

Određivanje sadržaja metala u mešavinama biljnih čajeva sa tržišta u Beogradu primenom induktivno spregnute plazme sa masenom spektrometrijom

Ražić Slavica¹, Kuntić Vesna^{2*}

¹Katedra za analitičku hemiju, ²Katedra za fizičku hemiju i instrumentalne metode
Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Vojvode Stepe 450,
11221 Beograd

Kratak sadržaj

U ovom radu određen je sadržaj metala u pet izabranih mešavina biljnih čajeva. Devet elemenata: Fe, Cu, Mn, Zn, As, Cd, Sn, Hg i Pb su analizirani metodom induktivno spregnute plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS). Uzorci su pripremani mikrotalasnom digestijom, sadržaj metala određen je primenom eksterne kalibracije, a tačnost metode proverena je pomoću standardnog referentnog materijala (SRM 2977, NIST) i internog standarda. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti sa sertifikovanim vrednostima. U zavisnosti od ispitivane mešavine, koncentracije analiziranih elemenata su različite i nalaze se u očekivanim intervalima. Koncentracije svih teških metala su ispod dozvoljene granice.

Ključne reči: mešavine biljnih čajeva, sadržaj metala, ICP-MS

* Autor za korespondenciju: e- mail: vesna.kuntic@pharmacy.bg.ac.rs

Uvod

Biljni čajevi (BČ) su među najpopularnijim bezalkoholnim pićima koje konzumira veliki deo svetske populacije. Jedan od parametara koji se određuje u BČ je i sadržaj metala, koji u mnogome zavisi, osim od vrste biljke, i od geografskih, geoloških i klimatskih uslova gde je biljka rasla. Pored brojnih esencijalnih metala, kao što su Fe, Cu, Mn i Zn... u BČ se nalaze i neki toksični elementi (As, Cd, Hg, Pb...). Do kontaminacije BČ može doći tokom gajenja biljnih vrsta (veštačka đubriva, blizina velikih saobraćajnica i sl.), kao i u procesu proizvodnje, skladištenja i/ili pakovanja. Imajući u vidu nutritivni značaj čajeva, smanjeni ili povećani unos nekih od esencijalnih elemenata, kao i prisustvo teških metala, oni mogu negativno uticati na zdravlje ljudi (1). Stoga je od izuzetne važnosti kontrolisati sadržaj elemenata u BČ.

Postoji veliki broj publikovanih radova u kojima se određuje sadržaj metala u čajevima različitog porekla korišćenjem raznovrsnih analitičkih metoda, ali se ICP-MS¹ smatra metodom izbora za ove elementne analize (2-12). ICP-MS ima najširi linearni opseg (devet redova veličine), najveću osetljivost i najniži limit detekcije za metale, kao i mogućnost multielementarne analize. U ovom radu, koji predstavlja nastavak naših ispitivanja biljnih materijala pomoću ICP-MS (8-12), ovom metodom je određen sadržaj devet elemenata u pet različitih mešavina BČ, odabranih metodom slučajnog uzorka (u odnosu na dobavljača i delovanje). Kako mešavine BČ konzumira veliki deo populacije u Beogradu i Srbiji, najčešće u medicinske svrhe, određivanje sadržaja metala je veoma važno u cilju kontrole kvaliteta ovih namirnica.

Ekperimentalni deo

Materijali

Pet nasumično izabranih primeraka mešavina BČ (označenih od M1 do M5) su nabavljene u prodavnicama zdrave hrane kao pakovanja od 100 ili 200 g. Uzorci su usitnjeni i homogenizovani u ahatnom avanu pre daljeg tretmana. Sastav i kratak opis delovanja mešavina dat je u Tabeli I.

¹ ICP-MS – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

Tabela I Analizirane mešavine biljnih čajeva
Table I Analysed herbal tea mixtures

N ^o	Oznaka mešavine	Sastojci mešavine	Delovanje mešavine
1.	M1	<i>Hibisci flos, Rosae caninae pseudofructus, Sambuci fructus, Mali fructus</i>	Sadrži velike količine vitamina C, koristi se kod prehlade i gripa
2.	M2	<i>Chamomillae flos, Menthae piperitae folium, Valerianae rhizome, Melissa folium</i>	Sedativ i anksiolitik
3.	M3	<i>Hibisci flos, Sambuci fructus, Rosae caninae pseudofructus, Cinnamomi cortex, Mali fructus</i>	Sadrži velike količine vitamina C, koristi se kod prehlade i gripa i kao ekspektorans
4.	M4	<i>Lini semen, Chamomillae flos, Foeniculi fructus, Menthae piperitae folium, Angelicae radix, Carvi fructus, Petroselini folium</i>	Karminativ, purgativ, protiv gastritisa, nadimanja i enteritisa
5.	M5	<i>Liquiritiae radix, Althaeae radix, Malvae flos, Thymi folium, Tiliae flos</i>	Ekspektorans, protiv bronhitisa i upala

Instrumenti

Korišćen je ICP-MS instrument (Model Elan 9000, Perkin Elmer, Massachusetts, USA), opremljen sa DRC-e (Dynamic Reaction Cell technology) radi eliminacije interferencije sa drugim elementima. Raspršivač: Babington; komora za raspršivanje: Quartz Scott-type termostatirana na $2 \pm 0,1$ °C; „torch”: Quartz, unutrašnjeg prečnika 2,5 mm. Uzorci su pripremani mikrotalasnom digestijom u peći Multiwave 3000 (Anton Paar, Graz, Austria).

Reagensi i rastvori

Svi reagensi su proizvod Merck-a, Darmstadt, Germany. Kao interni standard (IS), korišćen je $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ rastvoren u 0,5 M HNO_3 u koncentraciji od 10 mg/L. Osnovni standardni rastvori ($c = 1002 \pm 2$ mg/L) svih elemenata pripremani su rastvaranjem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, H_3AsO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ u 0,5 M HNO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ u 2 M HNO_3 i SnCl_4 u 2 M HCl . Kalibracione krive su dobijene razblaživanjem osnovnih standardnih rastvora sa 2% HNO_3 da bi se dobile koncentracije: 3000, 2000, 1500, 1000, 500, 250, 100, 50 i 10 $\mu\text{g/L}$. IS je dodat u svaki rastvor u finalnoj koncentraciji

od 10 µg/L. Za proveru tačnosti metode korišćen je standardni referentni materijal SRM 2977, NIST, Mussel Tissue (Organic Contaminants and Trace Elements). Uzorci su pripremani mikrotalasnom digestijom prema ranije opisanoj proceduri (8-12). Korišćena je dejonizovana voda (Milli-Q, Bedford, MA, USA) provodljivosti 0,02 µS/cm.

Rezultati i diskusija

Provera tačnosti metode izvršena je analizom standardnog referentnog materijala, a dobijeni rezultati („recovery” u opsegu 96,7 – 98,9%) su bili u saglasnosti sa sertifikovanim vrednostima, potvrđujući visoku tačnost određivanja (Tabela II).

Tabela II Procena tačnosti metode primenom standardnog referentnog materijala
Table II Assessment of the accuracy of the method by using Standard Reference Material

Element	Nađeno [mg/kg]	Potvrđena vrednost [mg/kg]	Procenat prinosa [%]
Fe	267	274 ± 18	97,4
Cu	9,21	9,42±0,52	97,8
Mn	23,67	23,93 ± 0,29	98,9
Zn	131	135 ± 5	96,7
As	8,64	8,83 ± 0,91	97,9
Cd	0,176	0,179 ± 0,003	98,4
Sn	1,45	1,47 ± 0,27	98,3
Hg	0,098	0,101 ± 0,004	97,2
Pb	2,23	2,27 ± 0,13	98,2

Određen je sadržaj ispitivanih elemenata u mešavinama BČ (Tabela III). Sve mešavine sadrže značajne koncentracije esencijalnih elemenata (Fe, Cu, Mn i Zn), koje se razlikuju u zavisnosti od mešavine. Najveća je koncentracija Mn (prosečna vrednost je 255,9 mg/kg), a najmanja Cu (7,16 mg/kg). Sadržaj gvožđa je veoma različit: od 87,1 mg/kg (M1) do 336,0 mg/kg (M2), sa prosečnom vrednošću od 210,3 mg/kg. Ove vrednosti su u korelaciji sa vrednostima nađenim u drugim BČ (3, 7). Najmanji sadržaj gvožđa je u mešavini M3, koji sadrži najviše biljnih droga bogatih vitaminom C. Cink i bakar su, kao esencijalni elementi, sastavni deo mnogih enzima koji štite ćeliju od oksidativnog stresa. Prosečna vrednost sadržaja Zn (19,3 mg/kg) je skoro tri

puta veća od prosečne vrednosti sadržaja Cu (7,16 mg/kg), što je nađeno i analizom drugih BČ (4, 6).

Tabela III Sadržaj elemenata u mešavinama biljnih čajeva izražen u mg/kg suve materije

Table III Element content in herbal tea mixtures (mg/kg) expressed on dry basis

N ^o	Uzorak	Fe	Cu	Mn	Zn	As	Cd	Sn	Hg	Pb
1	M1	172,8	4,94	298,5	16,3	0,056	0,046	8,75	0,002	0,304
2	M2	336,0	9,77	645,0	20,2	0,153	0,042	6,77	0,009	0,478
3	M3	87,1	3,49	179,5	22,3	0,035	0,046	1,47	0,003	0,535
4	M4	246,7	7,69	43,8	20,1	0,073	0,099	ND	ND	0,200
5	M5	208,9	9,90	112,5	17,6	0,101	0,018	3,73	0,018	0,294
	x _{sr}	210,3	7,16	255,9	19,3	0,084	0,050	5,18	0,008	0,362
	SD	91,8	2,87	237	2,3	0,046	0,030	3,22	0,007	0,139

ND-nije detektovano

Sadržaj Mn varira od 43,8 mg/kg (M4) do 645,0 mg/kg (M2). Ovako velike varijacije sadržaja Mn u različitim BČ su takođe opisane u literaturi (3-7). Visoka koncentracija Mn često je rezultat rasta biljke na zemljištu koje je tretirano raznim pesticidima koji sadrže Mn. Sadržaji toksičnih elemenata (As, Cd i Pb) su ispod maksimalnog dozvoljenog limita (prema pravilima Svetske zdravstvene organizacije, maksimalne dozvoljene vrednosti u biljnom materijalu su 1,0, 0,3 i 10,0 mg/kg za As, Cd, odnosno Pb) (13). Sadržaj žive je zanemarljiv, dok kod čajne mešavine M4 nije ni detektovan.

Kalaj se uobičajeno ne određuje u biljnom materijalu. Prema oskudnim podacima iz literature (3), sadržaj Sn koji je određen u BČ od nane i koprive bio je ispod detekcionog limita. U našim uzorcima, Sn nije detektovan samo u mešavini M4, dok je prosečni sadržaj u ostalim mešavinama iznosio 5,18 mg/kg. Veći sadržaj Sn može biti posledica neadekvatnog skladištenja BČ u metalnoj ambalaži i/ili limenim kontejnerima (1).

Zaključak

Iako ne postoje standardi o sadržaju esencijalnih elemenata u biljnom materijalu, u pet slučajno izabranih i ispitanih mešavina BČ sadržaj esencijalnih elemenata bio je u očekivanom opsegu, u skladu sa drugim literaturnim

podacima. Sadržaj toksičnih elemenata bio je ispod maksimalne dozvoljene granice. Kako poreklo biljnih droga u mešavinama nije poznato, nije bilo moguće napraviti korelaciju između sadržaja metala i uslova rasta biljke. Pošto su mešavine BČ dosta zastupljene na tržištu Beograda, gde se, osim za uživanje, široko koriste i u medicinske svrhe, potrebna je njihova rigorozna i kontinuirana kontrola, naročito na teške metale. Kako se u nedostatku nacionalne regulative koristi samo strana, treba istaći potrebu za donošenjem sopstvenih propisa o sadržaju toksičnih metala u čajevima i biljnim sirovinama.

Zahvalnica

Zahvaljujemo na finansijskoj podršci Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije, projekti No 143012 i No 142039. Autori posebno zahvaljuju Biljani Marosanović i SP LABORATORIJI A.D. C.E.O. instrumentalne analize u Bečeju, gde su merenja izvršena.

Literatura

1. Mills CF. The detection of trace element deficiency and excess in man and farm animals. Proc Nutr Soc 1974; 33: 267-274.
2. Krachler M, Mohl C, Emons H, Shotyk W. Analytical procedures for the determination of selected trace elements in peat and plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochim Acta part B 2002; 57: 1277-1289.
3. Lozak A, Soytyk K, Ostapczuk P, Fijayek Z. Determination of selected trace elements in herbs and their infusions. Sci Total Environ 2002; 289: 33- 40.
4. Fernandez-Caceres PL, Martin MJ, Pablos F, Gonzalez AG. Differentiation of Tea (*Camellia sinensis*) Varieties and Their Geographical Origin According to their Metal Content. J Agric Food Chem 2001; 49: 4775-4779.
5. Nookabkaew S, Rangkadilok N, Satayavivad J. Determination of Trace Elements in Herbal Tea Products and Their Infusions Consumed in Thailand. Agric Food Chem 2006; 54: 6939-6944.
6. Fernandez PL, Pablos F, Martin MJ, Gonzalez AG. Multi-element analysis of tea beverages by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Food Chem 2002; 76: 483-489.

7. Basgel S, Erdemoglu SB. Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusion consumed in Turkey. *Sci Total Environ* 2006; 359: 82– 89.
8. Ražić S, Onjia A, Potkonjak B. Trace elements analysis of *Echinacea purpurea* – herbal medicinal. *J Pharm Biomed Anal* 2003; 33: 845-850.
9. Ražić S, Onjia A, Đogo S, Slavković L, Popović A. Determination of metal content in some herbal drugs—Empirical and chemometric approach. *Talanta* 2005; 67: 233–239.
10. Ražić S, Đogo S, Slavković L, Popović A. Inorganic analysis of herbal drugs. Part I. Metal Determination in herbal drugs originating from medicinal plants of the family *Lamiaceae*. *J Serb Chem Soc* 2005, 70: 1347- 1355.
11. Ražić SS, Đogo SM, Slavković LJ. Multivariate characterization of herbal drugs and rhizosphere soil samples according to their metallic content. *Microchem J* 2006; 84: 93–101.
12. Ražić S, Đogo S, Slavković L, Inorganic analysis of herbal drugs. Part II. Plant and soil analysis – diverse bioavailability and uptake of essential and toxic elements. *J Serb Chem Soc* 2006; 71: 1095–1105.
13. WHO, Monographs on Selected Medicinal Plants, Vol. 1, World Health Organization, Geneva, 1999.

Determination of metal contents in herbal tea mixtures consumed in Belgrade using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Ražić Slavica¹, Kuntić Vesna^{2*}

¹Department of Analytical Chemistry, ² Department of Physical Chemistry and Instrumental Methods, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Vojvode Stepe 450, Serbia

Summary

The metal contents of Fe, Cu, Mn, Zn, As, Cd, Sn, Hg and Pb in the five herbal tea mixtures containing a variety of different plants were determined. Microwave-assisted acid digestion was used for all of the samples, and the element contents were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). A matched calibration curve method was used for the quantification of the analytes. For accuracy assay, SRM 2977, NIST, Mussel Tissue (Organic Contaminants and Trace Elements) was used. The obtained results agreed with the certified values. The concentration of all elements varied among examined herbal tea mixtures and are in the expected intervals. The contents of all investigated toxic elements were below the maximum permissible levels.

Keywords: herbal tea mixtures, metal contents, ICP-MS
