

# WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W HERBATACH I ICH NAPARACH

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN TEA AND TEA INFUSIONS

Artur Ciemniak, Kamila Mocek

Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Słowa kluczowe: WWA, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, herbaty, napary

Key words: PAHs, polycyclic aromatic hydrocarbons, tea, napary

### STRESZCZENIE

Herbata jest jednym z najczęściej spożywanych napojów w świecie. Powszechnie uważa się, że picie herbaty może być korzystne dla zdrowia. Obecne w herbatach pozostałości pewnych zanieczyszczeń mogą mieć jednak niekorzystny wpływ na zdrowie. Główne zanieczyszczenia, to metale ciężkie, fluor, pestycydy, a nawet dioksyny. Posiadające dużą powierzchnię liście herbaty mogą zostać zanieczyszczone WWA obecnymi w atmosferze. Procesy przetwórcze mogą również wprowadzać WWA do gotowego produktu. Celem pracy było określenie stopnia zanieczyszczenia herbat czarnych, zielonych, czerwonych i białych przez WWA. W trakcie badań oznaczono zawartość 23 WWA, tj 16 WWA wg EPA oraz 15 wg EU w 18 gatunkach herbat i ich naparów. Procedura analityczna została oparta na ekstrakcji heksanem WWA z suszu w łaźni ultradźwiękowej oraz ekstrakcji cykloheksanem w układzie ciecz-ciecz z naparów. Całkowita zawartość 23 WWA wyniosła w suszu od 221,9 µg/kg do 2945,5 µg/kg, w tym 2,7 µg/kg do 63,1 µg/kg benzo[a]pirenu. Pod względem średniej zawartości WWA analizowane gatunki herbat można uporządkować w następującej kolejności: herbaty czarne < herbaty czerwone < herbaty zielone < herbaty białe. Najbardziej zanieczyszczony był jednak jeden z gatunków herbat czarnych, zarówno pod względem całkowitej zawartości 23 WWA jak i poziomu BaP. Do naparów przenikało średnio 12,6% WWA zawartych w suszu. Dominowały w naparach WWA o 2, 3 i 4 pierścieniach, podczas gdy bardziej toksyczne związki występowały w śladowych ilościach. Stężenie 23 WWA i BaP w naparach mieściło się w granicach od 332,5 ng/dm<sup>3</sup> do 2245,9 ng/dm<sup>3</sup> i 0,35 ng/dm<sup>3</sup> do 18,7 ng/dm<sup>3</sup>.

### ABSTRACT

Tea is the one of most widely consumed beverage in the world. It is generally believed that tea consumption might have health promoting properties. But residues of certain chemical compounds might impose a health threat on tea drinkers. The main contaminants are heavy metals, fluoride, pesticides and even dioxins. Tea leaves which possess a high surface area can be contaminated with atmospheric PAHs. The manufacturing processes may also introduce PAHs into tea leaves. The aim of his study was to determine the contamination of black, green, red and white teas by PAHs. In this investigation, content of 23 PAH, i.e 16 EPA PAH and 15 EU PAH were determined in 18 brands of tea and its infusions. The analytical procedure was based on ultrasonic extraction for dried tea and liquid-liquid extraction for infusions. All samples were cleaned up by florisil cartridge. The total content of 23 PAH varied between 22.9 µg/kg to 2945.5 µg/kg and 2.7 µg/kg to 63.1 µg/kg for BaP. The analysed tea samples showed an increasing presence of PAH in the following order (mean value): black tea < red tea < green tea < white tea. However the highest content of PAH was found in the one brand of black tea bag both in sum of PAH and BaP content. During tea infusion 12.6% of total PAHs contained in tea was released into the beverage. The dominant PAHs in tea infusion were 2, 3 and 4 rings PAH, while the most toxic compounds were found at trace amounts. The concentrations of total 23 PAHs and BaP in tea infusions ranged from 332.5 ng/dm<sup>3</sup> to 2245.9 ng/dm<sup>3</sup> and 0.35 ng/dm<sup>3</sup> to 18.7 ng/dm<sup>3</sup> respectively.

Adres do korespondencji: Artur Ciemniak, Katedra Toksykologii, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, 71-459 Szczecin, ul. Papieża Pawła VI 3, tel. 91 4496550, e-mail: artur.ciemniak@zut.edu.pl

## WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są szeroko rozpowszechnione w środowisku grupą związków organicznych składającej się ze sprzężonych pierścieni benzenowych ułożonych w różnych konfiguracjach. Mogą powstawać intensywnie podczas procesów naturalnych, jednak obecnie ich głównym źródłem jest aktywność człowieka.

Wykazano, że wiele z WWA posiada silne właściwości rakotwórcze. 15 z nich o potwierdzonych właściwościach genotoksycznych, jest zalecane do analizy w żywności [13]. Najlepiej poznanym przedstawicielem tej grupy jest benzo[a]piren [BaP], który pomimo pewnych wątpliwości został uznany za wskaźnik właściwości rakotwórczych i obecności WWA w żywności [13]. Dla osób niepalących i nienarażonych zawodowo na kontakt z tymi związkami, głównym ich źródłem jest żywność. Do jej zanieczyszczenia dochodzi podczas domowych i przemysłowych procesów jej przetwarzania oraz w wyniku zanieczyszczenia środowiska.

Herbata jest jednym z najczęściej spożywanych napojów. Podkreśla się prozdrowotne właściwości niektórych gatunków herbat, zwłaszcza zielonych, m.in. korzystny wpływ na układ krążenia, redukcja poziomu cholesterolu, spadek zachorowań na niektóre rodzaje nowotworów, właściwości antyoksydacyjne i antydepresyjne [2, 8]. Pomija się często, że, podobnie jak wszystkie rośliny, herbaty nie są wolne od różnego rodzaju zanieczyszczeń, które mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie. Herbaty są jednym z głównych źródeł fluoru dla człowieka, który jest intensywnie przyswajany przez korzenie. Wykazano m.in., że częste spożywanie gatunków herbat o szczególnie wysokiej zawartości fluoru przyczynia się do zwiększenia zapadalności na fluorozę w niektórych rejonach Chin. Kumulują się w nich metale ciężkie, zwłaszcza glin. Rozwinięta powierzchnia liści herbacianych szczególnie sprzyja kumulacji zanieczyszczeń obecnych w powietrzu. Spotyka się w herbatach pozostałości pestycydów, a nawet dioksyn i furanów [5, 6, 17]. Wysokie stężenia osiągają w herbatach wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, którym towarzyszą również ich znacznie bardziej toksyczne nitrowe pochodne [15]. Proces produkcji może ponadto zwielokrotnić ich zawartość w gotowym produkcie [11]. Szczególnie wysokie ilości WWA znajdują się w herbatach, które w trakcie procesu technologicznego są poddawane prażeniu lub mają kontakt z dymem, np. herbata parańska (herba mate), herbaty czarne lub niektóre gatunki herbat zielonych [15, 18]. Ich zawartości w niektórych gatunkach, mogą przekraczać poziom mg/kg, co stanowi już realne zagrożenie dla zdrowia, zwłaszcza w krajach o dużym spożyciu tego napoju. [5, 15]. O ile analizy WWA w

suszu herbat są stosunkowo często przeprowadzane, istnieje tylko niewiele prac dotyczących dyfuzji WWA do naparów.

W związku z powyższym celem niniejszej pracy było określenie zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w suszu oraz naparach herbat dostępnych na rynku.

## MATERIAŁ I METODY

Analizę zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w herbatach i ich naparach, przeprowadzono wykorzystując 18 gatunków herbat zakupionych w handlu detalicznym. Badaniami objęto herbaty czarne, czerwone, zielone oraz białe. Największą grupę stanowiły herbaty czarne. Ich asortyment obejmował herbaty liściaste, granulowane, oraz ekspresowe (po 3 gatunki z każdego rodzaju). Ponadto analiza obejmowała po 3 gatunki herbat liściastych czerwonych i zielonych, 2 gatunki herbat liściastych białych oraz jeden gatunek herbaty białej ekspresowej. Wybrano gatunki herbat, które nie zostały poddane procesowi aromatyzacji, co pozwoliło wyeliminować ewentualne zanieczyszczenie herbat na tym etapie produkcji. Każdy gatunek herbaty był reprezentowany przez 3 opakowania zakupione w różnych sklepach. Analizę każdej z próbek wykonano w 2 powtórzeniach, a otrzymane wyniki uśredniono.

Napary w ilości 1 dm<sup>3</sup> zaparzano wg zaleceń producenta, wykorzystując wodę wodociągową. Analiza herbat oraz naparów wymagała zastosowania 2 różnych metod ekstrakcji. WWA z suszu ekstrahowano za pomocą heksanu w łaźni ultradźwiękowej [3]. WWA z naparów natomiast za pomocą cykloheksanu [4]. Uzyskane ekstrakty po zatężeniu w wyparce obrotowej do 2 cm<sup>3</sup> oczyszczano wykorzystując kolumny SPE wypełnione 1 g florisilu. Do wykonania kolumn wykorzystano florisil wyprażony w 350°C, a następnie dezaktywowany 2% dodatkiem H<sub>2</sub>O [16].

Frację zawierającą WWA eluowano za pomocą mieszaniny heksan: dwuchlorometan w stosunku objętościowym 3:1. Oczyszczone ekstrakty po zatężeniu w strumieniu gazu obojętnego (N<sub>2</sub>) do 1 cm<sup>3</sup>, analizowano za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas GC-MS w urządzeniu HP 6890/5973. Analizy wykonano w trybie monitorowania pojedynczych jonów SIM.

Równoległe z każdą serią wykonywano analizę próbki ślepej. Stopień odzysku analizowanych związków szacowano stosując, jako standard wewnętrzny roztwór wzorcowy deuterowanych węglowodórów aromatycznych: naftalen D8, acenaften D10, acenaftylen D10, chryzen D12, perylen D12 i benzo[a]piren D12.

Zastosowana kolumna chromatograficzna HP5–MS nie umożliwiła uzyskania pełnego rozdzielania benzo[*j*]fluorantenu i benzo[*k*]fluorantenu, z tego względu wynik analizy tych związków jest podawany jako suma.

## WYNIKI I DISKUSJA

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zidentyfikowano we wszystkich badanych próbkach w ilościach zależnych od rodzaju surowca (Tabela 1).

W badanych próbkach zachowany został charakterystyczny profil WWA z przewagą nietoksycznych przedstawicieli tej grupy tj.: fenantren, antracen, fluoranten i piren. Tym niemniej należy zauważyć, że we wszystkich herbatach stwierdzono obecność silnie toksycznych dibenzopirenów. Biorąc pod uwagę średnią zawartość WWA najmniej zanieczyszczone okazały się herbaty czarne zawierające 701  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $\Sigma 23\text{WWA}$ ), a najbardziej zanieczyszczone herbaty białe, z zawartością 23 WWA na poziomie 1794,9  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Najbardziej zróżnicowaną pod względem zawartości WWA grupą produktów okazały się herbaty czarne, w których stwierdzono  $\Sigma 23\text{WWA}$  w ilości od 221,9  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (herbata czarna granulowana) do 2945,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (herbata czarna ekspresowa), co jest najwyższą stwierdzoną w trakcie badań zawartością. Proporcjonalnie do zawartości całkowitej 23 WWA, kształtował się poziom WWA kancerogennych, a najwyższą zawartość wskaźnikowego benzo[*a*]pirenu stwierdzono ponownie w herbacie

czarnej ekspresowej (tabela 1). Współczynnik korelacji *R* pomiędzy zawartością BaP, a całkowitą zawartością 23 WWA wyniósł 0,9219, natomiast pomiędzy zawartością BaP, a sumą 15 WWA genotoksycznych wg EU: 0,9830. Świadczy to o tym, że BaP może być użyteczny, jako wskaźnik obecności WWA genotoksycznych [13], także i w tego rodzaju używkach. Potwierdza to również praca *Ziegenkals* i wsp. [18] w której uzyskano wartości współczynników korelacji powyżej 0,9. Podejście to nie sprawdziło się jednak w przypadku naparów dla których współczynniki korelacji *R* wyniosły odpowiednio 0,5 i 0,6897.

Stopień zanieczyszczenia herbat wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi zmienia się w bardzo szerokim zakresie (tabela 1, 2). Jest on uzależniony zarówno od stopnia zanieczyszczenia środowiska, w którym są uprawiane jak i procesów technologicznych jakim jest poddawany surowiec [11].

Analizując stopień zanieczyszczenia suszu herbat można je uszeregować w następującej kolejności (wartości średnie 23 WWA): czarne (701 [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]) < czerwone (762,5 [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]) < zielone (1035,3 [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]) < białe (1794,4 [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]). Wcześniejsze badania [4, 18], pozwalają stwierdzić, że najmniejszym stopniem skażenia, charakteryzują się herbaty ziołowe i owocowe. Są one jednak produkowane z liści, kwiatów i owoców różnego rodzaju roślin (lipa, mięta, hibiskus, koper, maliny) i nie zawierają na ogół w swoim składzie liści krzewu herbacianego, Do najwyższego zanieczyszczenia dochodzi w herbatach typu mate,

Tabela 1. Zawartość BaP,  $\Sigma 23\text{WWA}$  i  $\Sigma 15\text{WWA}$  w badanych gatunkach herbat  
PAHs concentration of BaP,  $\Sigma 23\text{WWA}$  i  $\Sigma 15\text{WWA}$  in analyzed brands of tea

Rodzaj herbaty	Suszy [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]			Naparzy [ $\text{ng}/\text{dm}^3$ ]			
	BaP	$\Sigma 23\text{WWA}$	$\Sigma 15\text{WWA}$	BaP	$\Sigma 23\text{WWA}$	$\Sigma 15\text{WWA}$	
czarne	L	4,6 $\pm$ 2,2	258,7 $\pm$ 74,2	45,1 $\pm$ 8,6	1,4 $\pm$ 0,4	332,5 $\pm$ 59,0	23,8 $\pm$ 1,9
	L	5,9 $\pm$ 1,5	492,3 $\pm$ 59,7	45,7 $\pm$ 8,2	1,6 $\pm$ 0,3	577,3 $\pm$ 16,9	20,5 $\pm$ 2,2
	L	9,6 $\pm$ 2,3	503,1 $\pm$ 87,0	87,8 $\pm$ 8,3	7,4 $\pm$ 1,5	809,1 $\pm$ 150,5	57,9 $\pm$ 10,9
	G	5,6 $\pm$ 1,2	418,9 $\pm$ 40,3	40,8 $\pm$ 3,9	1,1 $\pm$ 0,2	489,8 $\pm$ 102,2	16,3 $\pm$ 1,8
	G	3,7 $\pm$ 0,9	221,9 $\pm$ 15,5	31,7 $\pm$ 1,8	0,5 $\pm$ 0,1	462,9 $\pm$ 66,4	10,7 $\pm$ 1,5
	G	16,5 $\pm$ 2,9	597,9 $\pm$ 95,2	97,3 $\pm$ 6,7	2,2 $\pm$ 0,1	637,7 $\pm$ 100,2	37,9 $\pm$ 2,2
	E	2,9 $\pm$ 0,6	240,2 $\pm$ 35,3	26,2 $\pm$ 5,0	14,9 $\pm$ 2,5	503,7 $\pm$ 17,5	107,7 $\pm$ 1,7
	E	63,1 $\pm$ 4,7	2945,5 $\pm$ 234,2	440,6 $\pm$ 59,1	18,7 $\pm$ 3,9	1757,1 $\pm$ 118,1	142,9 $\pm$ 3,44
zielone	L	5,6 $\pm$ 1,1	421,1 $\pm$ 26,3	46,9 $\pm$ 5,8	0,4 $\pm$ 0,1	460,6 $\pm$ 125,9	16,2 $\pm$ 0,8
	L	14,2 $\pm$ 4,5	1468,8 $\pm$ 143,5	149,6 $\pm$ 25,8	1,7 $\pm$ 0,6	824,4 $\pm$ 92,1	24,9 $\pm$ 3,4
	L	31,0 $\pm$ 4,1	1215,9 $\pm$ 206,9	253,8 $\pm$ 30,3	4,6 $\pm$ 0,2	1194,4 $\pm$ 120,6	74,0 $\pm$ 6,0
czerwone	L	14,8 $\pm$ 2,6	955,4 $\pm$ 118,3	92,4 $\pm$ 2,4	2,6 $\pm$ 1,6	820,5 $\pm$ 239,7	31,2 $\pm$ 7,4
	L	10,7 $\pm$ 1,5	847,3 $\pm$ 146,1	73,6 $\pm$ 2,9	1,8 $\pm$ 0,3	1328,7 $\pm$ 92,3	24,1 $\pm$ 13,1
	L	9,7 $\pm$ 2,2	484,8 $\pm$ 62,8	79,3 $\pm$ 7,3	1,0 $\pm$ 0,2	540,1 $\pm$ 51,1	14,9 $\pm$ 1,2
białe	L	7,6 $\pm$ 0,4	1264,9 $\pm$ 359,9	92,0 $\pm$ 9,6	1,8 $\pm$ 0,5	2197,0 $\pm$ 69,5	40,5 $\pm$ 3,9
	E	48,7 $\pm$ 4,6	2701,7 $\pm$ 290,2	396,6 $\pm$ 13,9	8,2 $\pm$ 1,1	2246,0 $\pm$ 430,3	80,5 $\pm$ 9,7
	E	24,4 $\pm$ 5,2	1418,1 $\pm$ 224,5	227,2 $\pm$ 20,6	3,7 $\pm$ 0,7	2128,6 $\pm$ 873,4	48,2 $\pm$ 15,6

Objaśnienia: L: herbaty liściaste, G: herbaty granulowane, E: herbaty ekspresowe  
L: leaf tea, G: granulated tea; E: tea bag

Tabela 2. Porównanie zawartości WWA w herbatach krajowych i ze świata [1, 5, 7, 9-11, 18]  
Comparison between PAHs content in teas from Poland and world [1, 5, 7, 9-11, 18]

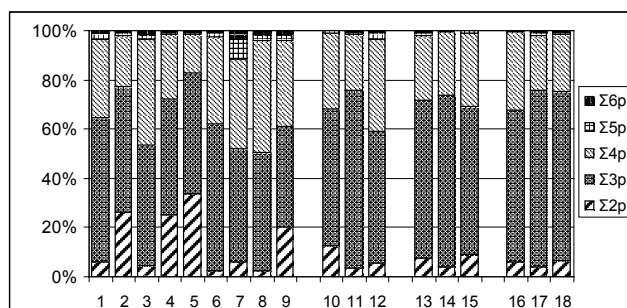
WWA	Susz [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]		Napar [ $\text{ng}/\text{l}$ ]	
	badania własne	świat	badania własne	świat
Nf	12,4 ÷ 82,4	0 ÷ 1240	17,0 ÷ 155,0	1060 ÷ 9060
Acf	0,4 ÷ 142,7	0 ÷ 256	1,2 ÷ 609,3	178 ÷ 5000
Ace	0,6 ÷ 14,0	0 ÷ 420	0,9 ÷ 15,8	319 ÷ 7800
Fl	3,3 ÷ 87,7	0,38 ÷ 491	2,3 ÷ 125,4	1400 ÷ 7400
Fen	74,5 ÷ 904,5	0,74 ÷ 3930	180,9 ÷ 1126,3	119 ÷ 10800
Ant	5,0 ÷ 590,3	0,3 ÷ 869	3,9 ÷ 101,9	10 ÷ 1650
Flu	4,1 ÷ 597,3	0,44 ÷ 1640	35,5 ÷ 361,7	4,2 ÷ 1410
Pir	1,7 ÷ 615,6	0,3 ÷ 1340	33,33 ÷ 382,2	18,4 ÷ 832
Ccp	0,1 ÷ 124,7	0,1 ÷ 168,8	0,33 ÷ 21,1	bd
BaA	4,4 ÷ 101,4	0,9 ÷ 374	1,7 ÷ 32,7	2,8 ÷ 1200
Ch	6,3 ÷ 91,5	3,4 ÷ 746,3	1,5 ÷ 36,4	29 ÷ 77
5mch	0,7 ÷ 11,5	0,1 ÷ 29,1	0,3 ÷ 1,5	bd
BbF	1,0 ÷ 63,6	0 ÷ 1742,2	0,7 ÷ 17,6	ns ÷ 6500
BjF+BkF	3,2 ÷ 63,7	0 ÷ 857,1	0,7 ÷ 11,1	ns
BaP	2,9 ÷ 63,1	0,3 ÷ 857,1	0,4 ÷ 18,7	ns ÷ 23,8
IndP	1,3 ÷ 24,2	0 ÷ 184,4	ns ÷ 7,9	ns
DahA	1,3 ÷ 6,9	0 ÷ 156	ns ÷ 1,1	ns ÷ 23,7
BPer	1,3 ÷ 25,9	0 ÷ 2221	0,5 ÷ 16,3	ns ÷ 27,3
DalP	0,5 ÷ 1,9	0 ÷ 6,5	ns	bd
DaeP	ns ÷ 1,0	<0,02 ÷ 16,1	ns	bd
DaiP	ns ÷ 4,9	<0,02 ÷ 12,1	ns	bd
DahP	ns ÷ 7,0	<0,02 ÷ 0,9	ns	bd

Objaśnienia: Nf: naftalen, Acf: acenaftylen, Ace: acenaften, Flu:fluoren, Ant: antracen, fen: fenantren, Pir: piren, Flu: fluoranten, Ccp: cyklopenta[cd]piren, BaA: benzo[a]antracen, Ch: Chryzen, 5mch: 5-metylochryzen, BbF: benzo[b]fluoranten, BjF:benzo[j]fluoranten, BkF: benzo[k]fluoranten, BaP: benzo[a]piren, IndP: indeno[1,2,3-cd]piren, DahA: dibenzo[a,h]antracen, BPer benzo[ghi]perylene, DalP: dibenzo[a]piren, DaeP: dibenzo[ae]piren, DaiP: dibenzo[ai]piren, DahP: dibenzo[ah]piren

które są poddawane bezpośredniemu działaniu dymu [15, 18]. Duże znaczenie ma także jakość surowca, np. herbaty prasowane produkowane z najstarszych liści a nawet ułamków łodyg i korzeni oprócz wysokich zawartości WWA są także źródłem groźnych dla zdrowia ilości fluoru i glinu [5, 10]. Potwierdzają to również wysokie zawartości WWA stwierdzone podczas badań w herbatach czarnych ekspresowych, do których produkcji jest wykorzystywany surowiec gorszej jakości, a duże rozdrobnienie materiału ułatwia przenikanie związków do naparu. Wysokich koncentracji WWA, należy się także spodziewać, gdy materiał do wyrobu herbat jest zbierany w zanieczyszczonym środowisku, np. w herbatach lipowych [3, 4]. Tym należy również tłumaczyć najwyższy stopień skażenia herbat białych. Są one uznawane za najlepsze ze wszystkich rodzajów herbat. Produkowane są one z młodych, delikatnych pąków zbieranych wczesną wiosną. W tym okresie wysoki jest natomiast stopień zanieczyszczenia atmosfery związkami emitowanymi podczas sezonu grzewczego. Zanieczyszczeniu sprzyja również fizjologia krzewów herbacianych. Na początku sezonu wegetacyjnego, młode listki zawierają najwyższą zawartość olejków eterycznych, które jako substancje lipofilne ułatwiają absorbowanie związków o podobnym charakterze.

Ponadto młode liście są silnie pokryte włoskami. Silnie rozwinięta powierzchnia tego rodzaju struktur ułatwia również adsorpcję WWA [12].

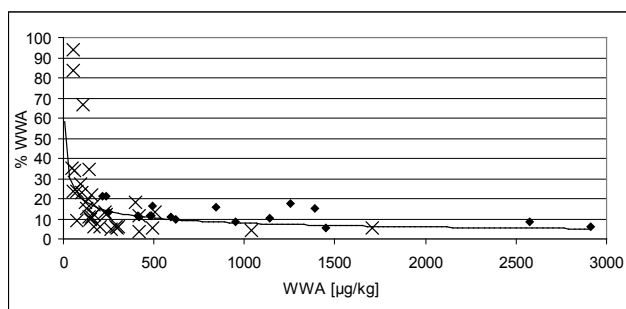
Wysokie zawartości WWA w suszu znajdują swoje odzwierciedlenie w zanieczyszczeniu naparów sporządzonych z ich wykorzystaniem (Tabela 1). W naparach stwierdzono 23 WWA na poziomie 332,5  $\text{ng}/\text{dm}^3$  do



Ryc 1. Rozkład masowy 2 ÷ 6 pierścieniowych WWA w naparach.  $\Sigma 2p$ ,  $\Sigma 3p$ ,  $\Sigma 4p$ ,  $\Sigma 5p$ ,  $\Sigma 6p$ : ilość pierścieni; 1 ÷ 9: herbaty czarne; 10 ÷ 12 herbaty zielone; 13 ÷ 15 herbaty czerwone; 16 ÷ 18 herbaty białe  
Mass distribution of 2 ÷ 6 PAHs in tea infusions.  $\Sigma 2p$ ,  $\Sigma 3p$ ,  $\Sigma 4p$ ,  $\Sigma 5p$ ,  $\Sigma 6p$ : number of rings 1 ÷ 9: black tea; 10 ÷ 12 green tea; 13 ÷ 15 red tea; 16 ÷ 18 white tea

2245,9 ng/dm<sup>3</sup>. Najbardziej zanieczyszczone okazały się napary sporządzone z herbat białych, które zawierały średnio 2190,5 ng/dm<sup>3</sup> (Σ23WVA) i do 8,2 ng/dm<sup>3</sup> BaP. Najwyższą średnią zawartość tego związku stwierdzono jednak w naparach herbat czarnych ekspresowych, tj. 13,0 ng/dm<sup>3</sup>.

Niska rozpuszczalność WVA w wodzie sprawia, że do naparów przenikają w najwyższych ilościach mało toksyczne związki, zbudowane z 2÷4 pierścieni benzenowych (Ryc. 1), o względnie dobrej rozpuszczalności w wodzie. Bardziej toksyczne związki przedostają się do naparów w ilościach śladowych lub nie stwierdza się ich obecności. W naparach nie stwierdzono obecności najbardziej toksycznych dibenzopirenow. We wszystkich próbkach występował jednak BaP. Stwierdzono, że WVA przenikały do naparów średnio w 12,6%. Są to więc dane wyższe niż podawane przez *Lin* i wsp. [9] którzy po 10 min zaparzania stwierdzili transfer WVA z suszu do naparu w zakresie 4,45 do 10,8 %, zależnie od rodzaju herbaty, a najniższą wartość autorzy uzyskali dla herbaty oolong. Z kolei *Lin* i wsp. [10] uzyskali po 10 min transfer WVA na poziomie 7,24%, a po 30 min 7,69%. Dalsze przedłużanie czasu zaparzania powodowało z kolei spadek zawartości WVA wywołany ulatnianiem się bardziej lotnych związków. Uwzględniając wyniki wcześniejszych badań herbat ziołowych i owocowych [3, 4] można ponadto stwierdzić, że transfer WVA do naparu jest uzależniony od ich stężenia w suszu. Z nieznacznie zanieczyszczonego surowca, zawierającego poniżej 100 µg/kg WVA może dojść do ponad 90% dyfuzji WVA do naparów (Ryc. 2).



Ryc. 2. Procentowy transfer WVA do naparów jako funkcja ich zawartości w suszu. Wyniki oznaczone „x” zostały zaadoptowane z wcześniejszych badań [3, 4]  
Percentage transfer of PAHs to tea infusions as function of their contents in dry tea leaves. Data marked by „x” were quoted from earliest researches [3, 4]

Przenikanie WVA do naparów jest uzależnione od szeregu parametrów: rodzaju herbaty, czasu zaparzania, proporcji wody i herbaty, a także od tego czy napar jest przygotowywany w otwartym czy zamkniętym naczyniu [10]. Zawartości WVA w naparach mogą więc, podobnie jak w suszu zmieniać się w bardzo szerokim

zakresie (tabela 1, 2). Zbliżone wyniki do uzyskanych w badaniach własnych podaje *Kayali–Sayadi* i wsp. [9], podczas gdy *Lin* i wsp. [10] oraz *Bishnoi* i wsp. [1] stwierdzili wielokrotnie wyższe zawartości niekancerogennych, najlepiej rozpuszczalnych w wodzie WVA przy braku większości WVA o charakterze rakotwórczym. Stwierdzone w naparach zawartości WVA okazały się niewielkie i mieszczą się w dolnej granicy wartości prezentowanych przez innych autorów.

Poziomy WVA w napojach nie są normowane, jednak przyjmując za wartość referencyjną wartości przyjęte dla wody pitnej (10 ngBaP/dm<sup>3</sup>) [14], można stwierdzić, że poziom BaP w naparach z dwóch rodzajów herbat ekspresowych przekroczył obowiązujące normy. Dostępne dane wskazują ponadto, że osiągnięte wartości mogą być znacznie wyższe (tabela 2) .

## WNIOSKI

1. Pod względem stopnia zanieczyszczenia herbaty można uszeregować w następującej kolejności: czarne < czerwone < zielone < białe.
2. Do naparów przenika średnio 12,6% WVA zawartych w suszu.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Bishnoi N.R., Mehta U., Sain U., Pandit G.G.*: Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea and coffee samples of Mumbai City (India) by high performance liquid chromatography. *Environ. Monit. Assessment* 2005, 107, 299–406.
2. *Bonner M.R., Rothman N., Mumford J.L., He X., Shen M., Welch R., Yeager M., Chanock S., Caporaso N., Lan Q.*: Green tea consumption, generic susceptibility, PAH-rich smoky coal and the risk of lung cancer. *Mutat. Res.* 2005, 582, 53–60.
3. *Ciemniak A.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WVA) w naparach herbat ziołowych i owocowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2004, 37(1), 25–35.
4. *Ciemniak A.*: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WVA) w herbatach ziołowych i owocowych. *Roczn. PZH* 2005, 56(4), 317–322.
5. *Fiedler H., Cheung C. K., Wong M.H.*: PCDD/PCDF, chlorinated pesticides and PAH in Chinese teas. *Chemosphere* 2000, 46, 1429–1433.
6. *Fung K.F., Zhang Z.Q., Wong J.W.C., Wong M.H.*: Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion. *Environ. Pollut.* 1999, 104, 107–205.
7. *Kayali–Sayadi M.N., Rubio–Barroso S., Cuesta–Jimenez M.P., Polo–Diaz L.M.*: Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusion samples by high–performance liquid chromatography and fluorimetric detection based on solid phase extraction. *Analyst* 1998, 123, 2145–2148.

8. *Kurodo A., Hara Y.*: Antimutagenic and anticarcinogenic activity of tea polyphenols. *Mutat. Res.* 1999, 436, 69–97.
9. *Lin D., Zhu L., Luo D.*: Factors affecting transfer of polycyclic aromatic hydrocarbons from mate tea to tea infusion. *J. Agric Food Chem.* 2006, 54, 4350–4354.
10. *Lin D., Tu Y., Lizhong Z.*: Concentration and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea. *Food Chem Toxicol.* 2005, 43, 41–48.
11. *Lin D., Zhu L.*: Polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and source. Analysis of black tea. *J. Agric Food Chem.* 2004, 52, 8268–8271.
12. *Prajapati S.K., Tripathi B.D.*: Biomonitoring seasonal variation of urban air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using *Ficus benghalensis* leaves. *Environ. Pollut.* 2008, 151, 543–548.
13. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z 19.12.2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE* 2006, L364/5.
14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* z 2007 r., nr 61, poz. 417.
15. *Shlemitz S., Pfannhauser W.*: Supercritical fluid extraction of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from tea – correlation with the PAH concentration. *Z Lebensm. Unters. Forsch. A.* 1997, 205, 305–310.
16. *Simpson D.C., Cullen W., Quinlan K.B., Reimer K.J.*: Methodology for the determination of priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment. *Chemosphere.* 1995, 31(9), 4143–4155.
17. *Wong M., H., Fung K., F., Carr H., P.*: Aluminum and fluoride contents of Tea, with emphasis on brick Tea and their health implications. *Toxicol. Lett.* 2003, 137, 111–120.
18. *Ziegenhals K., Jira W., Speer K.*: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in various types of tea. *Eur. Food Res. Technol.* 2008, 228, 83–91.

Otrzymano: 18.10.2009

Zaakceptowano do druku: 14.05.2010