

*Ryszard Świetlik, Marzena Trojanowska*

## SPECJACJA FIZYCZNA METALI CIĘŻKICH W NAPARACH KAWY

Katedra Ochrony Środowiska  
Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu  
Kierownik: prof. UTH dr hab. R. Świetlik

*Badano specjację fizyczną Cr, Cu, Fe, Pb i Zn w naparach kawowych przygotowanych w ekspresie przelewowym i ciśnieniowym z sześciu gatunków kawy: trzech kawy ziarnistej oraz trzech mieszanek kawy mielonej dostępnych na krajowym rynku. Formy rozpuszczone metali wyodrębniono poprzez sączenie naparów przez filtr membranowy (0,45 μm). Stężenia metali w naparach i filtratach oznaczano techniką GF-AAS. Średni udział form rozpuszczonych metali nie przekracza 20%. Wykazano wpływ rodzaju kawy i sposobu parzenia na dystrybucję metali między fazę rozpuszczoną i zawieszoną w naparach kawy.*

Hasła kluczowe: kawa, metale ciężkie, specjacja fizyczna.

Key words: coffee infusion, heavy metals, physical speciation.

Skład chemiczny kawy naturalnej i naparów kawowych jest tematem wielu publikacji naukowych. Poczesne miejsce zajmują prace podejmujące tematykę pierwiastków śladowych. W ostatnich latach ukazała się cała seria publikacji dotycząca zawartości metali ciężkich w kawie naturalnej i w naparach kawowych (1–6), w tym również wpływu rodzaju kawy oraz sposobu zaparzania na ługowalność metali (2, 7). Nie napotkano natomiast na prace podejmujące zagadnienie specjacji metali w naparach kawy, mimo, że waga zagadnienia jest ujęta w samym określeniu analizy specjacyjnej jako identyfikacji i oznaczania form analitu pod względem ryzyka jakie stwarzają dla środowiska i zdrowia ludzi (8, 9).

W ostatnim dwudziestolecu obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania specjacją pierwiastków śladowych w żywności. O ile w 1990 r. ukazało się tylko 20 publikacji naukowych poświęconych tej tematyce, to w 2010 r. odnotowano już 120 artykułów (10). Badania specjacji w żywności nie ograniczają się tylko do oznaczania toksycznych form pierwiastków śladowych. Wytwarzanie żywności funkcjonalnej bardzo często jest impulsem do podejmowania badań specjacji pierwiastków o korzystnym wpływie na rozwój organizmu człowieka (11).

W literaturze krajowej specjacja metali w napojach zajmuje stosunkowo niewiele miejsca: *Pyrzyńska* omawia zagadnienie frakcjonowania form Cu i Fe oraz specjację chemiczną Pb w winach (12), a *Świetlik* i *Malik* opublikowali predykcję specjacji metali ciężkich w krajowych wodach mineralnych (13).

Poza aspektem poznawczym, wyniki badań specjacji metali mogą stanowić podstawę do korekty wartości dawek pobranych przy ocenie narażenia organizmu człowieka na metale ciężkie (2). Znaczenie tego zagadnienia jest potęgowane poprzez rosnące spożycie kawy – w 2010 r. – 3,2 kg/mieszkańca/rok, z czego 61% przypadało na kawę paloną, a 39% na kawę rozpuszczalną (14). Udział konsumpcji kawy w dziennym spożyciu mikroelementów utrzymuje się na poziomie kilku procent, w przypadku chromu osiąga nawet 8% (15).

Najprostsze podejście do oceny form występowania metali polega na podziale analitu na fazę rozpuszczoną i zawieszoną, czyli specjacji fizycznej. Pierwsza faza obejmuje akwajony, kompleksy nieorganiczne, proste kompleksy organiczne, metale zaadsorbowane na cząstkach koloidalnych, druga – zawiesinę trudno rozpuszczalnych związków metali oraz jony metali zaadsorbowane na cząstkach zawiesiny i dużych cząstkach koloidalnych, w tym organicznych. W praktyce analitycznej frakcjonowanie polega na sączeniu badanego roztworu przez filtr membranowy o średnicy oczek 0,45  $\mu\text{m}$  (9). W naturalnych wodach powierzchniowych udział fazy rozpuszczonej metali zmienia się w stosunkowo szerokich granicach od kilku procent (Cr, Fe, Pb) do nawet 70% (Ni, Zn) zależnie od właściwości określonego metalu oraz obecności innych składników (16).

Celem pracy było zbadanie specjacji metali ciężkich w naparach kawy, polegające na oznaczeniu frakcji rozpuszczonej i zawieszonych metali w naparach otrzymanych przez zaparzenie kawy w ekspresie przelewowym i ciśnieniowym.

## MATERIAŁ I METODY

Do badań przeznaczono trzy gatunki handlowe prażonej kawy ziarnistej: Arabika Brazylia, Arabika Sumatra i Arabika Etiopia oraz trzy gatunki kawy mielonej: Jacobs Krönung, Prima and Tchibo Exclusive, wszystkie dostępne na krajowym rynku. Kawę ziarnistą mielono w młynku elektrycznym. Napary kawy przygotowano w ekspresie przelewowym (*Krups*) oraz ekspresie ciśnieniowym (*Caffe Treviso, Delonghi*), używając na przygotowanie jednego naparu 9,0 g kawy mielonej i 75  $\text{cm}^3$  wody. Z każdego gatunku kawy mielonej przygotowano po trzy napary obydwojma sposobami zaparzenia. Napary z kawy dostępnej w formie ziarnistej, sporządzano tylko za pomocą ekspresu przelewowego. Próbkę naparu po schłodzeniu do temperatury pokojowej sączono przez nastrzykawkowy filtr membranowy (0,45  $\mu\text{m}$ , firmy Millipore). Przesącz zawierający formy rozpuszczone metali przenoszono do zamykanych butelek z polipropylenu (Nalgene), zakwaszono  $\text{HNO}_3$  i przechowywano w temp. 4°C do czasu wykonania analizy. W celu oznaczenia ogólnych zawartości metali, próbki naparu (5  $\text{cm}^3$ ) mineralizowano w mieszaninie 5  $\text{cm}^3$  stęż.  $\text{HNO}_3$  + 1  $\text{cm}^3$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Proces wspomagany był energią mikrofal (MLS-1200 MEGA). Mineralizaty przenoszono do kolb pomiarowych o poj. 50  $\text{cm}^3$ , uzupełniano wodą, mieszano i przechowywano w chłodziarce do czasu badań analitycznych. Stężenie metali (Cr, Cu, Fe, Pb i Zn) w mineralizatych naparów kawy oraz sączonych naparach oznaczano techniką GF-AAS (3100 Perkin Elmer). Granica wykrywalności dla oznaczanych metali wynosiła w  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ : Cr – 0,26; Fe – 0,43; Cu – 0,30; Pb – 0,72; Zn – 0,25.

Poprawność uzyskanych wyników weryfikowano stosując metodę dodatku wzorca. Wartość odzysku dla badanych metali wynosiła w %: Pb – 93,6; Cr – 96,1; Fe – 98,9; Zn – 100,4; Cu – 103,8. Precyzja oznaczeń wyrażona jako względne odchylenie standardowe utrzymywała się w zakresie od 0,43% dla Zn do 6,0% dla Cr.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zastosowana metodyka umożliwiła bezpośrednie oznaczanie stężenia ogólnego metali śladowych w naparach kawy oraz stężenia rozpuszczonych form tych metali. Pośrednio, z różnicy wyznaczono stężenie metali obecnych w zawieszynie. Wyniki badań zestawiono w tab. I. Warto zaznaczyć, że stężenia metali nie osiągają poziomu określonego jako dopuszczalny w wodzie przeznaczonej do spożycia (Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U.07.61.417). Wyjątkiem jest ołów, którego stężenia są bliskie lub nieco przekraczają dopuszczalny normatyw –  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Zazwyczaj średnie stężenie ogólne poszczególnych metali jest wyższe w naparach z kaw mielonych niż w naparach otrzymanych z kawy ziarnistej sprzedawanej luzem (tab. I). O ile różnice w przypadku Cr, Cu i Pb są statystycznie nieistotne, to już w odniesieniu do Fe i Zn są na tyle duże (Fe:  $304 \pm 31 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  wobec  $203 \pm 22 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  oraz Zn:  $300 \pm 46 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  wobec  $190 \pm 53 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), że można podejrzewać, iż zostały spowodowane ścieraniem metalowych elementów instalacji w procesie technologicznym przygotowania produktu handlowego, prawdopodobnie podczas operacji mielenia. Porównanie stężeń metali w naparach otrzymanych w ekspresie przelewowym (EP) i ciśnieniowym (EC) nie wskazuje na istotny wpływ bardziej agresywnych warunków zaparzania kawy na ługowalność Cr, Cu i Pb z cząstek kawy. Natomiast wyższe stężenie Fe i Zn w naparach z ekspresu przelewowego może być wskazówką, że warunki filtracji panujące w ekspresie przelewowym ułatwiają transport tych metali do naparu kawy.

Warto podkreślić, że średnie stężenia ogólne badanych metali obejmujące sześć gatunków kawy i obydwie sposoby zaparzania mieszczą się w przedziale wartości uzyskanych przez innych autorów (tab. II). Biorąc jednak pod uwagę znaczne rozproszenie zebranych wartości stężeń, zwłaszcza takich metali jak Cu, Fe i Zn, można przypuszczać, że na ich poziom w naparach kawy w niemalym stopniu wpływają warunki zaparzania kawy.

Stężenia form rozpuszczonych metali są znacznie niższe od stężeń ogólnych (tab. I), ale utrzymują się w tym samym szeregu:  $\text{Fe} \approx \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr}$ . Zauważalnie niższy, w większości przypadków, poziom metali zawieszonych w naparach kawy otrzymanych w ekspresie ciśnieniowym jest dobrym potwierdzeniem poglądu, że na ogólną zawartość metali w naparach kawy poza ich ługowalnością wpływają także warunki transportu form zawieszonych, panujące podczas sporządzania naparu kawy.

Obraz specjacji fizycznej metali cechuje się umiarkowaną zmiennością (tab. III). Frakcja rozpuszczona stanowi od 10,4% dla Fe (Prima, EP) do 30,9% dla Cu (Tchibo Exclusive, EC), średnio dla wszystkich metali – 17,7% (mediana – 16,5%).

Tabela 1. Średnie stężenia ogólne oraz stężenia form rozpuszczonych i zawieszonych Cr, Cu, Fe, Pb i Zn w naparach kawy  
 Table 1. Total concentration and concentrations of dissolved and particulate forms of Cr, Cu, Fe, Pb and Zn in coffee infusions

Metal	Sposób zapakowania*	Jacobs Krönung <sup>m</sup>		Prima <sup>m</sup>		Tchibo Exklusive <sup>m</sup>		Arabika Brazylią <sup>z</sup>		Arabica Etiopia <sup>z</sup>		Arabika Sumatra <sup>z</sup>					
		ogólne	rozp.	w zaw.	Stężenie (µg/dm <sup>3</sup> )	ogólne	rozp.	w zaw.	Stężenie (µg/dm <sup>3</sup> )	ogólne	rozp.	w zaw.	Stężenie (µg/dm <sup>3</sup> )	ogólne	rozp.	w zaw.	
Cr	EP	2,60	0,410	2,19	1,66	3,62	0,50	3,12	1,83	0,370	1,46	4,01	0,563	3,45	2,28	0,642	1,64
	EC	2,91	0,433	2,48	1,83	1,70	0,44	1,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	EP	25,3	4,50	20,8	78,4	19,3	3,84	15,5	50,8	8,24	42,6	56,3	6,88	49,4	65,3	8,62	56,7
	EC	16,2	4,84	11,4	79,7	23,6	7,30	16,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	EP	339	55,3	284	257	285	38,5	246	194	40,1	154	229	43,3	186	187	30,9	156
	EC	187	43,2	144	206	238	56,0	182	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	EP	12,4	1,98	10,4	6,51	12,9	1,60	11,3	8,83	1,62	7,21	6,50	1,97	4,53	9,82	1,05	8,77
	EC	11,2	1,85	9,35	15,5	3,89	0,942	2,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	EP	350	40,5	310	250	260	59,9	200	170	20,4	150	150	20,2	130	250	40,4	210
	EC	170	20,0	150	179	230	30,0	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\* EP – napar kawy sporządzony w ekspresie przelewowym; EC – napar kawy sporządzony w ekspresie ciśnieniowym.  
<sup>m</sup> kawa mielona; <sup>z</sup> kawa ziarnista.

T a b e l a II. Porównanie wyników badań stężeń metali ciężkich w naparach kawy

T a b l e II. Comparison of the results of the concentration of heavy metals in coffee infusions

Metal	Stężenie ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )						
	Wyniki niniejszej pracy	(3)	(2)	(4)	(5)	(6)	(7)
Cr	2,74 $\pm$ 0,88		33 $\pm$ 11	15 $\pm$ 5		10	
Cu	51 $\pm$ 26	63 $\pm$ 15	690 $\pm$ 200		25	29	28
Fe	256 $\pm$ 60	322 $\pm$ 104	3870 $\pm$ 3000		118	1055	70
Pb	9,8 $\pm$ 2,2		20			5	
Zn	245 $\pm$ 75	92 $\pm$ 13	2000 $\pm$ 940		32	108	48

T a b e l a III. Specjacja fizyczna Cr, Cu, Fe, Pb i Zn w naparach kawy

T a b l e III. Physical speciation of Cr, Cu, Fe, Pb and Zn in the coffee infusions

Kawa	Sposób zaparzania*	Specjacja (%)									
		Cr		Cu		Fe		Pb		Zn	
		rozp.	zaw.	rozp.	zaw.	rozp.	zaw.	rozp.	zaw.	rozp.	zaw.
Jacobs Krönung <sup>m</sup>	EP	15,8	84,2	17,8	82,2	16,3	83,7	16,0	84,0	11,6	88,4
	EC	14,9	85,1	29,9	70,1	23,1	76,9	16,5	83,5	11,8	88,2
Prima <sup>m</sup>	EP	20,9	79,1	11,4	88,6	10,4	89,6	22,8	77,2	13,8	86,2
	EC	17,0	83,0	17,7	82,3	21,4	78,6	13,2	86,8	18,5	81,5
Tchibo Exclusive <sup>m</sup>	EP	13,8	86,2	19,9	80,1	13,5	86,5	12,4	87,6	23,0	77,0
	EC	25,9	74,1	30,9	69,1	23,5	76,5	24,2	75,8	13,0	87,0
Arabika Brazylia <sup>z</sup>	EP	20,2	79,8	16,2	83,8	20,7	79,3	18,3	81,7	12,0	88,0
Arabika Etiopia <sup>z</sup>	EP	14,0	86,0	12,2	87,8	18,9	81,1	30,3	69,7	13,5	86,5
Arabika Sumatra <sup>z</sup>	EP	28,2	71,8	13,2	86,8	16,5	83,5	10,7	89,3	16,6	83,4

\* EP – napar kawy sporządzony w ekspresie przelewowym; EC – napar kawy sporządzony w ekspresie ciśnieniowym.

<sup>m</sup> kawa mielona; <sup>z</sup> kawa ziarnista.

Jedynie w odniesieniu do Cu i Fe zaobserwowano regularne zmiany specjacji wynikające ze sposobu zaparzania. Napary kawy uzyskane za pomocą ekspresu ciśnieniowego odznaczały się wyższym udziałem formy rozpuszczonej: Fe – 22,7% wobec 13,4% (EP) oraz Cu – 26,2% wobec 16,4% (EP) (wartości średnie dla kawy mielonej). Uwagę zwraca nieco wyższy udział formy rozpuszczonej Cr, Fe i Pb w naparach otrzymanych z kaw ziarnistych w porównaniu do konfekcjonowanych kaw mielonych, odpowiednio 20,8; 18,7 i 19,8 wobec 16,8; 13,4 i 17,1%.

Wyniki specjacji fizycznej metali obecnych w naparach kawy są wskazówką, że biodostępność metali obecnych w naparach kawy może być zróżnicowana zależnie

od formy ich występowania. W rezultacie, prawdopodobnie tylko część ogólnej zawartości tych metali (frakcja rozpuszczona) powinna być brana pod uwagę przy ocenie zagrożenia zdrowia (11). Rozstrzygające dla tej kwestii mogą być dalsze badania specjacji, w tym frakcjonowanie chemiczne metali obecnych w fazie zawieszanej naparów kawy.

## WNIOSKI

Badania specjacji fizycznej mikroelementów obecnych w naparach kawy ujawniły, że tylko od 10% do 30% ich ogólnej zawartości występuje w formie rozpuszczonej. Wykazano, że na obraz specjacji mikroelementów ma wpływ zarówno rodzaj parzonej kawy jak i sposób przygotowania naparów kawy. Stwierdzono wyższy udział formy rozpuszczonej Cr, Fe i Pb w naparach otrzymanych z kaw ziarnistych w porównaniu do konfekcjonowanych kaw mielonych. Napary otrzymane w ekspresie ciśnieniowym na ogół odznaczają się niższym stężeniem metali w formie zawieszanej.

R. Świetlik, M. Trojanowska

### PHYSICAL SPECIATION OF HEAVY METALS IN COFFEE INFUSIONS

#### Summary

Physical speciation of Cr, Cu, Fe, Pb and Zn in coffee infusions prepared in a drip coffee maker and an espresso coffee maker from six commercially available coffee brands: three brands of coffee beans and three ground coffee blends was investigated. Dissolved forms of metals were isolated by filtering the infusions through a membrane filter (0.45  $\mu\text{m}$ ). The concentrations of the metals in the infusions and filtrates were determined using the GF-AAS technique. The average share of the forms of the dissolved metals did not exceed 20%. It was found that the kind of coffee and preparation method had an effect on the distribution of metals between the dissolved and the suspended phase in coffee infusions.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Grembecka M., Malinowska E., Szefer P.*: Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. *Sci. Tot. Environ.*, 2007; 383: 59-69. – 2. *Długaszek M., Poteć J., Mularczyk-Oliwa M.*: Zawartość wybranych pierwiastków w naparach kawy w zależności od sposobu ich sporządzenia. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010; 43(4): 493-497. – 3. *Bloniarz J., Zareba S.*: Badania zawartości wybranych składników mineralnych w kawach naturalnych i naparach kawowych. Cz. II. Zawartość wapnia, magnezu, niklu i chromu. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2000; 33(3): 241-249. – 4. *Bloniarz J., Buliński R.*: Badania zawartości wybranych składników mineralnych w kawach naturalnych i naparach kawowych. Cz. I. Zawartość cynku, manganu, miedzi i żelaza. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999; 32(4): 329-339. – 5. *Falandysz J., Kotecka W.*: Zawartość miedzi, manganu, cynku i żelaza w ziarnie i naparze kawy naturalnej. *Przem. Spoż.*, 1990; 10: 253-254. – 6. *Buliński R., Bloniarz J.*: Badania zawartości niektórych pierwiastków śladowych w kawach naturalnych typu instant. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1998; 31(3): 219-224. – 7. *Olędzka R., Sędorowicz Ł.*: Badania zawartości składników mineralnych w kawie i jej naparach. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1999; 32(4): 397-402. – 8. *Lukasiak J.W.*: Specjacja w analizie środków spożywczych. *Now. Lek.*, 2006; 75(2): 199-203. – 9. *Baralkiewicz D.*: Aspekty metodyczne i specjacyjne oznaczania pierwiastków śladowych w wodzie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. *Wydawnictwo Naukowe UAM; Poznań 2001.* – 10. *Ruzik L.*: Speciation of challenging elements in food by atomic spectrometry. *Talanta*, 2012; 93: 18-31.

11. *Bulska E.*: Badanie specjacji w żywności. (w:) *Baralkiewicz D., Bulska E.* (red. red.), Specjacja chemiczna. Problemy i możliwości. Wyd. Malamut, Warszawa 2009; 159-162. – 12. *Pyrzyńska K.*: Specjacja chemiczna i frakcjonowanie metali w próbkach wina. (w:) *Baralkiewicz D., Bulska E.* (red. red.), Specjacja chemiczna. Problemy i możliwości. Wyd. Malamut, Warszawa 2009; 174-182. – 13. *Świetlik R., Malik I.*: Specjacja metali śladowych w wodach mineralnych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2012; 45(4): 1254-1263. – 14. International Coffee Organization. Drinking patterns in selected importing countries. Document ICC-108-1, 2012. – 15. *Santos E.E., Lauria D.C., Porto da Silveira C.L.*: Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city. *Sci. Tot. Environ.*, 2004; 327: 69-79. – 16. *Dojlido J.R., Best G.A.*: Chemistry of Water and Water Pollution. Ellis Horwood, New York 1993.

Adres: 26-600 Radom, ul. B. Chrobrego 27