

BOŻENA BORYCKA

WIĄZANIE KADMU I OŁOWIU PRZEZ NATURALNE POLISACHARYDOWE WŁÓKNA Z NIEKTÓRYCH ODPADÓW OWOCOWYCH I WARZYWNYCH

Streszczenie

Zastosowanie błonnika pokarmowego z odpadów owocowo-warzywnych do sorpcji metali ciężkich może poprawić właściwości zdrowotne żywności i żywienia.

Celem pracy było określenie możliwości wiązania metali ciężkich: kadmu i ołowiu przez błonnikowe odpady aroniowe i pomidorowe.

Wykazano, że wybrane do badań odpady (wytłoki aroniowe i młóto pomidorowe) są bogatym źródłem błonnika pokarmowego (zawierają ponad 50 % całkowitego włókna pokarmowego rozumianego jako NDF i pektyny). Błonnikowe preparaty aroniowe charakteryzują się zróżnicowaną zdolnością sorpcji ołowiu (SPb) – w środowisku mocno kwaśnym o pH = 2,0 ok. 30 % , a w środowisku słabo kwaśnym ok. 80 % oraz stosunkowo niskim poziomem sorpcji kadmu SCd – 2÷3 %. Błonnik z młóta pomidorowego niezależnie od warunków procesu jest dobrym sorbentem ołowiu i kadmu: SPb – 67÷68 % oraz SCd – 57÷59 %.

Słowa kluczowe: błonnik pokarmowy, odpady owocowo-warzywno, wytłoki aroniowe, młóto pomidorowe, sorpcja kadmu, sorpcja ołowiu

Wprowadzenie

Popularne określenie ‘włókno pokarmowe’ pochodzi z dosłownego tłumaczenia na język polski angielskiej nazwy – dietary fibre, natomiast w polskiej literaturze przedmiotu nazwa ‘błonnik’ wywodzi się z tradycyjnego określenia ścian komórkowych roślin, zwanych pierwotnie błonami. Wśród wielu zalet tej polisacharydowej kompozycji wymienić trzeba m.in. zdolność wiązania metali ciężkich [12, 13]. Zdolność wiązania metali zależy od źródła pochodzenia oraz składu frakcyjnego błonnika pokarmowego, przy czym każda z błonnikowych frakcji (hemicelulozy i pektyny oraz celuloza i lignina) ma tu swój indywidualny, zależny od budowy, charakter oddziały-

wania [8, 9, 11, 19, 20, 27]. Zastosowanie błonnika pokarmowego z odpadów owocowo-warzywnych do sorpcji metali ciężkich może poprawić właściwości zdrowotne żywności i żywienia [22, 23, 25, 28].

Celem pracy było określenie możliwości wiązania metali ciężkich: kadmu i ołowiu przez błonnikowe odpady aroniowe i pomidorowe.

Material i metody badań

Materiałem do badań były:

- 1) przemielone i przesiane przez sito o średnicy otworów 2 mm wyluki aroniowe pochodzące z prób przemysłowych z ZPOW „Agriko” w Łęczycy – BA,
- 2) przemielone i przesiane przez sito o średnicy otworów 2 mm odpady z przecieru pomidorowego z próby przemysłowej pozyskane z ZPOW w Milejowie – BPOM.

Fracje włókna pokarmowego (WP) w badanych materiałach oznaczano w następujący sposób:

- kwaśne detergentowe włókno (ADF) metodą Van Soesta [29],
- frakcję ligninową kwaśnego włókna (ADL) zgodnie z metodyką AOAC wg procedury nr 973,18,C [3],
- neutralne detergentowe włókno (NDF) (celuloza, hemiceluloza, lignina) modyfikacją McQuena [21].

Fracje WP oznaczano w Katedrze Technologii Żywności Człowieka UP w Poznaniu.

Fracje pektynowe ogółem wydzielono na gorąco za pomocą 0,5 M HCl zgodnie z procedurą Kinga [15], frakcję rozpuszczalną w wodzie wyizolowano natomiast metodą ekstrakcji Kawabaty [14]. Do określenia zawartości kwasów uronowych w ekstraktach wykorzystano spektrofotometryczną metodę boranową Bittera [16].

Do przeprowadzenia mineralizacji próbek błonnikowych wybrano metodę mineralizacji na sucho [18]. Do oznaczania zawartości kadmu i ołowiu wykorzystano metodę bezplamieniową z zastosowaniem kuwety grafitowej.

Wielkość sorpcji wyliczano z procentowego stosunku pierwiastka związanego z kompozycją błonnikową do ogólnej ilości tego pierwiastka wprowadzonego do układu. Poziom desorpcji wyliczano z procentowego stosunku wielkości ubytku pierwiastka zawartego w kompozycji do wyjściowego stężenia metalu w próbce.

Wyniki badań i dyskusja

Bioaktywnym składnikiem żywności jest błonnik pokarmowy, którym są wszystkie węglowodany i ligniny nieulegające strawieniu w jelicie cienkim i mogące służyć jako pożywka dla mikroflory bakteryjnej w jelicie grubym [27].

Tabela 1

Zawartość frakcji błonnika pokarmowego w s. m. materiałów odpadowych aroniowych i pomidorowych.
Content of the dietary fibre (DF) fraction in dry matter of chokeberry and tomato waste materials.

| Parametr Parameter | Próbka / Sample | |
|--|-----------------------|--------------|
| | BA | BPOM |
| | $\bar{X} \pm S_x$ [%] | |
| Neutralne włókno pokarmowe NDF Neutral dietary fibre NDF | 41,88 ± 0,42 | 48,42 ± 0,44 |
| Celuloza / Cellulose | 19,55 ± 0,34 | 15,15 ± 0,34 |
| Hemicelulozy / Hemi-cellulose | 7,36 ± 0,53 | 10,80 ± 0,53 |
| Lignina / Lignin | 15,01 ± 0,38 | 22,76 ± 0,36 |
| Pektyny ogółem / Total pectins | 13,72 ± 0,10 | 4,48 ± 0,14 |
| Pektyny rozpuszczalne w H ₂ O H ₂ O soluble pectins | 2,86 ± 0,03 | 0,12 ± 0,03 |

W wyciekach aroniowych (BA) ok. 55 % zawartości stanowiło włókno pokarmowe (WP = NDF + pektyny), w którym znajdowały się znaczące ilości potencjalnie aktywnych frakcji: hemicelulozy – ok. 7,4 %, ligniny – ok. 15 %, pektyny ok. 14 % (tab. 1).

Wysoką zawartość NDF (64,59 %) w wyciekach potwierdzają badania Anioły i wsp. [1, 2]. Dane literaturowe [2] wskazują ponadto, że wycieki aroniowe zawierają podobny poziom błonnika, jak inne odpady z owoców jagodowych, a są bogatszym jego źródłem niż inne odpady owocowe, np. wycieki jabłkowe. Z badań Boryckiej i Góreckiej [5] wynika, że wycieki z czarnych porzeczek zawierają o ok. 10 % więcej NDF, ale o ponad 50 % mniej frakcji pektynowych. Nawirska i Kwaśniewska [24, 25] ustaliły następujący szereg zawartości frakcyjnego błonnika pokarmowego: róża > aronia > gruszka > jabłko.

Młóto pomidorowe (BPOM) okazało się także bogatym źródłem całkowitego włókna pokarmowego, którego oznaczono ok. 53 % (WP = NDF + pektyny), w tym ponad 48 % detergentowego włókna pokarmowego NDF. Zawierało ono jednak niezbyt dużo (ok. 5 %) pektyn (tab.1). Młóto pomidorowe cechowała także stosunkowo wysoka, w porównaniu z innymi odpadami warzywnymi, w tym wyciekami marchwiowymi, zawartość ligniny i hemiceluloz, co znajduje potwierdzenie w literaturze [10].

Proces sorpcji metali jest zjawiskiem bardzo złożonym i trudnym do wyjaśnienia, ponieważ może przebiegać według trzech mechanizmów, takich jak: chemisorpcja, sorpcja fizyczna i sorpcja mechaniczna [17].

Ze wszystkich pierwiastków, najważniejszymi do uwzględnienia w kategoriach zanieczyszczeń łańcuchów pokarmowych są kadm i ołów, stąd też celowe jest badanie sorpcji tych dwóch ‘metali ciężkich’ przez błonnik aroniowy.

Tabela 2

Wiązanie metali przez błonnikowe materiały odpadowe aroniowe i pomidorowe.
Metal binding by dietary fibre (DF) materials from chokeberry and tomato wastes.

| Produkt Product | pH/temp. [K] | Sorpcja Pb Pb sorption | Sorpcja Cd Cd sorption |
|--------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|
| | | $\bar{X} \pm S_x$ [%] | |
| BA | 2/310 | 27,11 ± 4,70 | 2,84 ± 0,21 |
| | 4/293 | 78,97 ± 6,53 | 1,40 ± 0,28 |
| | 6/293 | 80,31 ± 9,15 | 1,57 ± 0,19 |
| BPOM | 2/310 | 67,96 ± 10,62 | 59,42 ± 14,43 |
| | 6/293 | 67,02 ± 6,68 | 57,74 ± 11,68 |

Przedstawione w tab. 2. wyniki badań pozwoliły na stwierdzenie, że w wyciekach aroniowych zaobserwowano sorpcję jonów ołowiu, a jej średni poziom był zróżnicowany w zależności od warunków prowadzenia procesu: najniższy poziom sorpcji stwierdzono przy pH = 2, kiedy nie przekraczał wartości 30 %. Podobne wyniki, przy zastosowaniu wycieków aroniowych, w środowisku słabo kwaśnym o pH = 6,0 (ok. 80 %) otrzymała Nawirska [23]. Autorka ta dowiodła, że są one również dobrym sorbentem ołowiu (SPb: 77 ÷ 87 %), ponadto wskazała na wprost proporcjonalną zależność wydajności sorpcji tego metalu od jego stężenia w roztworze wodnym. Trzeba jednak zaznaczyć, że stężenie ołowiu w badaniach Nawirskiej było znacząco wyższe w porównaniu z omawianymi doświadczeniami w niniejszej pracy (odpowiednio w granicach 4 ÷ 8 mg/dm³ w stosunku do 0,5 mg/dm³). Badaczka ta ustaliła ponadto szereg podatności wycieków różnego pochodzenia na wiązanie Pb²⁺ w środowisku wodnym: aronia > gruszka > jabłko > róża.

Biorąc pod uwagę podatność odpadów z owoców jagodowych na wiązanie jonów metali warto dodać, że dane literaturowe [4] podają wysoką sorpcję ołowiu (średnio SPb: około 85 %) przez preparaty wyciekowe z czarnych porzeczek, bez względu na warunki prowadzonego eksperymentu.

Wyciekowe produkty aroniowe cechowała stosunkowo niska i zróżnicowana sorpcja jonów kadmu (SCd), głównie w zależności od warunków prowadzenia procesu.

Zdecydowanie wyższy poziom SCd (ok. 3 %) występował przy pH = 2 w przypadku wytlóków oraz preparatu po oczyszczaniu enzymatycznym przy pH = 6 (tab. 2). Podobnie niewielkie sorpcje tego metalu uzyskiwała autorka na próbkach wytlokowych pochodzących z surowców z innego sezonu, bowiem sorpcja Cd²⁺ nie przekraczała w nich 8 % [7].

Znacznie wyższą sorpcję kadmu na aroniowych frakcjach błonnikowych odnotowała natomiast Nawirska [23]. Z badań tej autorki wynika, że wytloki z aronii były dobrym sorbentem Cd²⁺ (87 ÷ 92 %), przy czym wydajność procesu usuwania tego jonu metalu z wodnego roztworu zależała wprost proporcjonalnie od stężenia metalu w adsorbacie. Należy jednak zwrócić uwagę, że badała ona użyteczność wytlóków jako potencjalnego wymiennicza jonowego służącego do oczyszczania wody, podczas gdy celem omawianego doświadczenia była analiza możliwości zastosowania preparatu jako aktywnego dodatku - poprawiacza jakości żywności. Z uwagi na wyznaczony cel badań Nawirska wybrała wysoki poziom metalu w wodzie (4 ÷ 8 mg/dm³) w porównaniu z omawianym w niniejszej pracy (Cd – 0,1 mg/dm³). Dlatego uzyskane niskie poziomy SCd w niniejszej pracy wiązać można z niskim poziomem metalu w adsorbacie. Warto dodać, że Nawirska [23] ustaliła podobny, jak w przypadku wiązania ołowiu, szereg podatności odpadów owocowych na wiązanie Cd: aronia > jabłko > gruszka > róża.

Porównując wyniki badań nad sorpcją Cd²⁺ przez wytloki z czarnych porzeczek [6] z danymi SCd odnoszącymi się do włókna aroniowego (tab. 2) można stwierdzić, że poziom wiązania kadmu był w pierwszym przypadku znacząco wyższy niż w próbkach aroniowych; wyniósł średnio ok. 36 % i zależał od pH środowiska (wyższy przy pH = 6,0 niż przy pH = 2,0) i od temperatury procesu.

Wnioski

1. Wybrane do badań odpady (wytloki aroniowe i młóto pomidorowe) można uznać bogatym źródłem błonnika pokarmowego (zawierają ponad 50 % całkowitego włókna pokarmowego rozumianego jako NDF + pektyny).
2. Niższy udział aktywnych frakcji ligninowych stwierdzono w wytlokach aroniowych, wyższy – w młócie pomidorowym; młóto charakteryzowało się też stosunkowo niskim poziomem pektyn.
3. Błonnikowe preparaty aroniowe charakteryzują się zróżnicowaną zdolnością sorpcji ołowiu (SPb) w środowisku mocno kwaśnym o pH = 2,0 – ok. 30 % , a w środowisku słabo kwaśnym ok. 80 % oraz stosunkowo niskim poziomem sorpcji kadmu SCd (2 ÷ 3 %).
4. Błonnik z młóta pomidorowego niezależnie od warunków procesu jest dobrym sorbentem Pb i Cd (SPb: 67 ÷ 68 % oraz SCd: 57 ÷ 59 %).

Literatura

- [1] Anioła J., Górecka D.: Charakterystyka zawartości i składu włókna pokarmowego nowych preparatów wysokobłonnikowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2004, **37**, 4, 145-148.
- [2] Anioła J., Górecka D., Gawęcki J.: Skład oraz wybrane właściwości fizykochemiczne nowych mikronizowanych preparatów wysokobłonnikowych. *Żyw. Człow. Met.*, 2005, **XXXII**, Supl. 1 cz. II, 1337-1341.
- [3] AOAC (Official Method of Analysis of the AOAC),: (ed. Kenetch Helrich). Association of Official Analytical Chemist, INC., Arlington, Virginia 1990.
- [4] Borycka B.: Relationships between calcium and lead on pomace dietary fibre *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2000, **1**, 23-28.
- [5] Borycka, B., Górecka D.: Charakterystyka nowych wysokobłonnikowych preparatów wyłokowych. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.* 2001, **2**, 30-33.
- [6] Borycka B., Borycki J.: Wiązanie kadmu w obecności magnezu przez wybrane preparaty wyłokowe. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **3**, 77-87.
- [7] Borycka B., Stachowiak J.: Relations between cadmium and magnesium and aronia fractional dietary fibre. *Food Chem.* 2008, **107**,1, 44-48.
- [8] Chau Chi-Fai., Cheung P.C.-K.: Effect of the physico-chemical properties of three legume fibers on cholesterol absorption in hamsters. *Nutr. Res.* 1999, **19**, 2, 257- 265.
- [9] Cho S., De Vries J.W., Prosky L.: *Dietary fibre Analysis and Application*. AOAC International. Gaithersburg. Maryland, 1997.
- [10] Dronnet V.M., Renard C.M.G.C., Axelos M.A.V., Thilbault J.-F.: Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydr. Polym.*, 1997, **34**, 73-82.
- [11] Gordon D.: Defining dietary fiber. *Cereal Foods World* 1999, **44**, 2, 74.
- [12] Górecka D., Stachowiak J.: Sorption of copper, zinc and cobalt bu oats and oat products. *Nahrung* 2002, **46**, 2, 96-99.
- [13] Górecka D.: Zabiegi technologiczne jako czynniki determinujące właściwości funkcjonalne włókna pokarmowego. *Rocz. AR Poznań*, 2004, **344**,.
- [14] Kawabata A.: *Studies an chemical and physical properties of peptic substances from fruits*. Tokyo University of Agriculture, 1997, pp.119-126.
- [15] King K.: Method of rapid extraction of pectic substances from plant materials. *Food Chem.* 1987, **26**, 109-118.
- [16] Kłyszajko-Stefanowicz L.: *Ćwiczenia z biochemii*. PWN, Warszawa 1972.
- [17] Krejpcio Z., Olejnik D., Wójciak R.W., Gawęcki J.: Badania sorpcji kadmu na wybranych preparatach wysokobłonnikowych w obecności wapnia i magnezu *in vitro*. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.* 1997, **448b**, 139-148.
- [18] Kułas-Krełowska M.: *Badania jakości produktów spożywczych*. PWE, Warszawa 1993.
- [19] Laszlo J.A.: Effects of gastrointestinal conditions on the mineral-binding properties of dietary fibers. *Adv. Exp. Med. Biol.* 1989, **249**, 133-145.
- [20] McConnel A.A., Eastwood M.A., Mitchell W.D.: Physical characteristics of vegetable foodstuffs that could influence bowel function. *J. Sci. Food. Agric.* 1974, **25**, 1457-1463.
- [21] McQueen R.E., Nicholson J.W.G.: Modification of the neutral-detergent fiber procedure for cereals and vegetables by using amylase. *J. AOAC* 1979, **62**, 3, 676-680.
- [22] Nawirska A., Oszmiański J.: Wiązanie jonów metali przez wybrane frakcje substancji zawartych w wyłokach z owoców. *Żywność. Nauka. Technol. Jakość* 2001, **4** (29), 66-77.
- [23] Nawirska A.: Kinetyka wiązania jonów metali ciężkich przez wyłoki z aronii, gruszek, jabłek i róży. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technol. Żyw.* 2001, **XIV**, **407**, 44-54.

- [24] Nawirska A., Kwaśniewską M.: Frakcje błonnika w wyciekach z owoców. *Acta Sci., Pol., Technol. Aliment.* 2004, **3 (1)**, 13-20.
- [25] Nawirska A., Kwaśniewską M.: Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing. *Food Chem.* 2005, **91**, 221-225.
- [26] Nelson A.L.: Properties of high – fiber ingredients. *Cereal Foods World* 2001, **46, 3**, 92-100.
- [27] Schneeman B. O.: Dietary fiber: physical and chemical properties, method of analysis, and physiological effects, *Food Technol.* 1986, **2**, 104-110.
- [28] Thebaudin J.Y.: Lefebvre A.C., Harrington M., Bourgeois C.M.: Dietary fibres: Nutritional and technological interest. *Trends Food Sci. Technol.* 1997, **8 (2)**, 41-48.
- [29] van Soest P. J.: Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. *J. AOAC* 1963, **13, 5**, 825-835.

BINDING CADMIUM AND LEAD USING NATURAL POLYSACCHARIDE FIBRES FROM SOME FRUIT AND VEGETABLE WASTES

S u m m a r y

The use of polysaccharide fibre from fruit and vegetable wastes for heavy metal sorption can improve the health promoting qualities of food and human nutrition.

The objective of the study was to verify the possibility of binding heavy metals: cadmium and lead by utilizing the chokeberry and tomato fibre wastes.

It was proved that the wastes selected for research (chokeberry pomace and tomato pulp) could be regarded as a rich source of dietary fibre (they contained over 50 % of total dietary fibre comprehended as NDF + pectins). The chokeberry dietary fibre preparations are characterized by a diverse lead sorption capacity (SPb) in a highly acidic milieu (ca. 30 % at pH = 2.0) and in a slightly acidic milieu of ca. 80 %, as well as of a relatively low cadmium sorption level of SCd -2 ÷ 3 %). Irrespective of the process conditions, the dietary fibre derived from the tomato pulp is a good sorbing agent of Pb and Cd (SPb: 67 ÷ 68 % and SCd: 57 ÷ 59 %).

Key words: dietary fibre, fruit and vegetable wastes, chokeberry pomace, tomato pulp, sorption of cadmium, sorption of lead ☒