

LUCYNA POLAK-JUSZCZAK, ZYGMUNT USYDUS

MAKRO I MIKROELEMENTY W KONSERWACH ZE SZPROTÓW

MACRO- AND MICROELEMENTS IN CANNED SPRATS

Morski Instytut Rybacki w Gdyni

Laboratorium Badawcze

81-332 Gdynia, ul. Kollątaja 1

Kierownik Laboratorium: dr hab. inż. Z. Usydus

Oznaczono zawartości makro- i mikroelementów oraz metali toksycznych w bardzo popularnych na polskim rynku konserwach ze szprotów. Badaniom poddano trzy asortymenty konserw ze szprotów: szproty w sosie pomidorowym, szproty podwędzane w oleju i parowane w oleju. Wykonano analizy zawartości wapnia, fosforu, magnezu, potasu, miedzi, cynku, żelaza, manganu, chromu, seleniu, fluoru, jodu, kadmu, ołowiu, rtęci i arsenu.

Słowa kluczowe: makroelementy, mikroelementy, metale toksyczne, konserwy ze szprotów

Key words: macroelements, microelements, toxic metals, canned sprat

WSTĘP

Ryby i przetwory rybne ze względu na ich skład chemiczny i wartość odżywczą są bardzo wartościowymi produktami żywnościowymi. Zawierają łatwo przyswajalne białko, niezbędne aminokwasy (lizyna, metionina, cystyna, treonina, tryptofan), tłuszcze będące dobrym źródłem energii i zawierające niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe. Szczególnie cenne są kwasy dokosaheksaenowy (C 22:6, n-3), eikozapentaenowy (C 20:5, n-3) i dokozapentaenowy (C22:5, n-3), które występują głównie w tłuszczach rybnych. Ich zdrowotna rola polega na korzystnym oddziaływaniu na układ krążenia, hamowaniu rozwoju niektórych postaci nowotworów, osłabianiu reakcji alergicznych, ponadto odgrywają istotną rolę w rozwoju i funkcjonowaniu mózgu, wpływają na zwiększenie elastyczności tętnic i w związku z tym zmniejszają ryzyko zawału serca.

Mięso ryb, charakteryzuje się wysoką zawartością makro- i mikroelementów (wapnia, fosforu, seleniu, jodu). Substancje mineralne pełnią wiele istotnych funkcji fizjologicznych. Ich poziom oraz wzajemne proporcje w tkankach i komórkach decydują o stanie zdrowia, wpływają także na metabolizm innych składników pożywienia. Funkcja fizjologiczna większości makroelementów została dobrze poznana, a zalecane w żywności dawki na ogół nie budzą kontrowersji [1, 3]. Odrębny problem stanowią mikroelementy i pierwiastki ultraśladowe, dla których określenie właściwego dziennego zapotrzebowania jest niezwykle trud-

ne, ponieważ ich funkcje fizjologiczne nie są dokładnie zbadane, a ilości niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu mogą graniczyć z wartościami toksycznymi. Niedobory składników mineralnych, jak i ich nadmiar mogą się jednak stać przyczyną schorzeń metabolicznych, dlatego niezwykle istotne staje się takie komponowanie diety, aby dostarczyć je organizmowi w odpowiedniej proporcji.

Celem pracy było określenie zawartości makro- i mikroelementów występujących w bardzo popularnych na polskim rynku konserwach ze szprotów oraz oszacowanie średniej dawki ich pobrania w stosunku do dziennego zapotrzebowania na badane pierwiastki. Określono także procentowe oszacowanie pobrania pierwiastków toksycznych w stosunku do dawek akceptowalnych dla konsumenta.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem do badań były konserwy ze szprotów, w tym szprot popularny w sosie pomidorowym, szprot podwędzany w oleju i szprot parowany w oleju. Konserwy te wyprodukowały w 2005 roku największe przetwórcze konserw rybnych w Polsce. Próbkę do badań pobierane były bezpośrednio w zakładach Polski północnej oraz były zakupione w supermarketach i małych sklepach rybnych. Badania wykonano w 30 próbkach konserw, po 10 próbek z każdego asortymentu. Każda próbka do badań pochodziła z osobnej partii konserw wyprodukowanych w różnych zakładach i w różnych okresach. Próbkę do badań stanowiło 8 do 10 puszek z danej partii konserw. Do analizy pobrano całą zawartość puszek. Materiał do badań homogenizowano, a następnie mineralizowano kwasem azotowym i nadtlenkiem wodoru w piecach mikrofalowych. Pomiaru stężeń wapnia, magnezu, potasu, żelaza, manganu wykonywano metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym [7]. Badania zawartości jodu i fluoru wykonano w Akredytowanym Laboratorium Chemicznym Analiz Wielopierwiastkowych Politechniki Wrocławskiej. Pozostałe pierwiastki oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Stężenie kadmu, ołowiu, miedzi, cynku, chromu, mierzone metodą absorpcji atomowej z użyciem pieca grafitowego [8], selen i arsen techniką generacji wodorków [9], rtęć metodą zimnych par [4]. Każda seria pomiarowa składała się z analizowanych próbek, ślepej próby oraz próbki materiału odniesienia. Analizy przeprowadzone zostały w dwóch powtórzeniach. Badania wykonane zostały wg procedur badawczych objętych systemem jakości, a analizy oznaczania kadmu, ołowiu, rtęci arsenu, miedzi i cynku wchodzą w zakres akredytacji Laboratorium Badawczego MIR.

WYNIKI I DYSKUSJA

M i k r o e l e m e n t y

Wyniki zawartości mikroelementów (Zn, Cu, Fe, Mn, Se, Cr, F, J) w konserwach ze szprotów przedstawia tabela I. Średnia zawartość cynku w badanych konserwach znajduje się na stałym poziomie i wynosi około 22 mg/kg produktu, a zawartość miedzi waha się od 0,07 mg/kg do 0,90 mg/kg. Zawartość chromu jest niska, w większości próbek poniżej 0,010 mg/kg. Średnia zawartość selenu w konserwach ze szprotów wynosi 0,11 mg/kg i mieści się w zakresie 0,026 do 0,22 mg/kg. Stężenie manganu jest zróżnicowane i zawiera się w przedziale od 0,52 do 2,51 mg/kg.

Ryby należą do produktów żywnościowych będących dobrym źródłem fluoru i jodu. Badane konserwy zawierają średnio 20,35 mg/kg fluoru i 0,58 mg/kg jodu.

Generalnie można stwierdzić, że konserwy ze szprota są bogate we fluor i jod, zawierają znaczące ilości cynku i selenu, mniej żelaza, natomiast nie są źródłem miedzi, chromu czy

manganu. Na podstawie danych szacunkowych z tabeli II określono, że jedna konserwa ze szprotów (o wadze 170 g), zaspokaja dzienne zapotrzebowanie na fluor nawet w ponad 200%, na jod w 62,5 %, na selen do 43,3%, na cynk do 28,5% i na żelazo w 15,7%.

M a k r o e l e m e n t y

Wyniki zawartości makroelementów w konserwach ze szprotów przedstawiono w tabeli I. Konserwy rybne ze szprotów można uważać za dobre źródło wapnia, potasu i fosforu. Średnia zawartość wapnia wynosi 285 mg/100 g konserwy, a mieści się w zakresie od 70,7 do 394,5 mg/100g. Wartość ta jest wyższa niż zawartość tego pierwiastka w 100 g produktów mlecznych, podobnie jak fosforu, którego ilość wynosi średnio 235,9 mg/100g i waha się od 176,6 mg/100g do 366,1 mg/100g produktu. Na wyższym poziomie fosfor występuje tylko w kaszy gryczanej (459 mg/100g) [12]. Konserwy ze szprotów są także dobrym źródłem potasu, którego średnio zawierają 336 mg/100g. Konserwy ze szprotów mogą być również cennym uzupełnieniem diety w magnez (26,8 mg/100 g). Jak wynika z danych szacunkowych przedstawionych w tabeli II, jedna konserwa ze szprotów (o wadze 170 g) może zaspokoić dzienne zapotrzebowanie dorosłego człowieka w wapń i fosfor w 50%, a w magnez i potas w 15%.

M e t a l e t o k s y c z n e

Metale ciężkie kadm, ołów, rtęć, arsen wykazują działanie szkodliwe, a ponadto ujemnie wpływają na przyswajalność wielu innych pierwiastków (magnezu, żelaza, cynku, miedzi i seleny). Kadm wchłonięty do organizmu tworzy kompleksy z białkami małowcząsteczkowymi (metalotioneinę) konkurując z innymi mikroelementami. Antagonizm Cd/Ca jest sprzężony z antagonizmem Cd/Cu i obniża wchłanianie żelaza, natomiast konkurencyjność Cd/Ca powoduje spadek przyswajalności wapnia. Kadm i ołów zmniejszają absorpcję jelitową wapnia, także jego retencję w tkankach, głównie kostnej oraz zwiększają jego utratę z moczem [13]. Rtęć tworzy nierozpuszczalne kompleksy z selenem obniżając jego dostępność [3].

Wyniki zawartości kadmu, ołowiu, rtęci porównano z aktualnie obowiązującymi wartościami dopuszczalnymi określonymi w Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 78/2005 z dnia 19 stycznia 2005 roku [10]. Nie stwierdzono przekroczeń wartości dopuszczalnych w żadnej z analizowanych próbek. Wysoki poziom kadmu w odniesieniu do wartości dopuszczalnej (0,050 mg/kg) oznaczono w jednej próbce konserw ze szprotów podwędzanych w oleju (0,046 mg/kg). Średnia zawartość tego pierwiastka we wszystkich badanych konserwach wynosi 0,021mg/kg i mieści się w przedziale 0,007-0,046 mg/kg.

Ołów w konserwach ze szprotów występuje na niskim poziomie (średnie stężenie 0,030 mg/kg), a w wielu próbkach poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody (0,010 mg/kg). Również rtęć występuje w badanych konserwach na niskim poziomie (wartość średnia 0,019 mg/kg). Średnia zawartość arsenu wynosi 0,945 mg/kg Nie zaobserwowano znaczących różnic w stężeniach ołowiu, rtęci i arsenu w różnych asortymentach konserw ze szprotów. Jedynie konserwy z ryb podwędzanych wyróżniają się podwyższoną zawartością kadmu.

Dane przedstawione w tabeli IV pokazują jaką średnią ilości pierwiastków toksycznych przyjmuje konsument wraz ze spożyciem zawartości jednej konserwy ze szprotów o wadze 170 g.

Na podstawie danych dotyczących tolerowanego tygodniowego pobrania (PTWI) substancji toksycznych [2] oszacowano jaki procent tej dawki stanowią metale toksyczne (Cd,

Tabela I. Makro i mikroelementy w konserwach ze szprotów
Macro- and microelements in canned sprat

Konserwy ze szprotów , średnie wartości ze wszystkich badanych próbek w mg/kg produktu													
	Liczba próbek	Ca	Mg	K	P	Cu	Zn	Mn	Se	Fe	Cr	F	J
Wartość średnia	30	2845,4	268,0	3359,8	2359	0,59	21,99	1,16	0,109	11,89	0,016	20,35	0,58
Odchylenie stand.	30	665,4	62,8	1002,6	558	0,20	4,03	0,49	0,046	6,96	0,019	6,98	0,31
Min.	30	706,6	195,1	1995,4	1766	0,07	13,56	0,52	0,026	4,62	0,000	8,31	0,23
Max.	30	3945,8	427,5	5537,8	3661	0,90	30,65	2,51	0,222	27,56	0,066	42,67	1,69
Konserwy ze szprotów w sosie pomidorowym (mg/kg produktu)													
Wartość średnia	10	2457,6	226,4	2945,3	2046	0,61	21,9	1,06	0,058	7,66	0,014	17,01	0,50
Odchylenie stand.	10	278,1	25,5	939,8	274	0,23	4,60	0,26	0,022	3,21	0,013	5,45	0,43
Min.	10	2035,6	195,1	1995,4	1766	0,26	13,56	0,81	0,026	4,62	0,010	10,79	0,27
Max.	10	2806,5	288,7	4351,4	2600	0,86	28,75	1,72	0,102	13,41	0,052	37,22	1,69
Konserwy ze szprotów podwędzanych w oleju (mg/kg produktu)													
wartość średnia	10	3392,1	324,8	4339,5	3011	0,69	23,94	0,96	0,147	11,22	0,022	27,82	0,77
Odchylenie stand.	10	346,1	62,8	795,3	445	0,11	3,61	0,57	0,033	6,49	0,018	8,95	0,36
Min.	10	2909,4	224,2	3007,4	2191	0,55	18,90	0,52	0,093	5,52	0,010	14,93	0,47
Max.	10	3945,8	427,5	5537,8	3661	0,90	30,56	2,51	0,222	25,84	0,066	42,67	1,37
Konserwy ze szprotów parowanych w oleju (mg/kg produktu)													
Wartość średnia	10	2686,4	258,7	2794,5	2019	0,53	20,04	1,48	0,121	16,78	0,029	16,22	0,47
Odchylenie stand.	10	838,0	48,7	332,7	148	0,13	3,09	0,45	0,023	7,54	0,022	5,49	0,12
Min.	10	706,6	211,4	2369,0	1790	0,38	14,92	0,68	0,091	4,88	0,010	8,31	0,23
Max.	10	3574,4	344,5	3574,1	2279	0,80	24,40	1,92	0,156	27,56	0,063	25,98	0,67

Tabela II. Zalecane dzienne spożycie makro- i mikroelementów
Macro- and microelements recommended daily intake

Makro- i mikroelementy	Zalecane dzienne spożycie dla osób dorosłych w mg *	Górny tolerowany poziom spożycia w mg *	Ilość pierwiastka (mg)w konserwie o wadze 170 g	% oszacowanego dziennego spożycia z 1 konserwy
Ca	900	2500	477,9	53,1
Mg	M: 370 K: 300	350 ¹	45,2	M: 12,2 K: 15,1
K	3500	nie ustalono	556,2	15,9
P	700	4000 ¹	400,7	57,2
Zn	M: 16,0 K: 13,0	40,0	3,7	M: 23,1 K: 28,5
Mn	2,0 – 5,0	11,0	0,17	3,4 – 8,5
Cu	2,5	10,0	0,10	4,1
Se	M: 0,07 K: 0,06	0,3	0,026	M: 36,4 K: 43,3
Cr	0,05 – 0,2	nie ustalono	0,003	1,5 – 6,0
Fe	M: 15,0 K: 13,0 – 19,0	45,0	2,04	M: 13,6 K: 10,7 – 15,7
F	1,5 - 4,0	M: 4,0 K: 3,0	3,5	85 - 233
J	M: 0,16 K: 0,18 – 0,20	M: 0,15 K: 0,15	0,10	62,5 55,6 – 50,0

¹ dotyczy tylko podaży z suplementów, nie z całej diety

* dane wg [12]

Pb, Hg, As) zawarte w jednej konserwie o wadze 170 gramów. Spożywając jedną konserwę ze szprotów człowiek pobiera 0,73% PTWI kadmu, 0,29% PTWI ołowiu, 0,92% PTWI rtęci i 15,29% PTWI arsenu całkowitego, co stanowi 5,1% PTWI arsenu nieorganicznego, przyjmując że arsen nieorganiczny wg EPA (*Environmental Protection Agency*) stanowi ok. 30 % arsenu ogólnego [5]. Należy jednak pamiętać, że dawka tolerowana dla arsenu na poziomie 15 mg/kg masy ciała/tydzień dotyczy nieorganicznych związków arsenu. W organizmach morskich, w tym również w rybach, arsen występuje w postaci związków organicznych arsenobetainy i arsenocholiny, które nie są toksyczne, a ponadto szybko wydalane są z organizmu [6, 11].

Tabela III. Zawartość metali toksycznych w konserwach ze szprotów
Toxic metals content in canned sprat

Konserwy ze szprotów (średnie wartości ze wszystkich próbek) mg/kg					
	Liczba próbek	Hg	Cd	Pb	As
Wartość średnia	30	0,019	0,021	0,030	0,945
Odchylenie stand.	30	0,006	0,009	0,019	0,320
Min.	30	0,012	0,007	0,000	0,386
Max.	30	0,037	0,046	0,108	1,520
Konserwy ze szprotów w sosie pomidorowym, mg/kg					
Wartość średnia	10	0,016	0,020	0,029	0,869
Odchylenie stand.	10	0,003	0,003	0,006	0,431
Min.	10	0,012	0,016	0,018	0,386
Max.	10	0,022	0,026	0,0038	1,520
Konserwy ze szprotów podwędzanych w oleju, mg/kg					
Wartość średnia	10	0,025	0,025	0,030	0,912
Odchylenie stand.	10	0,006	0,010	0,014	0,230
Min.	10	0,018	0,014	0,010	0,563
Max.	10	0,037	0,046	0,054	1,239
Konserwy ze szprotów parowanych w oleju, mg/kg					
Wartość średnia	10	0,018	0,019	0,033	1,030
Odchylenie stand.	10	0,004	0,010	0,031	0,267
Min.	10	0,013	0,007	0,010	0,578
Max.	10	0,026	0,034	0,108	1,428

Tabela IV. Oszacowanie tygodniowej dawki pobrania metali toksycznych z 1 konserwą ze szprotów
Estimation weekly intake toxic metals provided by 1 canned sprat)

Pierwiastek	Średnia ważona dawka metali toksycznych w jednej konserwie o wadze 170g (µg)	Tolerowane tygodniowe pobranie (PTWI) µg/kg masy ciała/tydzień	PTWI dla osoby o masie 70 kg (µg/osobę/tydzień)	Pobranie metali z 1 konserwą 170 g (% PTWI)
Cd	3,57	7,0	490,0	0,73
Pb	5,1	25,0	1750,0	0,29
Hg	3,23	5,0	350,0	0,92
As	160,6	15	1050	15,29 ^{*)}

^{*)}co stanowi 5,1% PTWI arsenu ogólnego

WNIOSKI

1. Konserwy ze szprotów są bogatym źródłem fluoru, jodu, selenu, wapnia i fosforu oraz umiarkowanym źródłem cynku. Natomiast magnez, potas i żelazo stanowią cenne uzupełnienie diety.

2. Średnie zawartości metali toksycznych (Hg, Cd, Pb, As) w konserwach ze szprotów kształtują się na stosunkowo niskich poziomach. W żadnej z badanych próbek konserw nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej zawartości

L. Polak-Juszczak, Z. Usydus

MACRO- AND MICROELEMENTS IN CANNED SPRATS

Summary

The content of macro- and microelements and toxic metals in the most popular canned sprat was described in this paper. The research included the following canned sprat: sprat in tomato, smoked and steamed sprat in oil. The following analyses were carried out: content of calcium, phosphorus, potassium, magnesium, copper, zinc, iron, manganese, chromium, selenium, fluorine, iodine, cadmium, lead, mercury and arsenic. Fluorine, iodine, selenium, and calcium and phosphorus are provided to customer organism in large amount by canned sprat, however canned sprat cannot be considered as a source of copper, chromium, and manganese. On the base of assessment data one canned sprat (weight 170 g) provides to customer organism more than 50% recommended daily intake of calcium and phosphorus, 85-233% fluorine, 62,5% iodine, 43% recommended selenium, more than 25% zinc, about 15% daily intake of magnesium, potassium and iron. It was found that all of the analyzed canned sprat contained relatively low content of cadmium, lead, mercury and arsenic, thus confirming the established safety standards.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brzowska A.*: Składniki mineralne w żywieniu człowieka. 2002. Wydawnictwo Akademii Rolniczej Poznań.
2. FAO Nr 825 z 1998 r. FAO Fisheries Circular No 825, Rome 1989: Food Safety Regulation Applied to Fish Major Importing Countries.
3. *Gawędzki J., Hryniewiecki L.*: Żywienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu. 2002. PWN Warszawa.
4. Instrukcja obsługi analizatora rtęci AMA 254.
5. *Juma H., Battah A., Salim M., Tiwari P.*: Arsenic and cadmium levels in imported fresh and frozen fish in Jordan. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2002, 68, 1, 132-137.
6. *Luten JB., Riekwel-Booy G., Rauchbaer A.*: Occurrence of arsenic in plaice (*Pleuronectes platessa*). Nature of organo-arsenic compound present and its excretion by man. Environ. Health Perspect. 1982, vol. 45, 165-170.
7. PN-EN ISO 17294-2. Jakość wody. Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków.
8. PN-EN 14084. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu, cynku, miedzi i żelaza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) po mineralizacji mikrofalowej.

9. PN-EN 14627. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Oznaczanie całkowitej zawartości arsenu i seleniu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generacją wodoroków (HGAAS) po mineralizacji ciśnieniowej.
10. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 78/2005 z dnia 19 stycznia 2005 r zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w zakresie metali ciężkich.
11. *Szteke B., Ręczajska W.*: Arsen i selen w żywności i w paszach. W: Arsen i selen w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. PAN Kom. Nauk. Człow. i Środ. Z.N. 1994, nr 8, 82-93.
12. *Śmigiełska H., Lewandowicz G., Gawędzki J.*: Biopierwiastki w żywności. Przemysł spożywczy 2005, 7, 28-32.
13. *Śmigiel-Papińska D.*: Znaczenie prawidłowego żywienia dzieci i młodzieży zagrożonych ekologicznie w aspekcie profilaktyki osteoporozy. Medycyna Rodzinna 2002, zeszyt 17.