

Beata Sperkowska, Grzegorz Bazylak

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MIKROELEMENTÓW W WIELOSKŁADNIKOWYCH HERBATKACH ZIOŁOWYCH

Katedra i Zakład Bromatologii Wydziału Farmaceutycznego
Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu
Kierownik: prof. nadzw. dr hab. *G. Bazylak*
(e-mail: gbazylak@cm.umk.pl)

Celem badań było oznaczenie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) zawartości manganu, żelaza, miedzi i cynku w stałych próbkach dziesięciu wieloskładnikowych herbatek ziołowych (WHZ) stosowanych w celu 1) poprawy stanu skóry, włosów i paznokci (WHZ-UP) lub 2) redukcji masy ciała (WHZ-OD). Za pomocą wielowymiarowej metody analizy głównych składowych (PCA) wykazano, że profil oznaczanych czterech mikroelementów umożliwia weryfikację deklarowanej obecności charakterystycznych komponentów roślinnych (pokrzywa, mięta, pu-erh, yerba mate, herbata zielona, hibiskus) stosowanych podczas formułacji badanych produktów WHZ.

Hasła kluczowe: mieszanki ziołowe, niezbędne składniki mineralne, polipragmazja
Key words: multiherbal products, essential elements, polipragmazia

Nasilające się w całym świecie trendy konsumpcyjne związane z propagowaniem zdrowego trybu życia oraz rosnącą dbałością o kondycję i wygląd zewnętrzny sprawiają, że również w Polsce obserwujemy wzrost zainteresowania wieloskładnikowymi herbatkami ziołowymi (z dodatkami i bez dodatków) o właściwościach prozdrowotnych, w szczególności poprawiającymi wygląd skóry i włosów oraz wspomagającymi redukcję masy ciała. W okresie od kwietnia 2008 do maja 2009 roku odnotowano w Polsce kolejny wzrost sprzedaży wieloskładnikowych herbatek ziołowych (WHZ), a jej wartość oszacowano na 218 mln złotych (1). Zawierające w swoim składzie od kilku do kilkunastu surowców roślinnych produkty WHZ charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami wspomagającymi utrzymanie dobrego stanu zdrowia, co wynika z obecności w tych produktach rozmaitych substancji biologicznie aktywnych np. polifenoli, ksantyn, witamin czy składników mineralnych (2-5). Niektóre z surowców roślinnych stanowiących składniki produktów WHZ, np. yerba-mate, hibiskus czy owoce cytrusowe, zawierają swoiste substancje biogenne determinujące jakość zdrowotną i mikrobiologiczną takich produktów (6). Pomimo wielu zalet produktów WHZ należy podkreślić, że długookresowe codzienne ich spożywanie w postaci naparów w sposób niekontrolowany prowadzić może do polipragmazji. Mikroelementy, których obecność w codziennej diecie jest niezbędna z uwagi na ich udział w

licznych przemianach metabolicznych, enzymatycznych i procesach oddychania komórkowego przebiegających w organizmie człowieka (4), spożywane nawet w niewielkich ilościach mogą być jednak kumulowane w różnych tkankach (2) i poprzez efekty prooksydacyjne stanowią istotny, a ciągle niedoceniany, czynnik w etiologii chorób neurodegeneracyjnych takich jak np. choroba Alzheimera, Parkinsona czy Creutzfelda-Jacoba (7). Celem niniejszej pracy było oznaczenie zawartości czterech podstawowych mikroelementów w dwóch różnych grupach suszonych produktów WHZ dostępnych na rynku żywności funkcjonalnej w Polsce.

MATERIAŁ I METODY

Analizom poddano zakupione losowo w latach 2009/10 w sieci hipermarketów na terenie miasta Bydgoszczy suszone wieloskładnikowe herbatki ziołowe WHZ (stałe, w saszetkach typu fix) stosowane w celu 1) poprawy stanu paznokci, skóry i włosów (WHZ-UP, 5 produktów) lub 2) wspomaganie redukcji masy ciała (WHZ-OD, 5 produktów), a ich charakterystykę zamieszczono w tab. I. Oznaczenia zawartości cynku, miedzi, manganu i żelaza dokonano metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) z wykorzystaniem spektrometru Varian SpectraAA 200 (Australia) z lampą katodową wnątkową po wcześniejszym przeprowadzeniu mineralizacji na sucho według normy PN-91/R04014 pkt 3.6 (8). Dokładność i precyzję pomiarów AAS oznaczono wykonując analizę materiałów referencyjnych, które stanowiły suszone liście jabłoni SRM 1515 (NIST, USA) oraz suszone liście tytoniu CTA-OTL-1 (IChTJ, Polska) uzyskując zgodność pomiędzy wynikami badań kontrolnych, a wartościami deklarowanymi w zakresie od 91 do 106 %. Obliczenia metodą analizy składników głównych (PCA) oraz obliczenia istotności różnic pomiędzy wynikami średnimi na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ wykonano stosując test t-Studenta przy użyciu programu Statistica PL 9.0 (StatSoft, Polska).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Uzyskane wyniki oznaczeń zawartości mikroelementów wyrażonych jako średnia z trzech pomiarów (xsr), odchylenie standardowe (SD) oraz błąd względny (BW) zamieszczono w tab. II. Badane produkty WPF w największych ilościach zawierały jony żelaza, którego średnia zawartość we wszystkich analizowanych produktach WHZ (n = 10) wyniosła 440,75 $\mu\text{g/g}$, natomiast w produktach WHZ-OD (n = 5) i WHZ-UP (n = 5), odpowiednio, 416,58 $\mu\text{g/g}$ oraz 464,92 $\mu\text{g/g}$. Na zbliżonym poziomie oznaczono zawartość manganu: odpowiednio 353,91, 390,84 oraz 316,98 $\mu\text{g/g}$. Analizowane produkty WHZ charakteryzują się natomiast niewielką zawartością cynku wynoszącą, odpowiednio, 31,64, 30,46 i 32,89 $\mu\text{g/g}$ oraz miedzi – 6,79 oraz 7,06 i 6,51 $\mu\text{g/g}$. Wyniki dotyczące zawartości manganu, żelaza, miedzi i cynku w badanych przez nas produktach WHZ nie odbiegają od opisywanych w poprzednich pracach zawartości tych mikroelementów w podstawowych surowcach roślinnych i farmagnostycznych takich jak hibiskus, czarna herbata,

zielona herbata, pu-erh, liść mate, mięta czy pokrzywa (9-14). Po przeprowadzeniu obliczeń chemometrycznych metodą analizy głównych składowych (PCA), której wyniki zaprezentowano graficznie na ryc. 1, stwierdzono, że rozmieszczenie na wykresie punktów odpowiadających badanym 10 produktom WHZ pozwala na wyodrębnienie wśród nich czterech istotnie różniących się podgrup. W klasterze A zgrupowane zostały produkty WHZ o zwiększonej zawartości manganu, w klasterze B- o zwiększonej zawartości miedzi, w klasterze C - o zwiększonej zawartości żelaza, a w - klasterze D - produkt WHZ-UP04 o szczególnie wysokiej zawartości cynku 40,20 $\mu\text{g/g}$. Ponadto stwierdzono, że czynnikiem mającym istotny związek z grupowaniem metodą PCA badanych produktów wieloskładnikowych WHZ są występujące w ich składzie charakterystyczne komponenty roślinne. W klasterze A zgrupowane zostały 3 produkty WHZ zawierające w swoim składzie m.in. czarną i zieloną herbatę, które charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością manganu, co jest zgodne z wynikami badań podanych przez innych autorów (9).

Tabela 1. Charakterystyka badanych wieloskładnikowych herbatkach ziołowych WHZ

Table 1. Characteristics data of studied multi-herbal functional products WHZ

Lp	Nazwa produktu	Symbol	Producent	Skład deklarowany przez producenta
1	Sekret piękna	WHZ-UP01	Vitax/ Dobrzyce	Jabłko, koszyczek rumianku, pokrzywa, herbata zielona 0,35g/2tb, ziele skrzypu 0,28g/2tb, dzika róża, ziele bratka, ziele mniszka, ziele owsa, aromaty
2	Anty Cellulit program	WHZ-UP02	Telety/ Warszawa	Kwiat hibiskusa, jabłko, zielona herbata (10%; 0,4 mg/2tb), koszyczek rumianku, liść jeżyny, korzeń lukrecji, liść mate, skórka gorzkiej pomarańczy, nasiona guarany, aromaty, ekstrakt z nasion winogron (2,2%; 88 mg/2tb), L-karnityna (0,7%; 28 mg/2tb)
3	La Karnita – egzotyczna	WHZ-UP03	Bio-Active/ Warszawa	Jabłko, hibiskus, dzika róża, ziele bratka (180 mg/tb), skrzyp polny (112,5 mg/tb), fruktoza, mięta, regulator kwasowości: kwas cytrynowy, aromaty;
4	La Karnita – żurawina	WHZ-UP04	Bio-Active/ Warszawa	Hibiskus, pokrzywa 225 mg/tb, czarna porzeczka, aronia, skrzyp polny 112,5 mg/tb, mięta, fruktoza, żurawina 1%, aromaty
5	Herbatka fix Odmładzająca	WHZ-UP05	Herbapol/ Kraków	Herbata czerwona pu-erh , ziele fiołka trójbarwnego, liść pokrzywy, trawa cytrynowa, herbata zielona, ziele krwawnika

Lp	Nazwa produktu	Symbol	Producent	Skład deklarowany przez producenta
6	JUSTFIT – oczyszczanie	WHZ-OD11	MOKATE /Ustroń	Liść mięty pieprzowej, owoc kopru włoskiego, herbata czerwona pu-erh, inulina, liść brzozy, liść pokrzywy, nasiona guarany, cynamon, liść werbeny, korzeń mniszka, korzeń lukrecji
7	4 × Ja	WHZ-OD12	Bio-Active/ Warszawa	Hibiskus 3,6g/3 tb, jabłko 23%, skórka gorzkiej pomarańczy, herbata czerwona Pu-Erh 0,24g/3 tb, mniszek lekarski 60 mg/3 tb, skrzyp polny 60 mg/3tb, ekstrakt L-karnityny czysta karnityna 41mg/3tb, skórka grejfruta 30 mg/3tb, aromaty
8	La Karnita Mandarynka	WHZ-OD13	Bio-Active/ Warszawa	Czarna herbata, dzika róża, jabłko, hibiskus, skórka gorzkiej i słodkiej pomarańczy 4%, skrzyp polny, mniszek lekarski, ekstrakt z Garcinia cambogia 11,2 mg HCA/1tb, chlorek chromu 44 µg, rooibos, regulator kwasowości kwas cytrynowy, aromaty, substancje słodzące sacharynian sodu
9	La Karnita Grejppruit	WHZ-OD14	Bio-Active/ Warszawa	Hibiskus 3,6g/3 tb, jabłko 23%, skórka pomarańczy, yerba mate 67,5 mg/tb, mniszek lekarski, preparat L-karnityny 30,6 mg, skórka grejfruta 45 mg/Tb, skrzyp polny, aromaty
10	Ziola Mnicha	WHZ-OD15	Bio-Active/ Warszawa	Herbata pu-erh 1,4g/3tb, yerba mate 1g/3tb, dzika róża, mniszek lekarski 900 mg/3 tb, pokrzywa, skrzyp polny, preparat L-karnityny 122 mg czystej L-karnityny/3tb, rumianek

W centralnej części wykresu (klaster B) zgrupowane zostały 3 produkty WHZ zawierające m.in. herbatę pu-erh oraz herbatę zieloną, odznaczające się wysoką zawartością miedzi (9-14). W klasterze C zgrupowane zostały 3 produkty WHZ zawierające hibiskus i mniszek lekarski, które jak wskazują wyniki wcześniejszych badań są bogatym źródłem żelaza (2, 9). W osobnym klasterze D wyodrębniono produkt WHZ-UP04, w którego składzie zawarte są takie potencjalnie bogate w cynk surowce roślinne jak mięta, hibiskus i czarna porzeczka (2,9,12,14).

Tabela II. Średnia zawartość [μg/g] mikroelementów w wieloskładnikowych herbatkach ziołowych WHZ oznaczona metodą AAS (n=3)

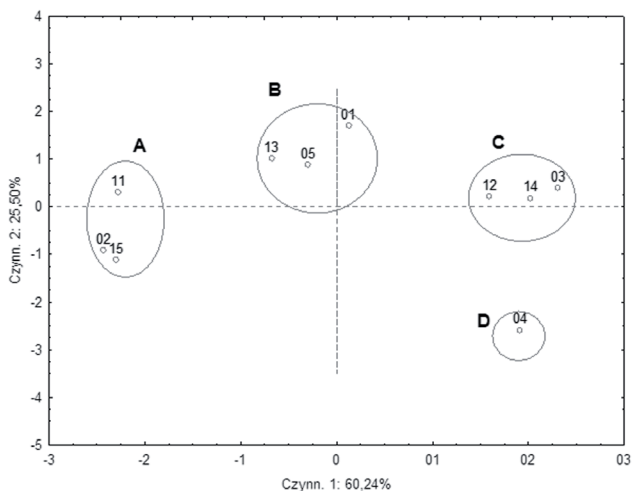
Table II. Average content of microelements in the multi-herbal functional products WHZ as determined by AAS method (n = 3)

L.p.	Symbol produktu	Zawartość ($x_{sr} \pm SD$)							
		Mn	BW%	Fe	BW%	Cu	BW%	Zn	BW%
1	WHZ -UP01	290,31 ± 2,5	1,76	221,43 ± 0,5	0,45	5,25 ± 0,1	0,38	27,41 ± 1,3 ^a	9,49
2	WHZ -UP02	659,72 ± 5,2	1,97	304,22 ± 15,5 ^a	3,35	7,24 ± 0,3	11,6	37,11 ± 0,1	0,54
3	WHZ -UP03	148,64 ± 3,7	6,26	651,41 ± 11,2	5,99	5,64 ± 0,3 ^b	8,27	27,14 ± 0,9 ^a	6,64
4	WHZ -UP04	255,31 ± 1,8	1,18	911,60 ± 7,5	2,06	6,86 ± 0,4	10,2	40,23 ± 1,3	7,96
5	WHZ -UP05	231,09 ± 2,3	2,47	236,01 ± 5,0	4,29	7,60 ± 0,2	4,34	32,31 ± 0,9 ^c	5,57
6	WHZ -OD11	568,41 ± 0,6	0,21	188,21 ± 5,2 ^b	6,9	7,54 ± 0,15 ^c	4,38	32,11 ± 0,8 ^c	5,07
7	WHZ -OD12	225,55 ± 0,9	0,66	579,91 ± 7,6	7,62	5,56 ± 0,25 ^b	8,99	29,39 ± 0,2	1,25
8	WHZ -OD13	376,91 ± 0,5	0,21	366,23 ± 2,1	1,45	8,74 ± 0,21	4,23	23,18 ± 0,1	1,03
9	WHZ -OD14	220,47 ± 0,4	0,45	641,63 ± 7,3	2,30	5,00 ± 0,15	6,80	28,41 ± 0,2 ^b	1,29
10	WHZ -OD15	562,81 ± 6,1	2,19	307,01 ± 0,3 ^a	0,20	8,48 ± 0,22	4,76	39,22 ± 1,5	7,39

Wartości oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się istotnie statystycznie (p>0,05); BW% = błąd względny, $BW\% = [(x - x_{sr}) / x_{sr}] \times 100$

Ryc. 1. Wynik analizy PCA macierzy wyników pomiarów AAS (10 × 4) określających zawartość czterech mikroelementów w produktach WHZ. Numeracja punktów odpowiada dwóch ostatnim cyfrom symbolu badanego produktu WPF w tab. I i tab.II

Fig. 1. Result of PCA calculations with matrix (10 × 4) of determined content of four microelements in the WHZ products by AAS method. Numbers on the plain refer to last two digit of the WPF products symbol listed in Table I and Table II



WNIOSKI

1. Suche produkty WHZ zawierają znaczne ilości manganu i żelaza, natomiast niewielkie miedzi i cynku. Surowcami roślinnymi odpowiedzialnymi za występowanie istotnie zwiększonych ilości żelaza i manganu w tych produktach WHZ są głównie hibiskus i yerba mate.

2. Produkty stosowane w celu redukcji masy ciała WHZ-OD zawierają większe ilości manganu, natomiast produkty tzw. upiększające WHZ-UP - żelaza. W przypadku żelaza i cynku relacja ich zawartości w obu podgrupach badanych produktów jest odwrotna.

3. Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę opracowania skorygowanych lub całkiem nowych receptur oferowanych w sprzedaży wieloskładnikowych herbatek WHZ, jak również mogą przyczynić się do wdrożenia właściwego systemu kontroli jakości i składu takich produktów.

4. Obliczony błąd względny (BW%) oznaczeń dla wszystkich mikroelementów mieści się w granicach od 0,21 do 10,2%, co jest wartością akceptowaną dla zastosowanej metody AAS.

B. Sperkowska, G. Bazylak

ESTIMATION OF MICROELEMENTS CONCENTRATIONS
IN DRIED MULTI-HERBAL FUNCTIONAL PRODUCTS

Summary

The atomic absorption spectrometry (AAS) was applied for determination of manganese, iron, copper and zinc in the series of twenty solid and dried samples of multi-herbal functional products (WHZ) used for 1) improving of skin, hair and nail status (rejuvenating multi-herbal teas, WHZ-UP) and 2) body mass reduction (slimming multi-herbal teas, WHZ-OD). It was found that by use of principal components analysis (PCA) would be able to verify and control the occurrence of declared single herbal components (mint, dandelion, pu-erh, yerba mate, green tea, hibiscus, black currant) in the studied set of the WPF products by analyzing the database (10 × 4) composed with determined here characteristic concentration of the four microelements in these multi-herbal formulations.

PIŚMIENNICTWO

1. *Kobielska Z.*: Herbata jest dobra na wszystko. *Fresh & Cool Market*. 2009; 6: 30-31.- 2. *Bloniarz J, Zareba S., Rahnama M.*: Żelazo i mangan w wybranych ziołach i herbatach ziołowo-owocowych. *Rocz. PZH*, 2005; 56(2): 179-187.- 3. *Blecha K., Wawer I.*: Profilaktyka zdrowotna i fitoterapia. Wyd. BON-IMED, Żywiec 2011.- 4. *Pasternak K.*: Biopierwiastki w praktyce medycznej. Wyd. Akademia Medyczna w Lublinie, Lublin, 2000.- 5. *Gentsheva G.D., Stafilov T., Ivanova E.H.*: Determination of some essential and toxic elements in herb from Bulgaria and Macedonia using atomic spectrometry. *Euroasian J. Anal. Chem.*, 2010; 5(2): 104-111.- 6. *Steinka I.*: Mikrobiologia żywności i materiałów przemysłowych. Wyd. Akademia Morska w Gdyni, Gdynia, 2011.- 7. *Brewer G.J.*: Risks of copper and iron toxicity during aging in humans. *Chem. Res. Toxicol.*, 2010; 23: 319-326.- 8. *Polska Norma PN-91/R04014.*: Analiza chemiczno-rolnicza roślin - Metody mineralizacji materiału roślinnego do oznaczenia makro- i mikroelementów. 9. *Wróbel K., Wróbel K., Urbina E.M.C.*: Determination of total aluminum, chromium, copper, iron, manganese and nickel and their fractions leached to the infusions of black tea, green tea, *Hibiscus*

- sabdariffa* and *Ilex paraguariensis* (Mate) by ETA-AAS. Biol. Trace Elem. Res., 2000; 78(1-3): 271-280.-
10. Wong M.H., Zhang Z.Q., Wong J.W.C., Lan C.Y.: Trace metal contents (Al, Cu and Zn) of tea: tea and soil from two plantations, and tea products from different provinces of China. Environ. Geochem. Health. 1998; 20: 87-94.-
11. Blicharska E., Kocjan R., Błażewicz A.: Oznaczanie zawartości żelaza, manganu, cynku, miedzi, kadmu i ołowiu w herbatkach ziołowych. Bromat. Chem. Toksykol., 2007; 40: 145-151.-
12. Olędzka R., Szyszkowska E.: Badanie zawartości pierwiastków w wybranych gatunkach ziół oraz w ich naparach. Bromat. Chem. Toksykol., 2000; 33(4): 311-316.-
13. Kalny P., Fijałek Z., Daszczyk A., Ostapczuk P.: Determination of selected microelements in polish herbs and their infusions. Sci. Total. Environ., 2007; 381(1-3): 99-104.-
14. Başgel S., Erdemoğlu S.B.: Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey. Sci. Total. Env., 2006; 359: 82-89.

Adres: 85-067 Bydgoszcz, ul. Jagiellońska 13