

## Štúdium väzieb ťažkých kovov v požívatínach

### I. Väzby olova a kadmia na lepkové bielkoviny pšeničnej múky

ANNA PRUGAROVÁ – MILAN KOVÁČ

**Súhrn.** Zistovalo sa, aké množstvo z celkového obsahu olova a kadmia zo štyroch analyzovaných druhov pšeničnej múky sa viaže na bielkovinovú frakciu múky – lepok, obsahujúci hlavný podiel pšeničných bielkovín.

Z výsledkov vyplýva, že v prípade kadmia sa viaže na pšeničné lepkové bielkoviny gliadín a glutenín, 91,5 až 97 % z celkového obsahu Cd, čo potvrdzuje predpoklad, že v pšeničnom zrne sa vyskytujú určité formy väzieb kadmia s lepkovými bielkovinami.

Okrem sledovania a kontroly výskytu ťažkých kovov v požívatínach vystupuje čoraz viac do popredia otázka foriem väzieb týchto kovov. Po mineralizácii vzorky požívatiny sú už všetky sledované kovy prítomné vo forme oxidov (po mineralizácii suchou cestou), resp. anorganických solí (po mineralizácii zmesou kyselín), ale nie je nám známe, v akej forme sa tieto kovy nachádzali v konzumovateľnej forme požívatiny. Celkový obsah ťažkých kovov ešte nedáva spoľahlivú výpoveď o ich toxicite, dôležité sú formy ich zlúčenín v požívatínach.

Problematika foriem väzieb ťažkých kovov nie je ešte dokonale objasnená, aj keď existujú viaceré pracoviská, ktoré sa touto problematikou zaoberajú vždy v určitých typoch požívatín.

V prípade *mlieka* sa zistilo, že Pb, Cd a Zn prechádzajú pri odstredovaní do odstredeného mlieka, a nie do tukovej časti (smotany). Na základe toho sa predpokladá väzba týchto kovov na bielkoviny. Z údajov literatúry [1] vyplýva, že pri laboratórnom odstredovaní mlieka umelo kontaminovaného prídavkom olova, kadmia a zinku sa kumulovali sledované tri kovy v množstve 92 až 95 % v odstredenom mlieku, kým v smotane ostalo iba ca 5 až 8 %. Keď sa toto umelo kontaminované mlieko použilo na výrobu syrov, zistilo sa preukazné kumulovanie týchto kovov v syre:

---

Ing. Anna Prugarová, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

- Cd – priemerná kumulácia v syre 81,4 % z celkového obsahu Cd,
- Pb – priemerná kumulácia v syre 93,3 % z celkového obsahu Pb,
- Zn – priemerná kumulácia v syre 86,28 % z celkového obsahu Zn.

V prípade *živočíšnych organizmov* je známe, že kadmium sa viaže predovšetkým v pečeni, obličkách a pankrease na špecifickú bielkovinu tioneín, ktorá obsahuje značné množstvo cysteínu (až 30 % z obsahu aminokyselín), čo vysvetľuje vysoký obsah síry, podľa ktorej bola pomenovaná. Táto bielkovina má vysokú afinitu ku kadmiumu a tvorí s ním špecifický metalotioneín. V literatúre sa uvádza, že tvorba metalotioneínu indukovaná kadmiumom je vlastne určitou formou detoxikácie kadmia v živočíšnom organizme jeho väzbou na špecifickú bielkovinu. Podobnú vlastnosť okrem Cd má aj Zn, ale kadmium sa na tioneín viaže 3000-krát pevnejšie ako zinok [2]. Je dokázané, že kadmium viazané na bielkovinu tioneín vo forme metalotioneínu je takto fakticky zneškodnené, pretože nemôže negatívne pôsobiť na intracelulárne organely a nemôže sa ani zapájať do biochemických procesov. Toxicita kadmia je tak v podstate daná množstvom Cd neviazaného vo forme metalotioneínu [3].

V zahraničnej literatúre sa uvádza, že nielen živočíšny organizmus vie detoxifikovať kadmium vznikom metalotioneínu, ale aj v *rastlinách*, napr. v sojových bôboch, keli a iných vznikajú komplexné zlúčeniny kadmia charakterizované ako gamaglutamyl-cysteyl-glycín-oligopeptidy a sú opisované pod názvom fytochelatíny [4].

Zo špeciálneho druhu šampiňónov (*Agaricus macrosporus*) bola izolovaná bielkovina, ktorá viaže kadmium a v molekule obsahuje fosfáty a cukry. Väzbou na túto špeciálnu bielkovinu môže dosahovať koncentrácia kadmia v hubách až niekoľko mg. kg<sup>-1</sup> bez toho, aby sa prejavil jeho toxický účinok [5].

V SRN sa v Ústave pre spracúvanie obilnín a zemiakov v Detmolde zaoberajú výskumom foriem väzieb ťažkých kovov v obilí a cereálnych produktoch. Na základe dlhoročných pokusov už dávnejšie zistili, že raž obsahuje v priemere 3 až 4-krát menej Cd ako pšenica. Jednotlivé cereálie sa od seba značne líšia obsahom ťažkých kovov – napr. ovos oproti iným obilninám obsahuje toľko niklu, že je pre túto svoju vlastnosť známy ako „zberateľ niklu“. V detmoldskom ústave študujú extrahovateľnosť zlúčenín obsahujúcich ťažké kovy z pšenice, raže, z pšeničnej a ražnej múky vodnými neutrálnymi tlmivými roztokmi [4].

Z uvedených údajov vyplýva, že kadmium má schopnosť viazať sa v požívatínach na určité typy bielkovín.

## Experimentálna časť

V súlade s problematikou štúdia foriem väzieb ťažkých kovov v požívatinách sme sa zamerali na štúdium distribúcie Pb a Cd v pšeničných múkach. Chceli sme zistiť, aké množstvo z celkového obsahu olova a kadmia sa viaže na pšeničné bielkoviny, ktoré sa nachádzajú v lepku.

Pšeničný lepek sa skladá takmer výhradne z tzv. lepkových nerozpustných bielkovín gliadínu a glutenínu, ktoré tvoria hlavný podiel pšeničných bielkovín. Bielkovina glutenín je rozpustná v zriedených kyselinách a v zásadách. Gliadín je rozpustný v 70 až 80 % etanole, má relatívnu molekulovú hmotnosť 27 500, izoelektrický bod pri pH 4,0. Pre aminokyselinové zloženie gliadínu pšenice je charakteristické, že neobsahuje glycín, ale obsahuje napr. 45,7 hmot. % kyseliny glutámovej, 13,55 % prolínu, 11,90 leucínu, 6,44 % fenylalanínu, 4,90 % serínu a 2,58 % cysteínu [6].

*Použitie vzorky.* Analyzovali sme 4 druhy pšeničnej múky, ktorá je technologicky najdôležitejšou pekárenskou surovinou. Jednotlivé druhy pšeničných múk sa líšia percentom vymletia. Jeho vzrastom sa zároveň mení aj zloženie múk – množstvo bielkovín, tukov, minerálie a vlákniiny stúpa, množstvo sacharidov, naopak, klesá. Z údajov literatúry [7] vyplýva takáto závislosť obsahu bielkovín pšeničnej múky od percenta vymletia:

| Percento vymletia pšeničnej múky | Obsah bielkovín (% v sušine) |
|----------------------------------|------------------------------|
| 40                               | 10,10                        |
| 73                               | 11,23                        |
| 80                               | 12,10                        |
| 94                               | 12,90                        |

Ako vzorky sme použili tieto druhy pšeničných múk:

1. Pšeničná múka hladká „Špeciál“, 00 Extra, ON 56 6336.
2. Pšeničná múka hladká T 650, ON 56 0630.
3. Pšeničná múka polohrubá výberová, ON 56 0629.
4. Pšeničná múka hrubá „Zlatý klas“, T 450, ON 56 0625.

*Príprava lepku z analyzovaných múk.* K 100 g pšeničnej múky sa pridá 50 ml redestilovanej vody, uhnetie sa cesto až do gumovitej konzistencie a nechá sa 30 min odležať. Potom sa cesto opatrne vypiera ručne v tekúcej vode hnetením, pričom sa z neho vymýva škrob. Vypieranie je skončené, keď z vypieraného cesta prestane odtekať bielo sfarbená tekutina a ostane homogénny, žltosivo sfarbený zvyšok kaučukovitej konzistencie, ktorého hlavné zložky sú charakteristické lepkové bielkoviny gliadín a glutenín (80 %). Potom sa lepek suší 24 hodín pri 130 °C, váži a homogenizuje sa na prášok. Takto pripravená

T a b u ľ k a 1. Distribúcia Pb a Cd z pšeničnej múky do lepku  
 T a b l e 1. Distribution of Pb and Cd from wheat flour to gluten

| Druh<br>pšeničnej<br>múky <sup>1</sup>                                       | Sušina<br>múky <sup>2</sup><br>[g/100 g] | Obsah popola <sup>3</sup><br>[g/100 g]<br>( $\bar{x}$ ) |                      | Obsah<br>suchého<br>lepku<br>v 100 g<br>múky <sup>6</sup><br>[g]<br>( $\bar{x}$ ) | Obsah Pb <sup>7</sup><br>[mg.kg <sup>-1</sup> ] |   | Obsah Cd <sup>9</sup><br>[mg.kg <sup>-1</sup> ] |   | Prechod Pb z<br>múky do<br>bielkovinovej<br>frakcie,<br>– do<br>lepku <sup>10</sup><br>[%] | Prechod Cd z<br>múky do<br>bielkovinovej<br>frakcie,<br>– do<br>lepku <sup>11</sup><br>[%] |
|--|--|---|----------------------|---|---|---|---|---|--|--|
|  |  | v múke <sup>4</sup>                                     | v lepku <sup>5</sup> |   | v múke <sup>4</sup><br>( $\bar{x}$ )            | v suchom<br>lepku <sup>8</sup><br>( $\bar{x}$ ) | v múke <sup>4</sup><br>( $\bar{x}$ )            | v suchom<br>lepku <sup>8</sup><br>( $\bar{x}$ ) |  |  |
| Pšeničná múka<br>hladká<br>„Speciál“<br>OO Extra <sup>12</sup><br>ON 56 6336 | 87,8                                     | 0,40  | 0,69                 | 9,9   | 0,058   | 0,190   | 0,0076  | 0,071   | 32,76  | 91,50  |
| Pšeničná<br>múka hladká<br>T-650 <sup>13</sup><br>ON 56 0630                 | 89,6                                     | 0,57  | 1,07                 | 15,4  | 0,080   | 0,285   | 0,0095  | 0,060   | 55,75  | 92,78  |

vzorka sa mineralizuje suchou cestou v kremenných kelímkoch pri teplote 450 °C podľa normy ST SEV 4677-84 a získaný biely popol sa rozpúšťa v definovanom množstve základného elektrolytu  $c(\text{HNO}_3) = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . V tomto roztoku sa stanovoval obsah Pb a Cd metódou diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde s použitím čas. polarografického analyzátoru PA 3 [8].

## Výsledky a diskusia

Dosiahnuté výsledky distribúcie olova a kadmia zo 4 druhov pšeničných múk do lepku (t. j. do bielkovinovej frakcie múky) sú zhrnuté v tab. 1. Hodnoty  $\bar{x}$  sú aritmetickým priemerom troch paralelných stanovení.

Z výsledkov je zrejmé, že v analyzovaných pšeničných múkach sa nachádza Pb v rozsahu koncentrácií 0,053 až 0,080 mg · kg<sup>-1</sup> a Cd v nižšej koncentrácii (od 0,0072 až po 0,013 mg · kg<sup>-1</sup>).

Cieľom pokusov však bolo zistiť, aká časť z týchto kovov sa viaže na bielkovinovú frakciu múky (lepok), obsahujúci hlavný podiel pšeničných bielkovín. Z výsledkov v tab. 1 vidieť, že kým z celkového obsahu olova sa na bielkoviny gliadín a glutenín viaže 33–56 %, z celkového obsahu kadmia sa viaže na uvedené pšeničné bielkoviny v 3 prípadoch 91,5–97 %. Zistené údaje potvrdzujú predpoklad, že podobne ako v pečeni, obličkách, pankrease a v niektorých rastlinách [2, 4, 5], aj v pšeničnom zrne sa vyskytujú určité formy väzieb kadmia s bielkovinami, a to konkrétne s nerozpustnými lepkovými bielkovinami gliadínom a glutenínom.

## Literatúra

1. PAPAJOVÁ, H. – HERMANOVÁ, V., Bull. potrav. Výsk. 28 (8), 1989 (v tlači).
  2. CIBULKA, J. a kol.: Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře. Praha, SZN 1986.
  3. FRIBERG, L. – PISCATOR, M. – MORDBER, G. F. – KJELLSTRÖM, T.: Cadmium in the Environment. 2. vyd. Cleveland, CRC Press 1974.
  4. BRÜGGEMANN, J. – OCKER, H. D., Getreide, Mehl und Brot, 42, 1988, č. 4, s. 108.
  5. Bild der Wissenschaft, 11/87, Stuttgart.
  6. ŠKÁRKA, B. – FERENČÍK, M. – HORÁKOVÁ, K.: Biochémiá. 2. vyd. Bratislava, Alfa 1973.
  7. HAMPL, J. a kol.: Jakost pekárenských a cukrárenských výrobků. Praha, SNTL 1981.
  8. KOCOUREK, V. a kol.: Metody stanovení cizorodých látek v potravinách. Laboratorní příručka. I. díl. Praha, STIPP 1989, 109 s.
- Do redakcie došlo 31. 8. 1989

**Изучение связей тяжелых металлов в пищевых продуктах**  
**I. Связи свинца и кадмия с белками клейковины пшеничной муки**

**Резюме**

Авторы определили количество из общего содержания свинца и кадмия из четырех анализируемых сортов пшеничной муки, которое связывает белковую фракцию – клейковину, содержащую основную часть пшеничных белков.

Результаты показывают, что в случае кадмия связывает белки клейковины глиадин и глутенин 91,5–97,0 % из общего содержания и это доказывает, что в пшеничном зерне находятся определенные формы связей кадмия с белками клейковины.

**Investigation of the heavy metals bonds in foods**  
**I. Lead and cadmium bonds to gluten proteins of wheat flour**

**Summary**

The portion of the total lead and cadmium content bound to the protein fraction of flour (the gluten, containing the main part of the wheat proteins) was investigated in four different wheat flour types.

The results show that 91,5 to 97 % of the total Cd content bind to the wheat proteins gliadine and glutenine. This is in compliance with the assumption that some forms of bonds of cadmium with the gluten proteins exist in wheat grain.