

KRYSTYNA A. SKIBNIEWSKA, STEFAN S. SMOCZYŃSKI

OKREŚLENIE STOPNIA MIGRACJI GLINU Z NACZYŃ DO MLEKA

EVALUATION OF ALUMINIUM MIGRATION FROM KITCHEN UTENSILS INTO MILK

Zakład Higieny Żywności i Żywienia, Instytut Żywienia Człowieka, ART
10-718 Olsztyn – Kortowo
Kierownik: prof. dr hab. S.S. Smoczyński

Stosowanie naczyń aluminiowych w gospodarstwie domowym może być przyczyną przenikania glinu do pożywienia i zwiększonego jego pobrania z diety. W doświadczeniu modelowym stwierdzono, że przetrzymywanie mleka w naczyniu aluminiowym, zwłaszcza do momentu ukwaszenia, powoduje znaczny wzrost zawartości glinu w mleku oraz w twarogu uzyskanym z tego mleka.

WSTĘP

Zakwaszenie środowiska, powstałe głównie skutkiem wykorzystywania paliw naturalnych do produkcji energii [1], spowodowało uruchomienie z gleby glinu, pierwiastka szkodliwego dla organizmów żywych ale naturalnie występującego w postaci związków trudno rozpuszczalnych [3, 5, 12]. Obniżenie pH gleby poniżej 4,5 – 4 [5] powoduje przejście glinu w mobilne formy, z łatwością pobierane przez rośliny. Może się to stać powodem zwiększonych poziomów glinu w żywności pochodzenia roślinnego, a na skutek skarmiania zwierząt paszami o podwyższonych stężeniach glinu, również żywności pochodzenia zwierzęcego. Ponadto, glin może się przedostawać do żywności z urządzeń i opakowań podczas przetwarzania i przechowywania żywności oraz z naczyń kuchennych podczas przygotowywania posiłków. Ustawodawstwo polskie nie dopuszcza związków zawierających glin jako dodatków do żywności; związki te są powszechnie stosowane w krajach zachodnich jako składniki proszku do pieczenia, stabilizatorów emulsji, środków wybielających, konserwujących, barwników. Źródłem glinu pobieranego drogą pokarmową może być również woda do picia [13]. Lokalnie lub okresowe obniżenie pH wód pobieranych do celów konsumpcyjnych może powodować wielokrotny wzrost stężenia Al^{+3} w wodzie [10].

Piśmiennictwo krajowe i zagraniczne dostarcza coraz więcej danych odnośnie stężenia glinu w produktach żywnościowych oraz całodziennych racjach pokarmowych [2, 4, 8, 10–12]. Prowadzone były również badania nad przechodzeniem glinu do żywności przechowywanej lub poddawanej procesom obróbki w naczyniach aluminiowych [2, 6, 8].

W Polsce w powszechnym użyciu są aluminiowe garnki, w tym również z płaszczem wodnym, przeznaczone do gotowania mleka. Wiele osób przetrzymuje w nich mleko po przegotowaniu.

Celem niniejszej pracy była próba określenia ilości glinu przechodzącego z naczyń aluminiowych do mleka podczas jego gotowania i przechowywania przez czas wystarczający do jego ukwaszenia oraz oznaczenie poziomu glinu w twarogu otrzymanym z tego mleka.

MATERIAŁ I METODYKA

Doświadczenie modelowe wykonano dwukrotnie, w grudniu 1993 i powtórzono w styczniu 1994, używając każdorazowo mleka spożywczego o zawartości 2% tłuszczu, zakupionego w sklepie w Olsztynie.

Mleko rozlewano do pięciu naczyń: szklanego (A) oraz czterech wykonanych z aluminium (B, C, D, E). Były to garnki używane już wcześniej w gospodarstwach domowych do gotowania mleka, różniące się barwą metalu, co sugerowało różne dodatki stopowe. Mleko doprowadzano do wrzenia na elektrycznej płycie grzejnej, studzono, po czym zaszczepiano kulturami starterowymi zakwasu twarogowego produkcji „Biolacta-Textel” w Olsztynie. Tak uzyskany materiał inkubowano w cieplarni w temperaturze 25°C przez 48 godzin. Z każdego naczynia, po 0, 12, 24, 36 i 48 godzinach, pobierano z bezpośredniego sąsiedztwa ze ścianami naczynia próbki mleka o masie około 20 g w taki sposób, by jak najmniej uszkodzić tworzący się skrzep. Po upływie dwóch dni, z mleka pobranego z każdego naczynia oddzielnie wytworzono twarogi, które po homogenizacji również poddano analizie.

W pobieranych próbkach oznaczano:

— stężenie glinu. Próbkę odważoną do tygli kwarcowych zwęglano na maszynie elektrycznej i spopieliano w temperaturze $< 450^{\circ}\text{C}$. Po ostudzeniu próbki rozpuszczano w 2 cm^3 wody dejonizowanej i 2 cm^3 stężonego kwasu azotowego (firmy BDH, W. Brytania) i po podsuszeniu ponownie spopieliano w piecu muflowym. Uzyskany popiół rozpuszczano w 1 m HCl. Oznaczeń dokonywano metodą bezpłomieniowej spektrofotometrii absorpcji atomowej z wykorzystaniem aparatu UNICAM 939 AA Solaar wyposażonego w stację danych Philips P-3348, piec grafitowy GF90 i autosampler FS90. Zastosowano metodę dodatku wzorca.

— kwasowość czynną przy użyciu pH-metru firmy Mera-Błonie, typ CF-315.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tabeli I podano stężenia glinu w mleku ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) i twarogach uzyskanych w doświadczeniu modelowym ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

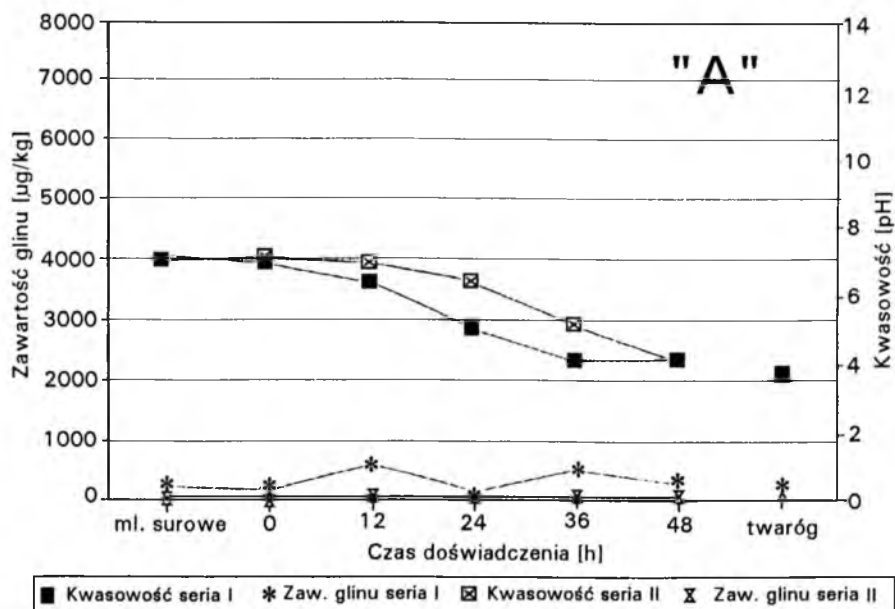
Stężenie glinu w mleku użytym do I serii doświadczenia (grudzień, 1993) wynosiło $213,7\ \mu\text{g}/\text{kg}$, zaś w mleku II serii (styczeń, 1994) – $36,4\ \mu\text{g}/\text{kg}$.

Zmiany zawartości glinu wraz ze zmianami kwasowości mleka w obu seriach doświadczenia przedstawia rycina 1, 1a, 1b.

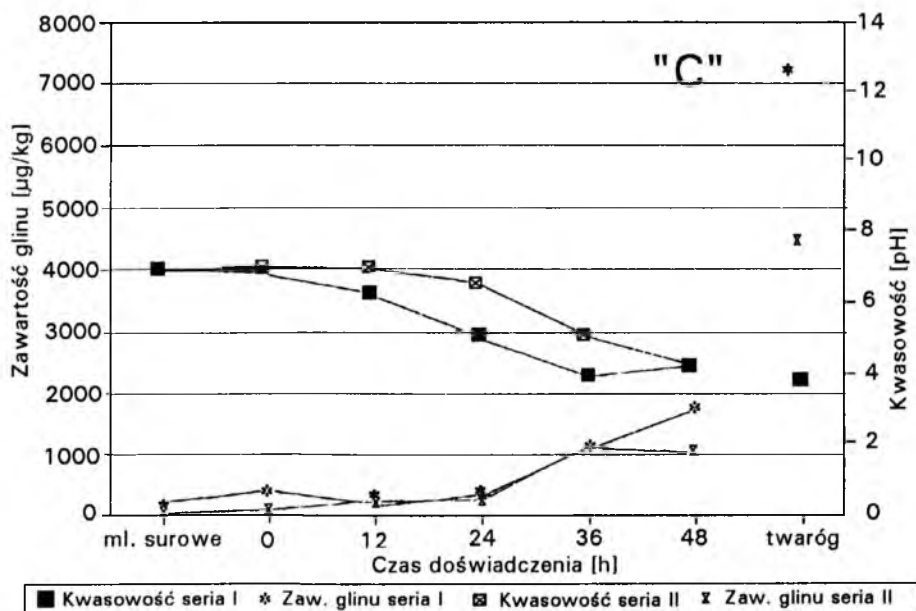
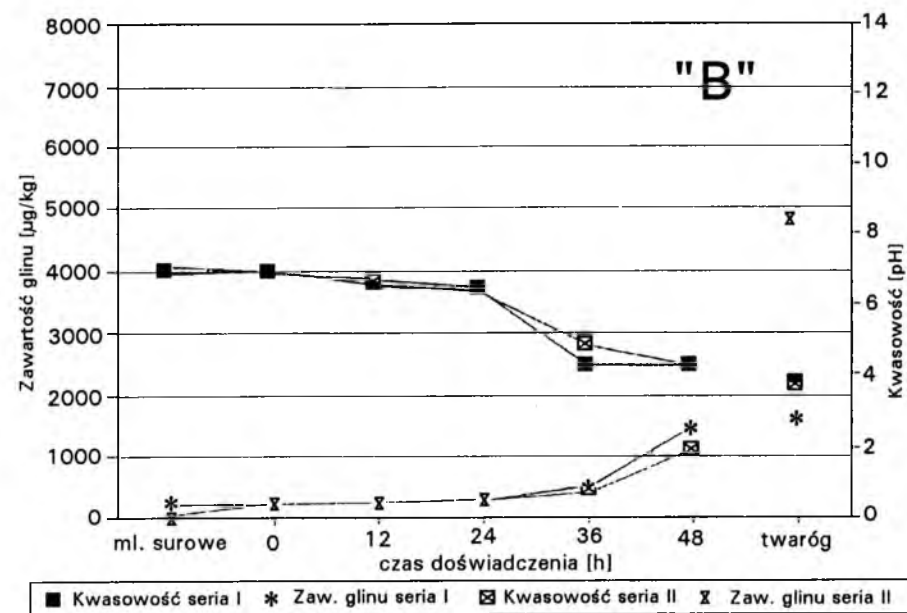
Uwagę zwraca przede wszystkim różnica stężeń glinu w materiale wyjściowym, użytym w obu seriach badań. Trudno jest ją wytłumaczyć czy była ona spowodowana skarmianiem zwierząt różnymi paszami czy też była inna przyczyna. W województwie olsztyńskim, 16,5% gleb zalicza się do bardzo kwaśnych, o pH poniżej 4,5, zaś 37,4% gleb charakteryzuje się odczynem w granicach 4,6 – 5,5 [9]. Rośliny rosnące na glebach zakwaszonych, szczególnie o pH 4,0 – 4,5, kiedy w glebie nasilają się procesy tworzenia mobilnych połączeń glinu, mogą zawierać wysokie (ponad 3000 ppm) stężenia tego pierwiastka [5]. Kontakt mleka z częściami aparatury udojowej, pojemni-

Tabela 1. Stężenia glinu w mleku ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) i twarogach ($\mu\text{g}/\text{kg}$) uzyskanych w doświadczeniu modelowym
Aluminium concentration in milk ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) and cottage cheese ($\mu\text{g}/\text{kg}$) from model experiment

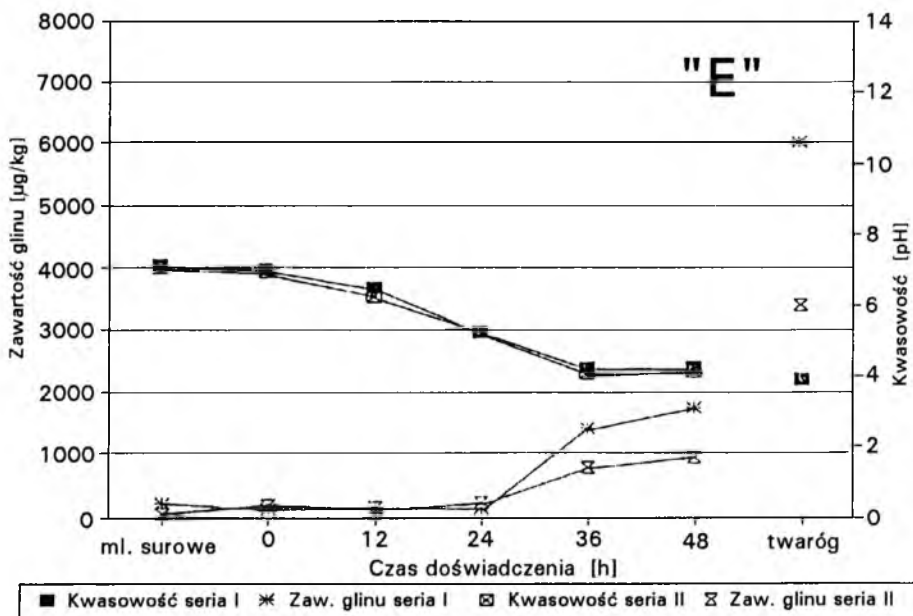
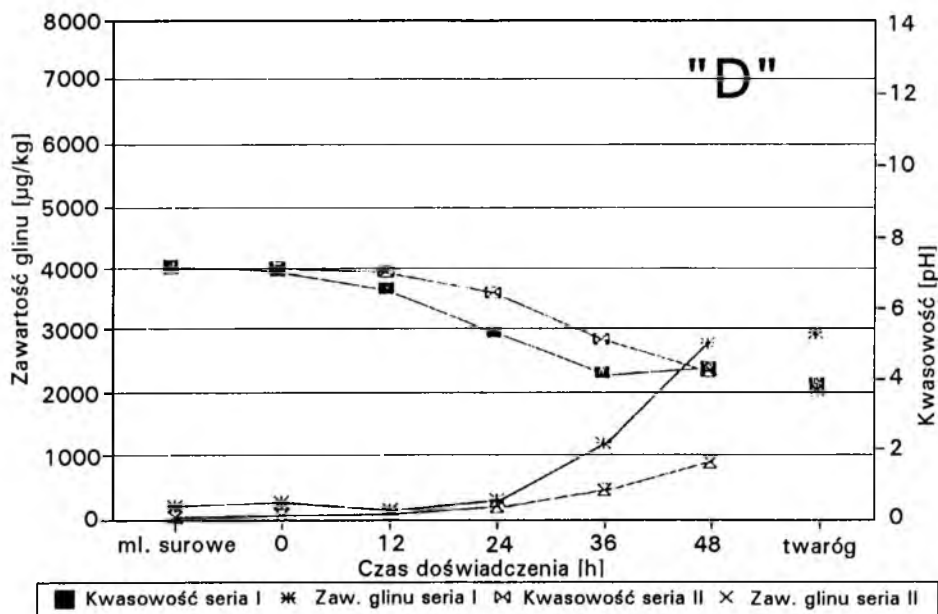
Rodzaj próbki	Stężenie glinu ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$, $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
	Seria I grudzień, 1993	Seria II styczeń, 1994
Mleko spożywcze, 2% tł. (produkt wyjściowy)	213,7	36,4
Twarogi:		
A – naczynie szklane	213,4	122,2
B – naczynie aluminiowe	1559,3	4737,9
C – naczynie aluminiowe	7137,1	4393,1
D – naczynie aluminiowe	2980,9	2048,2
E – naczynie aluminiowe	6053,2	3426,8



Ryc. 1. Zmiany stężenia glinu i kwasowości mleka w naczyniu szklanym A
Changes of aluminium concentrations and acidity of milk in glass pot A



Ryc. 1a. Zmiany stężenia glinu i kwasowości mleka w naczyniach aluminiowych B i C
Changes of aluminium concentrations and acidity of milk in aluminium pots B and C



Ryc. 1b. Zmiany stężenia glinu i kwasowości mleka w naczyniach aluminiowych D i E
 Changes of aluminium concentrations and acidity of milk in aluminium pots D and E.

kami służącymi do przechowywania mleka, urządzeniami oraz aparaturą mleczarską wykonanymi z aluminium może być dodatkowym źródłem zwiększonych stężeń glinu w mleku spożywczym.

Postępowanie z produktem spożywczym w gospodarstwie domowym również może mieć wpływ na podwyższenie w nim poziomu glinu. Ilość aluminium uwolniona do mleka lub jego przetworu zależy od kwasowości produktu, rodzaju stopu aluminiowego, czasu kontaktu, zawartości soli lub cukru w produkcie [2, 8, 10, 12]. W opisywanym doświadczeniu modelowym decydujący wpływ na poziom glinu w mleku miała kwasowość produktu. Spadek pH do wartości poniżej 5 powodował znaczny wzrost stężenia badanego pierwiastka w mleku; proces ten zaobserwowano po 48 godzinach ukwaszania mleka w naczyniu z „jasnego” stopu aluminiowego (naczynie B) i po 36 godzinach ukwaszania w naczyniach z aluminium „ciemnego” (naczynia C, D i E). Potwierdza to wcześniejsze obserwacje innych autorów o wpływie rodzaju stopu aluminiowego na szybkość i stopień migracji glinu do produktu [8].

Stężenie glinu w twarogu uzyskanym z mleka ukwaszonego w naczyniu szklanym A było podobne do stężenia glinu w mleku, z którego go wytworzono; w twarogach wytworzonych z mleka ukwaszonego w naczyniach aluminiowych były na ogół 3 – 4 razy wyższe, od stężeń Al w mleku, z którego zostały wytworzone. Ze względu na sposób pobierania próbek mleka do badań (z bezpośredniego sąsiedztwa ze ściankami naczynia by nie zaburzyć procesu ukwaszania mleka), uzyskane wartości stężeń glinu należy przyjąć za orientacyjne.

Badacze zagraniczni [2, 4, 8, 11, 12] szacowali na ogół dzienne pobranie glinu z żywnością na kilka – kilkanaście mg. Spożycie nawet sporej ilości twarogu o najwyższej z uzyskanych w niniejszym doświadczeniu modelowym zawartości glinu (7,1 mg/kg w naczyniu C), nie będzie powodowało przekroczenia PTWI (tymczasowego tolerowanego tygodniowego pobrania) wynoszącego dla glinu 7 mg/kg masy ciała, a więc ponad 400 mg Al/osobę/tydzień [7, 10, 11]. Niemniej, wobec faktu szkodliwego działania tego pierwiastka na organizm ludzki należy dążyć do maksymalnego ograniczenia stężenia glinu w pożywieniu. Użytkownicy aluminiowych garnków do gotowania mleka powinni być świadomi możliwości znacznego zwiększenia pobrania glinu na skutek przechowywania produktów kwaśnych lub zasadowych [11] w garnkach wykonanych ze stopów zawierających aluminium.

WNIOSKI

Przeprowadzone doświadczenie modelowe wykazało, że:

1. Mleko spożywcze dostępne na rynku w różnym stopniu może być zanieczyszczone glinem. Poziom glinu w mleku spożywczym powinien zostać dokładnie określony w oddzielnych badaniach.

2. Przetrzywanie mleka w naczyniach ze stopów aluminium do momentu ukwaszenia mleka prowadzi do znacznego wzrostu zawartości glinu w produkcie. Fakt ten powinien zostać upowszechniony, w formie informacji umieszczanej na metce dołączanej przez producenta do naczyń aluminiowych.

3. Produkcja twarogu z mleka ukwaszonego w naczyniach aluminiowych prowadzi do uzyskania produktu o zwiększonej zawartości glinu, około 3–4 krotnie wyższej od zawartości w użytym mleku, stanowiącym surowiec wyjściowy. Nie prowadzi to do

przekroczenia PTWI dla glinu, niemniej jednak ze względu na szkodliwe i nie do końca poznane działanie tego pierwiastka, należy dążyć do ograniczenia jego pobrania.

K.A. Skibniewska. S.S. Smoczyński

EVALUATION OF ALUMINIUM MIGRATION FROM KITCHEN UTENSILS INTO MILK

Summary

The use of wide range of aluminium vessels in households may result in aluminium migration into foods and its increased intake with diet.

As a result of model experiment it was shown that the storage of milk in order to produce sour milk in kitchen utensils made of aluminium caused an increase aluminium levels in sour milk and in the cottage cheese which was obtained from this milk.

The concentration of aluminium in the cottage cheese from the sour milk which was produced in aluminium kitchen vessels were 3–4 fold higher than the concentration of this element in the same milk before its use to the experiment. Moreover, the concentration of aluminium in the cottage cheese produced in the glass vessel was similar to the concentration of this metal in the milk.

PIŚMIENICTWO

1. *Andrzejewski R., Baranowski M.*: Stan środowiska w Polsce. PIOS – Centrum Inf. o Środow. GRID, Warszawa, 1993, 63. – 2. *Greger J.R.*: Aluminium content of the American diet. *Fd Technol.* 1985, 39, 73. – 3. *Jackson M.L.*: Aluminium of acid soils in the food chain and senility. *Sci Total Environ.* 1983, 28, 269. – 4. *Jorhem L., Haegglund G.*: Aluminium in foodstuffs and diets in Sweden. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1992, 194, 38. – 5. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: *Biochemia pierwiastków śladowych.* Wyd. Nauk. PWN, 1993, 169. – 6. *Lione A., Allen P.V., Smith J.C.*: Aluminium coffee percolators as a source of dietary aluminium. *Fd. Chem. Toxicol.*, 1984, 22, 266. – 7. *Ludwicki J.K.*: Toksykologia glinu. *Roczn. PZH*, 1993, 44, 15. – 8. *Pennington J.A.T.*: Aluminium content of foods and diets. *Fd Add. Contam.*, 1987, 5, 161. – 9. Raport o stanie środowiska województwa olsztyńskiego. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Olsztyn, 1994, 43. – 10. *Starska K.*: Glin – występowanie i właściwości toksyczne. *Roczn. PZH*, 1990, 41, 99.
11. *Starska K.*: Glin w żywności. *Roczn. PZH*, 1993, 44, 55. – 12. *Szteke B.*: Glin w środowisku człowieka. *Roczn. PZH*, 1987, 38, 27. – 13. *Wróbel S.*: Aluminium in some surface waters in Poland. *Roczn. PZH*, 1993, 44, 65.

Otrzymano: 1995.05.20