in hydroponics. *Tree Physiol* 2011;31:1401-1412. doi:10.1093/treephys/tp114
- [20] Fiłon J, Karwowska A, Karczewski J. Zawartość kadmu w produktach zbożowych dostępnych w sprzedaży detalicznej w województwie podlaskim. *Bromat Chem Toksykol* 2012;45:343-348.
- [21] Grembecka M, Szefer P. Ocena zanieczyszczenia kadmem wybranych warzyw, nasion i roślin strączkowych. *Bromat Chem Toksykol* 2011;44:1061-1064.
- [22] Grembecka M, Kaliś A, Szefer P. Ocena zanieczyszczenia wybranych win kadmem i ołowiem. *Bromat Chem Toksykol* 2012;45:303-307.
- [23] Stasiuk E. Zawartość ołowiu i kadmu w napojach energetyzujących kupionych w sklepach trójmiasta. *Bromat Chem Toksykol* 2011;44:635-638.
- [24] Stasiuk E, Rój A. Zawartość metali ciężkich: ołowiu i kadmu w napojach bezalkoholowych słodzonych aspartamem i acesulfamem K. *Bromat Chem Toksykol* 2009;42:771-775.
- [25] Suchacz B, Wesołowski M. Chemometryczna analiza podobieństwa pomiędzy zawartością potasu, wapnia, magnezu, żelaza, manganu i kadmu w ekstraktach wybranych mieszanek ziołowych. *Bromat Chem Toksykol* 2008;41:354-359.
- [26] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz.U.U.E. L.06.364.5 z 20.12.2006.*
- [27] 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.U.E.13.5.2014.*
- [28] Glavac V, Koenies H, Ebben U. Seasonal variation and axial distribution of cadmium concentrations in trunk xylem sap of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *Angewandte Botanik* 1990;64:357-364.
- [29] Kim JH, Lee WJ, Cho YW i wsp. Storage-life and Palatability Extension of *Betula platyphylla* Sap Using Lactic Acid Bacteria Fermentation. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 2009;38(6): 787-794.
- [30] Kwapuliński J, Fischer A, Nogaj E i wsp. Badanie nad przydatnością wybranych gatunków grzybów do równoczesnej bioindykacji ołowiu i kadmu. *Bromat Chem Toksykol* 2009; 42:81-88.

Adres do korespondencji:

*dr n. farm. Maciej Bilek
Katedra Inżynierii Produkcji Rolno-Spożywczej
Wydział Biologiczno-Rolniczy
Uniwersytet Rzeszowski
ul. Zelwerowicza 4, 35-601 Rzeszów
tel. 663-196-847
e-mail: mbilek@ur.edu.pl*