



Uniwersytet Medyczny w Białymstoku

DZIEDZINA: nauki medyczne i nauki o zdrowiu

DYSCYPLINA: nauki o zdrowiu

Wybrane aspekty zdrowotne oraz toksykologiczne produktów bezglutenowych

Joanna Bielecka

Promotor: dr hab. Renata Markiewicz-Żukowska

Zakład Bromatologii UMB

Kierownik Jednostki: dr hab. Katarzyna Socha

Rozprawa doktorska zrealizowana w ramach kształcenia
w Szkole Doktorskiej UMB

Białystok, 2023

Spis treści

1.	Wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej	3
2.	Wprowadzenie	4
3.	Cel pracy z uzasadnieniem podjętej tematyki badawczej	11
4.	Realizacja celów naukowych, materiał i metody badawcze, wyniki badań	13
5.	Wnioski	22
6.	Piśmiennictwo	23
7.	Streszczenie w języku polskim	28
	Streszczenie w języku angielskim	29
8.	Content of Toxic Elements in 12 Groups of Rice Products Available on Polish Market: Human Health Risk Assessment	30
9.	Identifying the Food Sources of Selected Minerals for the Adult European Population among Rice and Rice Products	54
10.	Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to the toxic elements among Polish residents	68
11.	Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej	82
12.	Oświadczenia współautorów rozprawy doktorskiej	83
13.	Dorobek naukowy	97
	Wykaz publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej	97
	Wykaz innych publikacji naukowych	98
	Komunikaty zjazdowe z konferencji zagranicznych	100
	Polskie komunikaty zjazdowe	100
	Zakończone granty krajowe	104
	Wykaz innych aktywności naukowych	105

1. Wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej

Łączna wartość Impact Factor dla cyklu publikacji: 16,617

Łączna ilość punktów MNiSW dla cyklu publikacji: 340

Lista publikacji stanowiących rozprawę doktorską:

Publikacja nr 1 (P.1)- Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępka K., Soroczyńska J., Socha K. Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment.

Foods 2020: 9, 12. doi:10.3390/foods9121906

IF: 4,350; **MNiSW:**100 pkt.

Publikacja nr 2 (P.2)- Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Mielech A., Soroczyńska J., Socha K. Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products.

Foods 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251

IF: 5,561; **MNiSW:**100 pkt.

Publikacja nr 3 (P.3)- Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Nowakowski P., Soroczyńska J., Socha K. Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents.

Nutrients 2022: 14, 11. doi: 10.3390/nu14112342

IF: 6,706; **MNiSW:**140 pkt.

2. Wprowadzenie

Prawidłowe odżywianie i odpowiedni poziom aktywności fizycznej są kluczowymi czynnikami w utrzymaniu optymalnego stanu zdrowia człowieka. Zgodnie z definicją Światowej Organizacji Zdrowia (World Health Organization- WHO) dieta jest optymalna dla zdrowia, gdy pozwala zapewnić odpowiednią podaż oraz proporcję składników odżywczych i zapobiega występowaniu różnego rodzaju niedożywienia, a także zmniejsza ryzyko wystąpienia cywilizacyjnych chorób niezakaźnych. Zbilansowana dieta powinna dostarczać optymalną ilość energii, limitować ilość nasyconych kwasów tłuszczowych i kwasów tłuszczowych trans, soli oraz cukru. Ponadto, istotnym elementem jest również odpowiednia podaż warzyw, owoców, roślin strączkowych, a także pełnoziarnistych produktów zbożowych, szczególnie nieprzetworzonych [WHO, 2020]. Do naturalnych bądź też minimalnie przetworzonych zalicza się produkty pozyskane od zwierząt (mięso, podroby, jaja lub mleko), z roślin (nasiona, owoce, liście, łodygi, bulwy i korzenie) i grzyby. Żywność taka zachowuje podobne wartości odżywcze jak surowiec wyjściowy, ponieważ jest poddawana jedynie zabiegom mającym na celu przedłużenie jej przydatności do spożycia [Monteiro i wsp., 2019]. Nieprzetworzona lub minimalnie przetworzona żywność jest bardzo dobrym źródłem niezbędnych składników odżywczych i substancji bioaktywnych. Stwierdzono, że w przeciwieństwie do produktów przetworzonych, ma niski wpływ na poposiłkową odpowiedź glikemiczną i większy potencjał sytościowy [Fardet, 2016]. Laskowski i wsp. odnotowali, że wśród polskiej populacji produkty zbożowe dostarczają ponad 30% dziennego zapotrzebowania energetycznego i stanowią istotne źródło węglowodanów, białka, błonnika, a także tiaminy, folianów, fosforu, cynku, żelaza, miedzi i manganu [Laskowski i wsp., 2019]. Z kolei Winiarska-Mieczan i wsp. stwierdzili, że produkty zbożowe mogą dostarczać znaczących ilości potasu i magnezu [Winiarska-Mieczan i wsp., 2020]. Metaanalizy prospektywnych badań kohortowych wykazały, że zwiększone spożycie produktów pełnoziarnistych wiąże się ze zmniejszonym ryzykiem wystąpienia choroby wieńcowej, udaru mózgu, chorób układu krążenia i nowotworów, a także ze zmniejszonym ryzykiem śmiertelności z powodu chorób układu krążenia, nowotworów, chorób układu oddechowego, cukrzycy i chorób zakaźnych [Benisi-Kohansal i wsp., 2016; Aune i wsp., 2016; Zong i wsp., 2016].

Warto podkreślić, że dobór składników diety, zwłaszcza produktów zbożowych, jest szczególnie ważny wśród pacjentów ze schorzeniami gluteno-zależnymi. Obecnie istnieje wiele schorzeń zależnych od glutenu, które klasyfikuje się do trzech głównych grup, w zależności od patogenezы: choroby o podłożu autoimmunologicznym, immunologicznym oraz o niewyjaśnionej etiologii. Do pierwszej kategorii wyżej wymienionych schorzeń zalicza się celiakię (inaczej chorobę trzewną), chorobę Dühringa (skórną postać celiakii) oraz ataksję gluteno-zależną. Z kolei zaburzenia immunologiczne obejmują alergię na pszenicę, astmę piekarzy i anafilaksję zależną od pszenicy indukowaną wysiłkiem fizycznym [Gajewski 2022]. W ciągu ostatnich 50 lat zauważono znaczący wzrost częstości występowania chorób gluteno-zależnych, w szczególności celiakii. Na podstawie przesiewowych badań serologicznych przeprowadzonych w krajach zachodnich szacuje się, że na celiakię choruje około 1,4% populacji ogólnej, natomiast w Polsce - około 0,8% populacji [Singh i wsp., 2018]. Choroba trzewna jest odnotowywana we wszystkich grupach wiekowych, również u osób starszych, a w przypadku 70% pacjentów rozpoznanie następuje po 20. roku życia. U pacjentów ze zdiagnozowaną celiakią lub jej skórną postacią, jedyną aktualnie dostępną metodą leczenia jest stosowanie restrykcyjnej diety bezglutenowej do końca życia. Gluten to nierozpuszczalny w wodzie kompleks białkowy, składający się z glutenin i gliadyn, występujący m.in. w pszenicy, życie, jęczmieniu, orkisz, kamucie oraz w ich odmianach hybrydowych. Niewielki odsetek pacjentów z chorobą trzewną może być wrażliwy na owies, mimo, że naturalnie nie zawiera on

glutenu [Al-Toma i wsp., 2019]. Dieta pacjentów z celiakią powinna być zgodna z aktualnymi rekomendacjami zdrowego sposobu żywienia, jedyną modyfikacją jest wyłączenie z jadłospisu produktów, które mogą zawierać gluten (zarówno ze źródeł naturalnych jak i produktów przetworzonych). Chociaż w teorii założenie wydaje się być proste, przestrzeganie restrykcyjnej diety bezglutenowej jest trudne ze względu na wpływ, jaki może mieć na jakość życia. Ponadto, surowce bezglutenowe są trudniejsze w zastosowaniu w procesach technologicznych, ponieważ charakteryzują się mniejszą spoistością i elastycznością, co znacząco wpływa na cechy sensoryczne finalnego wyrobu [Cutelu i wsp., 2021]. Czynniki takie jak dostępność żywności bezglutenowej, stosunek jakości do ceny oraz klarowne oznakowanie produktów mają istotne znaczenie w kontekście przestrzegania diety. Możliwość nabycia produktów bezglutenowych zwiększyła się w ciągu ostatnich pięciu lat, jednak zazwyczaj są one znacznie droższe niż produkty spożywcze zawierające gluten. Z drugiej strony, na skutek przetwarzania żywności i stosowania różnych składników, gluten można znaleźć np. w wędlinach, dlatego ważne jest czytanie etykiet, szczególnie przez osoby wrażliwe na obecność glutenu. Stosowanie diety bezglutenowej u pacjentów z chorobą trzewną może znacząco poprawić ich stan odżywienia m.in. poprzez wpływ na polepszenie wchłaniania składników pokarmowych w wyniku odbudowy kosmków jelitowych. Szybkość regeneracji błony śluzowej jelita jest zmienna osobniczo, zależy również od czasu trwania choroby i stopnia uszkodzenia kosmków jelitowych [Simón i wsp., 2017]. Enaud i wsp. zauważyli, że w grupie pacjentów ściśle przestrzegających dedykowanych rekomendacji żywieniowych, znacznie częściej deklarowana była lepsza jakość życia w porównaniu do osób nierealizujących w pełni zaleceń [Enaud i wsp., 2020]. Jednakże badania z ostatnich lat wskazują, że w tej grupie pacjentów jakość diety często jest nieprawidłowa. Stwierdzono niedostateczne spożycie węglowodanów złożonych, w tym błonnika, białka, żelaza, cynku, magnezu, wapnia, folianów, witaminy D oraz witaminy B₁₂, natomiast zbyt wysoką konsumpcję cukrów i tłuszczu, szczególnie nasyconych kwasów tłuszczowych [Cardo i wsp., 2021]. Szaflarska-Popławska i wsp. wśród dzieci chorujących na celiakię zaobserwowali zbyt niską zawartość w diecie składników takich jak wapń, kwas foliowy i żelazo, natomiast zbyt wysoką białka i węglowodanów [Szaflarska-Popławska i wsp., 2022]. Ballester-Fernández i wsp. zauważyli, że diety dorosłych pacjentów z chorobą trzewną z Hiszpanii charakteryzowały się niedostateczną zawartością folianów, witaminy E, witaminy D, jodu, wapnia, cynku oraz magnezu [Ballester-Fernández i wsp., 2021]. Myhrstad i wsp. porównali wartość odżywczą i cenę produktów bezglutenowych (n=423) i standardowych (n=337) dostępnych na norweskim rynku. Grupę badawczą stanowiły produkty pozyskane z 11 grup: chleb, pieczywo chrupkie (krakersy), płatki śniadaniowe, miksy mąk, miksy do pieczenia, mąka, makarony, produkty gotowe do przygotowania dań obiadowych, pizza, ciastka oraz przekąski. Zauważono, że produkty niezawierające glutenu charakteryzowały się niższą zawartością białka i błonnika, z kolei wyższą tłuszczów nasyconych, węglowodanów ogółem i soli. Ponadto, więcej produktów zawierających gluten spełniało kryteria oświadczenia żywieniowego dotyczącego wysokiej zawartości błonnika (>6g/100g). Cena produktów bezglutenowych była wyższa od ich konwencjonalnych odpowiedników od 46% do 443% [Myhrstad i wsp., 2021]. Podobne zależności zostały zaobserwowane w badaniu przeprowadzonym przez Calvaro-Lerma i wsp., w którym analizowano produkty dostępne na rynku hiszpańskim. Po porównaniu wartości odżywczych obu grup autorzy stwierdzili, że produkty bezglutenowe nie mogą być jednoznacznie uznane za równoważne substytuty ich standardowych odpowiedników [Calvaro-Lerma i wsp., 2019]. Z kolei Mármol-Soler z zespołem w swojej pracy podjęli tematykę zmian wartości odżywczej produktów bezglutenowych na przestrzeni lat. Autorzy pierwsze badanie przeprowadzili w 2013, natomiast drugie w 2022 r. Zauważono, że w ciągu 9 lat w produktach bezglutenowych istotnie zmniejszyła się zawartość białka oraz wzrosła ilość błonnika pokarmowego. W grupie makaronów istotnie zmniejszyła się ilość soli, natomiast wśród chlebów zaobserwowano mniejszą zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych. Odnotowano również zmiany w składzie

jakościowym produktów i ilości dodawanych surowców- obecnie znacznie częściej wykorzystywana jest mąka jaglana, mono- i diglicerydy kwasów tłuszczowych (E471) oraz izolaty białka grochu. W przypadku porównania produktów bezglutenowych do ich standardowych odpowiedników obserwacje były podobne do wyżej omawianych badań. Produkty przeznaczone dla osób z celiakią charakteryzowały się istotnie niższą zawartością białka, a znacznie wyższą soli i węglowodanów ogółem [Mármol-Soler i wsp., 2022]. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, że do wyżej omawianych badań włączane były głównie różne grupy produktów, w tym produkty wysoko przetworzone, takie jak pizza, ciastka czy przekąski.

Należy zauważyć, że zgodnie z aktualnymi doniesieniami naukowymi, problem nieodpowiednio zbilansowanej diety jest nadal aktualny i spotykany wśród różnych grup wiekowych i populacji, nie tylko wśród pacjentów z celiakią. Baabali i wsp. w grupie zdrowych, dorosłych Irańczyków odnotowali niedostateczne spożycie wapnia z dietą [Babaali i wsp., 2020]. Niewystarczającą podaż wapnia dostrzeżono również w grupie polskich seniorów przebywających w domach opieki [Stoś i wsp., 2021]. Z kolei Valsta i wsp. wśród dorosłych Finów zauważyli zbyt wysoką podaż białka, tłuszczu i nasyconych kwasów tłuszczowych, a niedostateczną folianów, witamin z grupy B, witaminy A i D [Valsta i wsp., 2022]. W badaniu kohortowym przeprowadzonym wśród populacji Chińskiej dostrzeżono powszechnie występujące nieodpowiednie spożycie wapnia, selenu, magnezu oraz cynku [Huang i wsp., 2022]. Analiza jakościowa diet mieszkańców Norwegii i Polski wykazała niedostateczne spożycie folianów oraz witaminy D w obu populacjach, natomiast wśród wszystkich kobiet zauważono zbyt niską ilość żelaza w dziennej racji pokarmowej. W przypadku dorosłych mieszkańców Polski, podaż magnezu oraz wapnia nie pokrywała zalecanych norm. Ponadto, jedynie w grupie dorosłych mężczyzn z Norwegii spożycie błonnika pokarmowego było zgodne z aktualnymi rekomendacjami [Janowska-Miasik i wsp., 2021]. W związku z tym kluczowe wydaje się być poszukiwanie żywieniowych źródeł niedoborowych składników mineralnych wśród powszechnie dostępnych produktów spożywczych.

Wartą uwagi kwestią jest to, że makro- i mikroelementy, takie jak wapń, magnez, żelazo, cynk, miedź, mangan czy selen pełnią w organizmie szereg istotnych funkcji. Wapń (Ca) bierze udział w procesach mineralizacji kości i zębów, krzepnięciu krwi, przewodnictwie nerwowo-mięśniowym [Mason i wsp., 2020]. Magnez (Mg) jako kofaktor współuczestniczy w ponad 300 reakcjach biochemicznych zachodzących w organizmie, wspomaga funkcjonowanie układu nerwowego i mięśniowego, jest niezbędny do prawidłowej pracy serca i utrzymania odpowiedniego ciśnienia krwi [NIH, 2022]. Żelazo (Fe) uczestniczy w erytropoezie, tworzeniu leukocytów i reakcjach immunologicznych, wpływając na humoralną i komórkową odporność organizmu, a także w transporcie tlenu cząsteczkowego z płuc do komórek. [Guo i wsp., 2016]. Cynk (Zn) warunkuje optymalne funkcjonowanie układu odpornościowego, bierze udział w podziałach komórkowych, gojeniu się ran i metabolizmie węglowodanów. Jest ważny w prawidłowym odczuwaniu smaku i zapachu oraz reguluje wytwarzanie insuliny [Maywald i Rink, 2022]. Miedź (Cu) razem z żelazem bierze udział w tworzeniu krwinek czerwonych, jest także potrzebna do prawidłowego funkcjonowania układu nerwowego i odpornościowego. Jako składnik enzymów przyspiesza przebieg różnych reakcji w komórkach [Mason i wsp., 2020]. Mangan (Mn) odgrywa rolę w reakcjach antyoksydacyjnych, metabolizmie energetycznym oraz inaktywacji metaloenzymów oraz enzymów ważnych dla syntezy neuroprzekaźników [Miah i wsp., 2020]. Selen (Se) to mikroelement charakteryzujący się wąskim zakresem bezpieczeństwa między stanem fizjologicznym, niedoborem a nadmiernym stężeniem w organizmie. Wchodzi w skład wielu enzymów antyoksydacyjnych, jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania układu odpornościowego i rozrodczego. Jako składnik dejodynazy jodotyrozynowej pełni kluczową funkcję w prawidłowym funkcjonowaniu tarczycy [Kieliszek i Błażejczak, 2016]. Dlatego też, kluczowe wydaje się poszukiwanie produktów

spożywczych, które mogłyby stanowić źródło składników odżywczych i mineralnych, szczególnie tych, których niedostatecznie spożycie jest najczęściej odnotowywane. Kluczową kwestię odgrywa również ocena bezpieczeństwa ich spożycia.

Jednocześnie warto zauważyć, że oprócz dostarczania organizmowi niezbędnych składników odżywczych, żywność stanowi jedną z głównych dróg narażenia na pierwiastki toksyczne. Szczególną uwagę należy zwrócić na pierwiastki, które nie pełnią żadnych biologicznych ani metabolicznych funkcji, a mają udokumentowany szereg niekorzystnych działań na organizm. Do tej grupy zaklasyfikowane są arsen (As), kadm (Cd), ołów (Pb) oraz rtęć (Hg). Trzy spośród wyżej wymienionych pierwiastków- As, Pb oraz Hg zostały umieszczone na trzech pierwszych miejscach listy priorytetowych substancji (Substance Priority List) przygotowanej przez Agencję ds. Rejestru Substancji Toksycznych i Chorób (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry - ATSDR) Departamentu Zdrowia Stanów Zjednoczonych. Podczas przeglądu substancji uwzględniona została ich toksyczność, częstość narażenia oraz potencjalne skutki zdrowotne [ATSDR, 2022]. Pierwiastki toksyczne wykazują tendencję do kumulowania się, stąd też długotrwałe narażenie, nawet na niewielkie ich ilości, może mieć niekorzystny wpływ na funkcjonowanie organizmu człowieka. Do łańcucha żywieniowego mogą dostać się w wyniku działania czynników około produkcyjnych, takich jak zanieczyszczenie gleby, wody, sposób żywienia zwierząt czy też umiejscowienie zakładu przemysłowego (bliskie narażenie na emisje wulkaniczne czy samochodowe). Dodatkowo znaczenie mogą mieć również procesy technologiczne i przemysłowe, którym poddany jest bazowy surowiec, sposób pakowania, transportu, przechowywania, a także obróbka kulinarna. Zawartość pierwiastków toksycznych może zależeć od rodzaju analizowanej żywności a także typu hodowli czy upraw [Masindi i wsp., 2021].

W środowisku As występuje w formie związków organicznych, nieorganicznych, a także w postaci gazowej oraz trzech stopniach utlenienia (pierwiastkowej, trójwartościowych arsenitów i pięciwartościowych arsenianów). Generalnie, toksyczność trójwartościowych związków As jest wyższa niż pięciwartościowych, a nieorganiczny As (iAs) jest bardziej toksyczny niż organiczny [Saha i wsp., 2016]. Arsen może wnikać do organizmu przez skórę i układ oddechowy, jednak głównym źródłem narażenia pozostaje żywność i woda pitna. Wśród produktów spożywczych stanowiących potencjalne źródło ekspozycji na As wymieniane są ryby, skorupiaki, mięso, produkty mleczne, drób oraz produkty zbożowe [Khosravi-Darani i wsp., 2022]. Wyższe zawartości tego pierwiastka są odnotowywane w żywności, w której na etapie hodowli została użyta skażona woda. W organizmie dystrybuowany jest do wątroby, nerek, serca, płuc, a także do tkanki mięśniowej i nerwowej [Susan i wsp., 2019]. Od lat 70. ubiegłego wieku, w oparciu o wystarczające dowody, As i jego związki zostały zaklasyfikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer- IARC) jako kancerogenne dla ludzi (grupa 1) [IARC, 2020].

Pośród pierwiastków toksycznych, szczególną uwagę należy zwrócić na Cd. Szacuje się, że prawie każdy człowiek w populacji ogólnej osób niepalących jest narażony na jego ekspozycję głównie w wyniku spożywania zanieczyszczonej żywności [Schaefer i wsp., 2020]. Pierwiastek ten jest łatwo absorbowany z gleby, szczególnie przez warzywa liściaste, rośliny korzeniowe oraz zboża i ziarna. Żywność pozyskiwana ze skażonych terenów charakteryzuje się istotnie wyższą zawartością Cd. Na ilość Cd w produkcie spożywczym mają również wpływ stosowane zabiegi rolnicze i uprawowe, czynniki atmosferyczne, a także zanieczyszczenie gleby i wody w wyniku działań antropogenicznych [Mhungu i wsp., 2022]. Pomimo tego, że niewielki odsetek Cd jest absorbowany z przewodu pokarmowego, pierwiastek ten charakteryzuje bardzo długi biologiczny okres półtrwania, wynoszący u ludzi około 10-30 lat. Przewlekłe narażenie na Cd obecny w żywności prowadzi do jego bioakumulacji w nerkach, co z czasem może spowodować dysfunkcję kanalików i uszkodzenie tego

narządu. Pierwiastek ten wywiera również toksyczny wpływ na układ kostny [Nordberg i wsp., 2018]. Cd i jego związki zostały uznane przez IARC jako rakotwórcze dla ludzi i zaklasyfikowane do grupy 1 kancerogenów [IARC, 2020]. Zauważono powiązanie narażenia na Cd i podwyższonego ryzyka wystąpienia raka płuc, nerek, prostaty, trzustki, piersi, układu moczowego i pęcherza [Pean i wsp., 2022].

Kolejny pierwiastek toksyczny- Pb może dostawać się do środowiska ze źródeł naturalnych, takich jak aktywność wulkaniczna czy remobilizacja osadów, gleby i wody z obszarów górniczych. Głównym źródłem tego pierwiastka jest działalność antropogeniczna obejmująca m.in. szeroki zakres działalności przemysłowej, przetwórstwo ropy naftowej oraz czynniki związane z postępującą urbanizacją terenów wiejskich [Kumar i wsp., 2020]. U osób niepalących papierosów, nienarażonych zawodowo do zatrucia dochodzi najczęściej w wyniku spożycia z żywnością. Wchłanianie Pb z przewodu pokarmowego jest zależne od wieku osoby narażonej, stanu fizjologicznego, stanu odżywienia czy poziomu wysycenia organizmu żelazem i wapniem. Dzieci są szczególnie podatne na neurotoksyczne działanie Pb, nawet stosunkowo niewielkie dawki mogą spowodować poważne, w niektórych przypadkach nieodwracalne uszkodzenia neurologiczne [US EPA, 2013]. Kumuluje się w organizmie i wykazuje szkodliwe działanie na wszystkie narządy, jednak szczególne powinowactwo ma do mózgu, nerek, wątroby i kości. IARC zaklasyfikowała Pb i jego związki jako prawdopodobnie kancerogenne (grupa 2B) dla ludzi [IARC, 2020].

Rtęć (Hg) w środowisku występuje w trzech formach chemicznych- jako pierwiastek (Hg^0), w postaci nieorganicznej (Hg_2^{2+} i Hg^{2+}) oraz związków organicznych (m.in. metylortęć, etylortęć). Każdy z trzech rodzajów Hg ma inne źródła narażenia i właściwości toksyczne. W żywności najpowszechniej spotykana jest organiczna metylortęć, która charakteryzuje się wysoką wchłanianiałością z przewodu pokarmowego. Duże ilości tego związku są odnotowywane w rybach i owocach morza [WHO, 2021]. Zauważono, że również produkty zbożowe, pozyskiwane ze skażonych terenów mogą stanowić źródło ekspozycji na metylortęć [Li i wsp., 2012]. Narażenie na Hg może mieć negatywny wpływ na funkcjonowanie układu nerwowego, płuc, serca, wątroby, nerek i skóry. Dzieci i niemowlęta są szczególnie wrażliwe na neurotoksyczne działanie Hg [WHO, 2021].

Biorąc pod uwagę fakt, że produkty zbożowe są kluczowym składnikiem w prawidłowej, zbilansowanej diecie oraz w diecie pacjentów ze schorzeniami gluteno-zależnymi, a także powszechność występowania niedoborów składników mineralnych jak również potencjalne ryzyko ich kontaminacji pierwiastkami toksycznymi, ważne jest zbadanie jakości i bezpieczeństwa spożycia produktów naturalnie bezglutenowych. Problematyka ta dotychczas nie została jeszcze dostatecznie poznana. Wobec tego do badań zostały wybrane produkty z najpowszechniej dostępnych rodzajów zbóż i pseudozbóż naturalnie niezawierających białek glutenowych, czyli produkty z gryki, prosa, owsa, komosy ryżowej, kukurydzy oraz ryżu.

Gryka zwyczajna (*Fagopyrum esculentum* L.) i tatarska (*Fagopyrum tataricum* L.) są uprawiane w różnych częściach świata. Pod względem botanicznym zaliczana jest do zbóż rzekomych (pseudozbóż). Gryka charakteryzuje się wysoką zawartością błonnika, polifenoli, flawonoidów i witamin (tiaminy, ryboflawiny, niacyny i pirydoksyny) i może stanowić alternatywę dla tradycyjnych zbóż. Obecność tych bioaktywnych związków sprawiła, że gryka jest łączona z potencjalnymi korzyściami zdrowotnymi ze względu na działanie antyoksydacyjne, przeciwnadciśnieniowe, przeciwzapalne i przeciwcukrzycowe [Giménez-Bastida i Zieliński, 2015]. Zaobserwowano, że konsumpcja gryki może mieć wpływ na obniżenie poziomu cholesterolu całkowitego w łagodnej dyslipidemii oraz obniżenie stężenia glukozy we krwi u pacjentów z cukrzycą typu 2 [Llanaj i wsp., 2022].

Proso zaliczane jest do najdłużej uprawianych zbóż, jak dotąd znanych jest siedem gatunków, a najpowszechniej spotykane jest proso zwyczajne (*Panicum miliaceum* L.) oraz proso afrykańskie (*Eleusine coracana* L.). Charakteryzuje się wysoką odpornością na niekorzystne czynniki środowiskowe, może rosnąć zarówno na obszarach podmokłych, wilgotnych jak również w regionach półsuchych [Saini i wsp., 2021]. Głównym węglowodanem w ziarnach prosa jest skrobia. Zboże to zawiera również błonnik pokarmowy. Istotnym składnikiem jest także dobrej jakości białko roślinne z wysoką zawartością lizyny. Pod względem składników mineralnych, proso może stanowić źródło żelaza, cynku, magnezu, manganu i sodu [Sharma i wsp., 2021]. Ponadto, ze względu na zawartość fitozwiązków, składników biologicznie aktywnych, takich jak kwasy fenolowe, flawonoidy oraz fitosterole, proso wykazuje m.in. właściwości przeciwzapalne i hipoglikemiczne. Stąd też przyjmuje się, że zboże to może być ważnym elementem diety u osób z zaburzeniami metabolizmu glukozy [Wang i wsp., 2022].

Owies (*Avena sativa* L.) wymieniany jest jako jedno z najbardziej odżywczych zbóż. Ziarna owsa są bogate w białko roślinne, tłuszcz, składniki mineralne, witaminy, skrobię, błonnik pokarmowy, β -glukan (zaliczany do frakcji rozpuszczalnych błonnika pokarmowego), saponiny, flawonoidy, β -sitosterol i awenantramidy. β -glukan wpływa na obniżenie stężenia cholesterolu we krwi, a dodatkowo w połączeniu z cynkiem i manganem może wspomagać kontrolę poziomu glukozy we krwi [Tang i wsp., 2022]. Awenantramidy to alkaloidy fenolowe występujące wyłącznie w owsie. Zaobserwowano, że wykazują działanie antyoksydacyjne, przeciwzapalne, antyproliferacyjne i przeciwświądowe [Meydani, 2009]. Konsumpcja ziaren owsa może zmniejszać ryzyko wystąpienia chorób sercowo-naczyniowych, zaburzeń dermatologicznych oraz cukrzycy typu 2. Ponadto, istnieją doniesienia o korzystnym wpływie spożywania owsa w przypadku otyłości czy chorób nowotworowych, jednak ten aspekt wymaga dodatkowych badań [Paudel i wsp., 2021].

Komosa ryżowa, inaczej quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) to roczna roślina dwuliścienna i samopylna, należąca do rodziny *Chenopodiaceae*, zaliczana do pseudozbóż. Charakteryzuje się dużą różnorodnością genetyczną, dzięki której jest wysoce odporna na zimno, zasolenie gleby i suszę, a jej ekotypy są uprawiane na dużych wysokościach i w ubogich glebach, gdzie inne rośliny zbożowe, takie jak pszenica, ryż i kukurydza, nie mogłyby być uprawiane [Hussain i wsp., 2021]. Ziarna charakteryzują się wysoką zawartością węglowodanów złożonych, a także łatwostrawnego białka o dobrym profilu aminokwasowym, podobnym do składu kazeiny z mleka. W ostatnich latach ponownie wzrosło zainteresowanie nasionami komosy ze względu na zawartość związków bioaktywnych, takich jak związki fenolowe, polisacharydy i saponiny. Przypuszcza się, że quinoa może mieć potencjalnie korzystne działanie, w tym działanie przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwutleniające [Ng i Wang, 2021].

Kukurydza (*Zea mays* L.) należy do najpowszechniej uprawianych zbóż na świecie [FAO, 2021]. W Europie częściej wykorzystywana jest jako pasza niż produkt spożywczy, mimo to, na bazie tego zboża wytwarzanych jest wiele produktów i potraw. W rzeczywistości uprawia się wiele rodzajów kukurydzy, a jedną z istotnych różnic pomiędzy wybranymi gatunkami jest kolor ziarna (biały, żółty, czerwony i czarny). Kukurydza stanowi bogate źródło węglowodanów złożonych, przeciwutleniaczy (takich jak karotenoidy i związki fenolowe, szczególnie obecne w gatunkach kolorowych), składników mineralnych (potasu i sodu), witamin z grupy B (tiaminy, ryboflawiny i niacyny) oraz białka roślinnego (o wysokiej zawartości metioniny i cysteiny) [Revilla i wsp., 2022].

Ryż, pod względem wielkości upraw zajmuje trzecie miejsce na świecie, tuż za kukurydzą i pszenicą, a najczęściej uprawianym gatunkiem jest ryż azjatycki (*Oryza sativa* L.), a następnie ryż afrykański (*Oryza glaberrima* S.) [FAO, 2021]. Uprawy ryżu są zlokalizowane w wielu różnych regionach na całym świecie. Zawartość składników odżywczych w ziarnie zależy od rodzaju gleby

i warunków środowiska, w którym rośnie. Nieoczyszczone ziarna ryżu (wraz z zarodkiem, otrębkami i bielmem) są bogate w błonnik, witaminy - szczególnie witaminy z grupy B (tiaminę, kwas pantotenowy, foliany) i witaminę E oraz składniki mineralne takie jak żelazo, wapń i cynk. W procesie polerowania otręby i zarodki zostają usunięte, co w konsekwencji obniża zawartość składników mineralnych, a tym samym wartość odżywczą ryżu [Chaudhari i wsp., 2018]. Zauważono, że wysokie spożycie ryżu było powiązane ze zmniejszoną śmiertelnością ogółem u mężczyzn, jednak nie zaobserwowano takiej korelacji u kobiet [Saneei i wsp., 2017]. Z drugiej strony konsumpcja białego ryżu była powiązana z wyższą częstością występowania cukrzycy typu 2 wśród Azjatów, szczególnie w populacji żeńskiej [Ren i wsp., 2021]

3. Cel pracy z uzasadnieniem podjętej tematyki badawczej

Produkty zbożowe stanowią istotny i wartościowy element zbilansowanej diety. Aktualnie dostępne doniesienia naukowe wskazują, że w polskiej populacji produkty zbożowe dostarczają ponad 30% dziennego zapotrzebowania energetycznego i są istotnym źródłem składników odżywczych, błonnika, a także witamin z grupy B (B₁, B₉) oraz składników mineralnych (Ca, K, Zn, Fe, Cu, P i Mn) [Laskowski i wsp., 2019; Winiarska-Mieczan i wsp., 2020]. Istnieją dowody na to, że spożywanie produktów pełnoziarnistych jest powiązane z niższym ryzykiem wystąpienia cukrzycy typu 2, chorób sercowo-naczyniowych oraz nowotworów jelita grubego, trzustki i żołądka [McRae, 2016; WCRF, 2018]. Jednak osoby, u których stwierdzono schorzenia gluteno-zależne powinny zwracać szczególną uwagę na dobór produktów w diecie.

Celiakia (glutenozależna choroba trzewna) jest chorobą o podłożu autoimmunologicznym, w której spożycie glutenu, białka występującego w ziarnach takich jak pszenica, jęczmień i żyto, wywołuje odpowiedź immunologiczną i w konsekwencji uszkadza błonę śluzową jelita cienkiego. W związku z tym osoby z celiakią muszą przestrzegać ścisłej diety bezglutenowej celem uniknięcia wystąpienia objawów i zapobiegania powikłaniom. Odpowiednie zbilansowanie jadłospisów bezglutenowych niejednokrotnie stanowi duże wyzwanie.

Badania z ostatnich lat wskazują, że sposób żywienia pacjentów z chorobą trzewną charakteryzuje się niedostatecznym spożyciem błonnika, witamin i składników mineralnych, natomiast z drugiej strony zbyt wysoką konsumpcją żywności przetworzonej, soli, cukrów prostych i tłuszczów nasyconych [Szaflarska-Popławska i wsp., 2022; Ballester-Fernández i wsp., 2021; Sue i wsp., 2018]. Aktualnie dostępnych jest wiele alternatywnych produktów zbożowych, które naturalnie nie zawierają białek glutenowych, a są to m.in. amarantus, gryka, kukurydza, komosa, owies, proso, ryż czy sorgo. Produkty te posiadają zbliżoną wartość odżywczą do pszenicy oraz żyta i dlatego mogą być polecane jako ich bezglutenowa alternatywa, a także stanowić wartościowe urozmaicenie standardowej diety [Kaur i wsp., 2022].

Należy podkreślić, że w ostatnich latach obserwowane są dynamiczne zmiany trendów żywieniowych. Popularne stało się stosowanie różnych diet, w tym bezglutenowej. Konsumenci poszukują nowych produktów, które mogłyby stanowić alternatywę dla obecnie dostępnych i dlatego asortyment produktów zbożowych znacząco się poszerza, w tym o produkty importowane, których bezpieczeństwo spożycia nie zostało dostatecznie zweryfikowane.

W związku z tym, kluczowa wydaje się być ocena jakości i bezpieczeństwa spożycia produktów, które naturalnie nie zawierają glutenu, pod kątem zawartości pierwiastków toksycznych, a także możliwości dostarczania do organizmu niezbędnych składników mineralnych. Istotne wydaje się również być wytypowanie produktów bogatych w związki mineralne z jednocześnie możliwie najmniejszą zawartością pierwiastków toksycznych. Jak dotąd, nie zostały jeszcze przeprowadzone kompleksowe badania podejmujące tę tematykę. Analiza aktualnie dostępnej literatury naukowej pozwoliła na sformułowanie następującej hipotezy badawczej:

Produkty naturalnie bezglutenowe dostępne na polskim rynku charakteryzują się dobrą jakością pod względem zawartości wybranych składników mineralnych i mogą być ich źródłem w diecie oraz są bezpieczne dla zdrowia w aspekcie narażenia na pierwiastki toksyczne.

Wobec tego celem podjętych badań naukowych była ocena produktów naturalnie bezglutenowych pod kątem wybranych aspektów zdrowotnych oraz toksykologicznych poprzez realizację niżej wymienionych celów szczegółowych:

- Analiza zawartości składników mineralnych, takich jak Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn oraz Se
- Ocena możliwości wykorzystania badanych produktów jako źródła składników mineralnych w diecie dorosłych Europejczyków
- Oszacowanie (z uwzględnieniem zawartości składników mineralnych) górnego tolerowanego poziomu spożycia produktów bezglutenowych
- Analiza zawartości pierwiastków toksycznych As, Cd, Pb i Hg
- Określenie bezpieczeństwa spożycia badanych produktów z użyciem powszechnie stosowanych wskaźników toksykologicznych biorących pod uwagę możliwe krótko- i długoterminowe ryzyko wystąpienia działań niepożądanych w wyniku narażenia na pierwiastki toksyczne
- Porównanie zawartości analizowanych pierwiastków między poszczególnymi grupami i rodzajami produktów

Dotychczas tak szeroka grupa produktów zbożowych, opartych na naturalnie bezglutenowych surowcach, nie była analizowana. Wobec tego przeprowadzona w niniejszej pracy ocena jakości i bezpieczeństwa ich spożycia może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia zdrowia publicznego.

4. Realizacja celów naukowych, materiał i metody badawcze, wyniki badań

Wszystkie badania zostały wykonane w Zakładzie Bromatologii Wydziału Farmaceutycznego z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku. Finansowanie na ich wykonanie pozyskano z projektów statutowych Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku nr SUB/3/DN/21/001/2216 oraz SUB/3/DN/22/001/2216. Zgoda Komisji Bioetycznej UMB nie była wymagana do przeprowadzenia prac badawczych.

1) Przegląd literatury fachowej z zakresu tematyki pracy doktorskiej

Przygotowanie opublikowanych prac badawczych **P.1-P.3** poprzedzone było gromadzeniem odpowiedniego piśmiennictwa naukowego odpowiadającego tematyce prac. Wykorzystano powszechnie dostępne wyszukiwarki naukowe: PubMed, Google Scholar oraz Scopus.

2) Analiza rynku, wytypowanie produktów do badań oraz pozyskanie materiału

Materiał badaczy stanowiły produkty naturalnie bezglutenowe dostępne w sprzedaży detalicznej, zarówno stacjonarnej w Białymstoku, jak również internetowej. Na podstawie ankiety przeprowadzonej z użyciem narzędzi internetowych, wytypowane zostały produkty na bazie gryki, komosy ryżowej, kukurydzy, owsa, prosa oraz ryżu. Łącznie pozyskano 341 prób. W obrębie poszczególnych podgrup każdy produkt pochodził od innego producenta. Strategia doboru materiału badawczego polegała na selekcji produktów wytworzonych na bazie wyżej wymienionych zbóż i pseudozbóż, bez obecności substancji dodatkowych. Finalnie materiał badawczy stanowiły produkty z:

- a. **gryki** (n= 61), w tym: kasza gryczana niepalona (n= 17), mąka (n= 12), kasza gryczana palona (n= 9), płatki (n= 9), makaron (n= 7), gryka ekspandowana (n= 7);
- b. **komosy ryżowej** (n= 30), w tym: komosa biała (n= 11), czarna (n= 7), czerwona (n= 7), trójkolorowa (n= 5);
- c. **owsa** (n= 45), w tym: płatki (n= 22), mąka (n=9), kasza (n= 8), otręby (n= 6);
- d. **prosa** (n= 47), w tym: kasza (n= 18), płatki (n= 15), mąka (n= 8), proso ekspandowane (n= 6);
- e. **kukurydzy** (n= 59), w tym: chrupki (n= 13), mąka (n= 11), kasza (n= 10), wafle (n= 9), makaron (n= 8), popcorn (n= 7);
- f. **ryżu** (n= 99), w tym: płatki (n= 12), ryż biały (n= 11), ryż basmati (n= 10), ryż paraboliczny (n= 10), ryż brązowy (n= 10), wafle (n= 9), ryż ekspandowany (n= 8), makaron (n= 7), ryż czarny (n= 6), mąka (n= 6), ryż czerwony (n= 5), ryż dziki (n= 5);

3) Ocena towaroznawcza pozyskanych produktów

Sprawdzona została poprawność oznakowania opakowań pod kątem zgodności z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r., a także przeprowadzono podstawową ocenę organoleptyczną uwzględniającą m.in. analizę wyglądu, kształtu, barwy, zapachu i obecności ciał obcych [Mitek i Leszczyński, 2014].

4) Analiza zawartości składników mineralnych i pierwiastków toksycznych w pozyskanym materiale badawczym

Proces przygotowania prób polegał na przeprowadzeniu homogenizacji w młynku ze stali nierdzewnej. Przed przystąpieniem do oznaczania zawartości pierwiastków, zhomogenizowane próby poddano procesowi mineralizacji mikrofalowej w systemie zamkniętym (Berghof, Speedwave, Eningen, Niemcy).

Zawartość składników mineralnych w badanym materiale została oznaczona z zastosowaniem metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z korekcją tła Zeemana (ASA, Z-2000, Hitachi, Tokio, Japonia). Technikę bezpłomieniową z elektrotermiczną atomizacją w kuwecie grafitowej użyto do oznaczeń Se, Cu oraz Mn. Natomiast do analizy zawartości Zn, Ca, Mg i Fe zastosowano technikę płomieniową z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze.

As, Cd i Pb oznaczono z zastosowaniem metody spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS, NexION 300D, PerkinElmer, Waltham, Stany Zjednoczone). Trybu standardowego użyto w przypadku Cd i Pb, natomiast do oznaczeń As wykorzystano komorę dyskryminacji energii kinetycznej (KED).

Zawartość Hg została oznaczona bezpośrednio w homogennych próbach metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem techniki amalgamacji (AMA-254, Leco Corp., Altec Ltd., Praga, Czechy).

Szczegółowy przebieg wyżej wymienionych procedur z uwzględnieniem poszczególnych etapów analitycznych oraz walidacji metod został opisany w pracach **P.1** oraz **P.3**.

5) Ocena możliwości wykorzystania produktów naturalnie bezglutenowych jako źródła niezbędnych składników mineralnych w diecie. Oszacowanie ryzyka wystąpienia niekorzystnych skutków zdrowotnych

Oceniono czy badane produkty zawierają w 100 g minimum 15% Referencyjnych Wartości Spożycia (RWS) składników mineralnych dla osób dorosłych, zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011]. Jeżeli produkt spełniał w/w wymagania, klasyfikowano go jako źródło badanych pierwiastków w diecie dorosłych Europejczyków (**P.2**).

Z kolei potencjalne ryzyko wystąpienia niekorzystnych skutków zdrowotnych wynikających z nadmiernej podaży składników mineralnych oszacowano poprzez przeliczenie wyników uzyskanych w pracy **P.2** z odniesieniem do górnych tolerowanych poziomów spożycia ustalonych przez Narodowy Instytut Zdrowia Stanów Zjednoczonych (National Institutes of Health).

6) Ocena bezpieczeństwa spożycia badanych produktów pod kątem narażenia na pierwiastki toksyczne

Celem oceny bezpieczeństwa spożycia badanych produktów pod kątem narażenia na pierwiastki toksyczne użyto powszechnie stosowanych wskaźników toksykologicznych biorących pod uwagę możliwe krótko- i długoterminowe ryzyko wystąpienia działań niepożądanych. Wykorzystano następujące indykatory: EDI- szacowane dzienne spożycie (Estimated Daily Intake), PTWI- tymczasowe tolerowane tygodniowe spożycie (Provisional Tolerable Weekly Intake), PTMI- tymczasowe tolerowane miesięczne spożycie (Provisional Tolerable Monthly Intake), BMDL- najniższa dawka referencyjna (Benchmark Dose Lower Confidence Limits), THQ- docelowy

współczynnik narażenia (Target Hazard Quotient) oraz CR- ryzyko zachorowania na raka (Cancer Risk).

W pracy **P.1** wielkość spożycia badanych produktów oszacowano na podstawie aktualnie dostępnych danych statystycznych, natomiast w pracy **P.3** średnie spożycie obliczono na podstawie wyników autorskiej ankiety.

7) Porównanie zawartości badanych pierwiastków w zależności od rodzaju produktu, analiza statystyczna wyników

Analizę statystyczną wyników przeprowadzonych badań wykonano w programie Statistica (TIBCO Software Inc., Palo Alto, Stany Zjednoczone). Metody dobierania prób uwzględniały pozyskanie minimum 5 produktów w każdej podgrupie celem spełnienia założeń metodologicznych pod kątem możliwości wykonania porównań statystycznych. Do oceny zgodności rozkładu danych z rozkładem normalnym zastosowano test Shapiro-Wilka. Ze względu na brak normalności, do porównania zawartości badanych pierwiastków w zależności od rodzaju produktu i kraju pochodzenia zastosowano testy nieparametryczne U-Manna Whitneya oraz analizę wariancji Kruskalla-Wallisa (ANOVA). Do sprawdzenia zależności między poszczególnymi podgrupami produktów użyto metodę korelacji rang Spearmana z poprawką Bonferroniego (post hoc). Jako istotne statystycznie zostały uznane różnice na poziomie $p < 0,05$. Do statystyk opisowych uwzględniono następujące zmienne: medianę (Me) oraz kwartyle (Q_1 - Q_3) a także średnią (\bar{X}), odchylenie standardowe (SD), minimum (Min) i maksimum (Max).

8) Wyniki badań

Przeprowadzone analizy wykazały, że zawartość Ca we wszystkich badanych produktach ryżowych wynosiła średnio $226,3 \pm 160,6$ mg/kg, wahała się od 16,1 mg/kg w próbie ryżu białego do 867,0 mg/kg w makaronie. Biorąc pod uwagę przeciętne zawartości w poszczególnych podgrupach, najniższą zawartość Ca odnotowano dla ryżu białego ($114,1 \pm 72,6$ mg/kg), z kolei najwyższą dla wafli ($402,7 \pm 118,2$ mg/kg). Istotne statystycznie różnice w stężeniach Ca pomiędzy poszczególnymi rodzajami produktów odnotowano dla wafli i ryżu parabolicznego ($p < 0,05$) oraz płatków ($p < 0,05$).

Przeciętna zawartość Mg wynosiła $618,0 \pm 498,4$ mg/kg, przy czym najwyższą wartość odnotowano w próbie wafli (1811,5 mg/kg), a najniższą w próbie ryżu parabolicznego (7,1 mg/kg). W poszczególnych podgrupach zawartość Mg wahała się od $125,7 \pm 59,5$ mg/kg dla makaronu do $1361,9 \pm 283,6$ mg/kg dla wafli. Analiza statystyczna wykazała szereg różnic w zawartości Mg w zależności od rodzaju produktu. Zaobserwowano różnice między makaronem a ryżem brązowym, dzikim ($p < 0,01$) i czerwonym ($p < 0,001$); wafłami a ryżem białym, płatkami ($p < 0,01$) i makaronem ($p < 0,001$); ryżem czarnym a płatkami ($p < 0,05$) i makaronem ($p < 0,001$); ryżem basmati a wafłami ($p < 0,001$); ryżem parabolicznym a wafłami ($p < 0,001$) oraz płatkami a ryżem czerwonym ($p < 0,05$).

W przypadku Fe, średnie stężenie we wszystkich próbach w grupie produktów ryżowych wynosiło $9,4 \pm 7,0$ mg/kg, przy czym najwyższe było w wafłach (28,8 mg/kg), z drugiej strony najniższe w ryżu białym (1,4 mg/kg). Makarony charakteryzowały się najmniejszą ($3,9 \pm 1,5$ mg/kg) zawartością Fe spośród badanych podgrup, natomiast największą ryż dziki ($17,9 \pm 3,1$ mg/kg). Mediana zawartości Fe w ryżu białym różniła się znacząco od mediany w ryżu czarnym, brązowym i dzikim ($p < 0,05$). Stężenia Fe w płatkach różniły się od stężeń w ryżu dzikim ($p < 0,05$) i brązowym ($p < 0,01$), a w makaronach również od ryżu brązowego ($p < 0,05$). Zawartości Fe w wafłach znacząco różniły się od zawartości w makaronach ($p < 0,05$), ryżu białym i płatkach ($p < 0,01$).

Biorąc pod uwagę zawartość Zn we wszystkich produktach ryżowych, średnio wynosiła ona $19,5 \pm 15,0$ mg/kg, przy czym najniższą ($2,4$ mg/kg) stwierdzono w pojedynczej próbie ryżu parabolicznego, a najwyższą w ryżu brązowym ($100,3$ mg/kg). Najniższe przeciętne stężenie Zn zauważono w podgrupie ryżu parabolicznego ($6,7 \pm 2,9$ mg/kg), najwyższe wśród ryżu dzikiego ($63,3 \pm 17,2$ mg/kg). Zawartość Zn w ryżu parabolicznym różniła się istotnie statystycznie od zawartości w ryżu czerwonym ($p < 0,05$), brązowym ($p < 0,01$) oraz czarnym i dzikim ($p < 0,001$). Odnotowano także różnice w zawartości Zn między ryżem basmati a dzikim ($p < 0,05$); makaronem a ryżem dzikim ($p < 0,01$) oraz ryżem czerwonym i czarnym ($p < 0,001$).

Średnie stężenie Cu w grupie produktów ryżowych wynosiło $3,6 \pm 2,8$ mg/kg, najniższą zawartość oznaczono w próbie ryżu brązowego ($1,3$ mg/kg), natomiast najwyższą ($16,6$ mg/kg) w próbie ryżu dzikiego. W ryżu białym ($2,4 \pm 0,7$ mg/kg) oraz w makaronie ($2,4 \pm 0,7$ mg/kg) odnotowano najniższe przeciętne zawartości, natomiast w ryżu dzikim najwyższą ($12,6 \pm 2,4$ mg/kg). Nie dostrzeżono istotnie statystycznych różnic między zawartościami Cu w poszczególnych podgrupach produktów.

Zawartość Mn w całej grupie badanych produktów ryżowych wynosiła przeciętnie $16,7 \pm 10,0$ mg/kg i wahała się od $0,3$ mg/kg w próbie ryżu parabolicznego do $53,0$ mg/kg dla próby ryżu czerwonego. W poszczególnych podgrupach ryż paraboliczny charakteryzował się najniższą przeciętną ilością Mn ($6,4 \pm 4,8$ mg/kg), a ryż czerwony najwyższą ($38,2 \pm 8,7$ mg/kg). Analiza statystyczna wykazała różnice między zawartością Mn w ryżu parabolicznym a czarnym, brązowym i czerwonym ($p < 0,01$); makaronie a ryżu brązowym ($p < 0,01$) i czerwonym ($p < 0,001$); ryżu basmati a ryżu czerwonym ($p < 0,01$); ryżu czarnym a makaronie ($p < 0,01$); płatkach a ryżu czerwonym ($p < 0,05$) oraz waflach a makaronie ($p < 0,001$).

W badanych produktach ryżowych średnia zawartość Se wynosiła $242,9 \pm 140,4$ μ g/kg i wahała się od $150,1$ μ g/kg w próbie wafla do $1174,1$ μ g/kg w próbie mąki ryżowej. Najniższą ilością Se w poszczególnych podgrupach charakteryzował się ryż dziki ($173,0 \pm 11,1$ μ g/kg), a najwyższą ryż paraboliczny ($391,8 \pm 190,4$ μ g/kg). Zawartość Se w ryżu basmati różniła się istotnie od zawartości w ryżu dzikim i waflach ($p < 0,05$). Odnotowano również znaczące różnice w zawartości tego pierwiastka w ryżu parabolicznym w porównaniu do wafla, ryżu brązowego i białego ($p < 0,05$).

Wszystkie badane produkty ryżowe mogą być uznane za źródło Cu, Mn oraz Se, zgodnie z wymaganiami określonymi w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady UE nr 1169/2011. Z drugiej strony, żadna z badanych podgrup nie spełniała wymagań w/w rozporządzenia pod kątem zawartości Ca i Fe. Najwyższe wartości górnego tolerowanego poziomu spożycia (TUIL) badanych produktów zostały oszacowane dla Ca (>7000 g/dobę) i dla Fe (2570 g/dobę). TUIL dla Cu wahał się od 811 g/dzień dla ryżu dzikiego do 4579 g/dzień dla ryżu białego. W przypadku Mn najniższą wartość TUIL wyznaczono dla ryżu czerwonego (298 g/dzień), a najwyższą dla ryżu parabolicznego (5300 g/dzień). Z kolei dla Se najwyższe wartości wskaźnika oszacowano dla ryżu dzikiego (2321 g/dzień), a najniższe dla ryżu parabolicznego (1297 g/dzień). Natomiast wartość TUIL dla Zn była najwyższa dla ryżu parabolicznego (7256 g/dzień), a najniższa dla ryżu dzikiego (672 g/dzień) (**P.2**).

Wśród pozostałych grup badanych produktów naturalnie bezglutenowych zawartość Se była poniżej granicy wykrywalności dla zastosowanej metody. Natomiast średnie stężenie Zn we wszystkich próbach wynosiło $29,4 \pm 15,9$ mg/kg, a Cu $5,04 \pm 3,49$ mg/kg. Spośród poszczególnych rodzajów produktów w kaszach gryczanych stwierdzono najwyższą zawartość Zn ($52,7 \pm 10,9$ mg/kg), a w makaronach kukurydzianych najniższą ($6,4 \pm 2,6$ mg/kg). W pojedynczych próbach zawartość Zn wahała się od $0,73$ mg/kg dla kaszy kukurydzianej do $73,7$ mg/kg dla kaszy gryczanej niepalonej. Najwyższym stężeniem Cu charakteryzowały się próby makaronu gryczanego ($12,1 \pm 2,1$ mg/kg), natomiast chrupki kukurydziane ($1,1 \pm 0,4$ mg/kg) najniższym. Największa zawartość Cu w pojedynczych próbach została stwierdzona w kaszy gryczanej niepalonej ($16,2$ mg/kg),

a najmniejsza w kaszy kukurydzianej (0,5 mg/kg). Stwierdzono, że wszystkie badane produkty, za wyjątkiem produktów kukurydzianych, mogą stanowić źródło Zn i Cu w diecie dorosłych Europejczyków. Biorąc pod uwagę wszystkie badane produkty wartości TUIL dla Zn były wyższe od 540 g/dobę, a dla Cu wyższe od 620 g/dobę [Polski komunikat zjazdowy nr 1].

W grupie produktów ryżowych (n= 99) średnia zawartość As wynosiła 123,5±77,1 µg/kg przy czym najniższą zawartość (54,6±6,3 µg/kg) oznaczono w próbkach makaronu, a najwyższą (252,2±173,6 µg/kg) wśród czerwonego ryżu. Z kolei w poszczególnych produktach najniższe stężenie As zostało wykryte w próbce ryżu czarnego importowanego z Tajlandii (4,2 µg/kg), a najwyższe również w ryżu czarnym, jednakże importowanym z Włoch (562,2 µg/kg).

Średnie stężenie Cd we wszystkich badanych produktach ryżowych wynosiło 25,7±26,5 µg/kg. Biorąc pod uwagę poszczególne podgrupy produktów, największą zawartość Cd wykryto w mące ryżowej (50,2±21,8 µg/kg), natomiast próbki ryżu basmati charakteryzowały się najniższym stężeniem Cd (14,2±15,2 µg/kg). Natomiast wśród pojedynczych produktów najwyższą zawartość Cd stwierdzono w ryżu parabolicznym importowanym z Tajlandii (171,6 µg/kg), natomiast najniższą w płatkach wyprodukowanych w Europie (0,3 µg/kg). Normy unijne dotyczące zawartości Cd w ryżu zostały ustalone na poziomie 200 µg/kg [Rozporządzenie Komisji WE nr 1881/2006]. Nie stwierdzono przekroczenia wyznaczonego limitu.

W przypadku kolejnego badanego pierwiastka- Pb średnia zawartość w produktach ryżowych wynosiła 37,5±29,3 µg/kg. Najwyższą zawartość Pb zaobserwowano w ekspandowanych produktach ryżowych (79,2±36,8 µg/kg), natomiast najniższą w płatkach (18,4±13,3 µg/kg). Podobnie jak w przypadku Cd, najniższą zawartość Pb stwierdzono w pojedynczej próbce płatków z rynku europejskiego (0,4 µg/kg), a najwyższą w ryżu ekspandowanym (135,6 µg/kg). Zgodnie z przepisami unijnymi, maksymalna dopuszczalna zawartość Pb w zbożach i produktach zbożowych wynosi 200 µg/kg. Nie odnotowano przekroczenia limitu w badanych produktach [Rozporządzenie Komisji WE nr 1881/2006].

Przeciętna zawartość Hg we wszystkich produktach ryżowych wynosiła 2,8±2,6 µg/kg. Najwyższe średnie stężenie Hg wykryto w ryżu parabolicznym (4,0±5,0 µg/kg), natomiast najniższe w mące ryżowej (1,8±0,8 µg/kg). Dwie pojedyncze próby z ryżu parabolicznego charakteryzowały się najniższą (0,1 µg/kg, wyprodukowany w Kambodży) i najwyższą (15,8 µg/kg, importowany z Indii) zawartością Hg. Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji WE maksymalna całkowita zawartość Hg w ryżu wynosi 10 µg/kg [Rozporządzenie Komisji WE nr 2018/73]. W dwóch próbkach odnotowano przekroczenie dopuszczalnego limitu.

Mediana zawartości As w makaronach różniła się istotnie statystycznie od mediany stężeń w ryżu brązowym i czerwonym (p<0,05). Ponadto, istotne różnice zauważono również między ryżem basmati a ryżem czerwonym (p<0,05) i brązowym (p<0,001) oraz waflami ryżowymi a makaronem (p<0,001).

Biorąc pod uwagę zawartość Cd, mediana stężeń w mące ryżowej różniła się od mediany stężeń w ryżu basmati (p<0,05). W przypadku Pb odnotowano różnice w zawartościach tego pierwiastka między białym ryżem a ryżem ekspandowanym i czerwonym (p<0,05), a także między płatkami i ryżem ekspandowanym (p<0,01).

Oceniając bezpieczeństwo spożycia badanych produktów wykazano najwyższą średnią wartość wskaźnika THQ dla As (0,0294), a w poszczególnych podgrupach wahała się od 0,013 dla makaronu do 0,601 dla ryżu czerwonego. Z kolei dla Cd THQ wynosił 0,0018; wśród badanych produktów mąka ryżowa charakteryzowała się najwyższą (0,0036), natomiast ryż basmati najniższą (0,001) wartością. Przeciętna wartość THQ dla Pb została oszacowana na 0,0008; wahała się od 0,0004 dla płatków i ryżu czerwonego do 0,0016 dla ryżu ekspandowanego. W przypadku Hg najmniejszą wartość THQ odnotowano dla mąki ryżowej (0,0004), a najwyższą dla ryżu parabolicznego (0,0024). Biorąc pod uwagę wszystkie produkty, przeciętna wartość THQ wynosiła 0,0007. Średnia wartość wskaźnika HI

dla produktów ryżowych ogółem wynosiła 0,0327; a w poszczególnych podgrupach najniższe wartości oszacowano dla ryżu basmati (0,0158), a najwyższe dla ryżu czerwonego (0,0624). Natomiast wartość CR wyznaczona dla As, Cd i Pb były niższe niż 9×10^{-7} (**P.1**).

W przypadku pozostałych grup badanych produktów naturalnie bezglutenowych najwyższą średnią zawartością As charakteryzowały się produkty owsiane ($10,2 \pm 8,1 \mu\text{g/kg}$), natomiast w pojedynczych próbach najwyższe stężenie As stwierdzono w gryce ekspandowanej ($206,5 \mu\text{g/kg}$). Z drugiej strony, w wielu próbach stężenia As były niższe niż granica wykrywalności dla zastosowanej metody. Analiza statystyczna wykazała, że zawartość As w produktach gryczanych różniła się od zawartości As w komosie i produktach owsianych ($p < 0,001$). Z kolei w przypadku produktów kukurydzianych zauważono istotnie statystycznie różnice w zawartości As w odniesieniu do produktów jaglanych ($p < 0,01$), a także owsianych i komosy ($p < 0,001$).

Produkty z gryki charakteryzowały się najwyższą średnią zawartością Cd ($48,4 \pm 23,3 \mu\text{g/kg}$). Biorąc pod uwagę poszczególne próby, płatki owsiane zawierały najmniej Cd ($1,1 \mu\text{g/kg}$), w przeciwieństwie do otrębów owsianych, w których odnotowano największą zawartość Cd ($138,8 \mu\text{g/kg}$). Poza otrębami owsianymi jeszcze w dwóch produktach - gryce prażonej ($100,6 \mu\text{g/kg}$) i mące gryczanej ($126,3 \mu\text{g/kg}$) zostały przekroczone maksymalne poziomy ($100 \mu\text{g/kg}$) wg przepisów UE [Rozporządzenie Komisji WE nr 1881/2006]. Zawartość Cd w produktach gryczanych różniła się istotnie od zawartości tego pierwiastka w komosie ($p < 0,05$), produktach jaglanych i owsianych ($p < 0,01$) oraz kukurydzianych ($p < 0,001$). Z kolei zawartość Cd w produktach kukurydzianych różniła się od zawartości w produktach jaglanych, owsianych i komosie ($p < 0,001$).

W przypadku kolejnego badanego pierwiastka, Pb, najwyższą przeciętną zawartość zaobserwowano w produktach kukurydzianych ($74,5 \pm 24,0 \mu\text{g/kg}$). Natomiast wśród poszczególnych produktów, pojedyncza próba z kaszy jaglanej charakteryzowała się najwyższą zawartością Pb ($436,8 \mu\text{g/kg}$), która była ponad dwukrotnie wyższa od ustalonego limitu [Rozporządzenie Komisji WE nr 1881/2006]. Podobną zawartość stwierdzono w mące gryczanej ($423,4 \mu\text{g/kg}$). Przekroczenie limitu zaobserwowano również w przypadku płatków jaglanych ($281,3 \mu\text{g/kg}$). Z drugiej strony, w jednej próbie z gryki ekspandowanej zawartość Pb była poniżej granicy wykrywalności dla zastosowanej metody. W przeprowadzonych analizach statystycznych zaobserwowano, że zawartość Pb w produktach gryczanych różniła się od stężeń w produktach kukurydzianych, jaglanych, owsianych i komosie ($p < 0,001$). Dodatkowo zauważono różnice w zawartości Pb między produktami kukurydzianymi a komosą ($p < 0,05$) oraz produktami jaglanymi i owsianymi ($p < 0,01$).

Najwyższą średnią zawartość Hg ($1,4 \pm 1,9 \mu\text{g/kg}$) odnotowano dla produktów gryczanych. Biorąc pod uwagę poszczególne produkty, najwyższe stężenie Hg stwierdzono w mące gryczanej ($11,5 \mu\text{g/kg}$), natomiast najniższe w mące jaglanej ($0,01 \mu\text{g/kg}$). Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w zawartości Hg pomiędzy poszczególnymi grupami badanych produktów.

Wartości wskaźnika THQ dla wszystkich badanych produktów i pierwiastków były niższe niż $8,08 \times 10^{-3}$, natomiast CR był niższy niż $6,8 \times 10^{-5}$ (**P.3**).

9) Dyskusja

Przeprowadzone analizy wykazały, że wszystkie badane produkty naturalnie bezglutenowe mogą być uznane za źródło Cu w diecie dorosłych Europejczyków oraz dodatkowo produkty ryżowe mogą stanowić źródło Mn oraz Se. Jedynie niektóre produkty zawierały znaczące ilości Mg oraz Zn. Natomiast żadna z badanych podgrup produktów ryżowych nie mogła być uznana za źródło Ca i Fe (**P.2**).

Zauważono istotne różnice między zawartością badanych składników mineralnych w zależności od rodzaju produktu- produkty bazujące na nieoczyszczonych ziarnach zawierały wyższe zawartości

badanych składników mineralnych w porównaniu do produktów oczyszczonych. Jest to związane z rozmieszczeniem pierwiastków w ziarnach. Zależność ta została również potwierdzona przez innych autorów. Jo i Todorov wykazali, że Cu koncentruje się głównie w otrębach i zewnętrznych warstwach bielma. Podczas polerowania ziarna straty tego pierwiastka sięgają 20%, natomiast Hensawang i wsp. wykazali, że całkowite oczyszczenie ziarna może generować ubytek Cu na poziomie 35% [Jo i Todorov, 2019; Hensawang i wsp., 2020]. Proces oczyszczania ziarna może zmniejszać zawartość Fe o 66%, a Mn o 62%. Również w przypadku Zn, Jo i Todorov zauważyli wyższe zawartości tego składnika mineralnego w zewnętrznej warstwie ziarna w porównaniu do bielma. Natomiast Se jest równomiernie rozlokowany w ziarnie i proces polerowania nie wpływa znacząco na zawartość tego pierwiastka [Jo i Todorov, 2019], co było zgodne z obserwacjami z niniejszej pracy.

Analizując zawartości Ca oznaczone w produktach ryżowych (**P.2**), stwierdzono, że były wyższe od uzyskanych przez innych autorów. Pomimo to, badane produkty nie mogą być uznane za źródło tego składnika mineralnego w diecie. Obserwacje te są zgodne z wnioskami badaczy z Iranu oraz Portugalii i Hiszpanii [Kashian i Fathivand, 2015; Pinto i wsp., 2016]. Zawartość Cu w produktach ryżowych była zbliżona do danych literaturowych. W przypadku Fe, część badaczy zanotowała wyższe zawartości tego składnika. Obserwacje wśród Jamajskiej i Irańskiej populacji wykazały, że produkty ryżowe mogą stanowić źródło Fe w diecie [Antoine i wsp., 2012; Kashian i Fathivand, 2015], natomiast w niniejszej pracy żadna z badanych podgrup nie zawierała znaczących ilości Fe. Z kolei analizując zawartości Mg uzyskane w badaniach własnych, wykazano, że produkty oparte na nieoczyszczonych ziarnach mogą stanowić źródło tego składnika mineralnego w diecie. Do odmiennych wniosków doszli badacze z Portugalii i Hiszpanii oraz z Jamajki [Antoine i wsp., 2012; Pinto i wsp., 2016]. Natomiast Cano-Lamarid i wsp. zaobserwowali, że zastąpienie ryżu brązowego ryżem białym w diecie może skutkować zmniejszeniem dziennego spożycia Mg o 70% [Cano-Lamadrid i wsp., 2020]. Podobną zależność zauważono w badaniach własnych, w których stwierdzono w próbach ryżu białego o około 80% niższe zawartości Mg w porównaniu do ryżu brązowego. Mimo, że dane literaturowe wskazują na znaczące straty Mn podczas procesu polerowania ziarna, w badaniach własnych zauważono, że wszystkie analizowane produkty ryżowe, również oczyszczone, mogą stanowić źródło tego pierwiastka w diecie. Ponadto, przeliczono, że porcja 300 g czerwonego ryżu dostarczała ilość Mn odpowiadającą górnemu tolerowanemu poziomowi spożycia tego pierwiastka. W związku z tym, istnieje potrzeba oszacowania pobrania Mn z całodzienną dietą ze względu na możliwe ryzyko wystąpienia negatywnych skutków. Badania Choi i Bae wśród dorosłych Koreańczyków wykazały odpowiednie pobranie Mn z dietą, a jako główne źródło tego pierwiastka autorzy wskazali zboża i produkty zbożowe [Choi i Bae, 2020]. Wszystkie badane w tej pracy produkty ryżowe mogą stanowić źródło Se w diecie. Włoscy naukowcy wskazali, że mięso i produkty zbożowe stanowią główne źródła Se w tamtejszej populacji [Filippini i wsp., 2018]. Zawartości Se w poszczególnych produktach oznaczone w badaniach własnych były wyższe niż przedstawione przez innych badaczy, z kolei w przypadku Zn otrzymano porównywalne rezultaty. Szczegółowe omówienie wyników na tle innych autorów zostało przedstawione w publikacji **P.2**.

Gliszczyńska-Świągło i wsp. w swojej pracy zauważyli, że zawartość Cu w 100 g mąki gryczanej, owsianej i jaglanej pokrywała poziom zalecanego dziennego spożycia w 33-64%. Z kolei w przypadku Zn było to 13-38% [Gliszczyńska-Świągło i wsp., 2018]. W badaniach własnych uzyskano wyższe wyniki zarówno dla Cu (36-101%) jak i Zn (25-41%). Natomiast podobne rezultaty uzyskano dla mąki kukurydzianej- w badaniach własnych było to 9,5% dla Zn oraz 12% dla Cu, podczas gdy Gliszczyńska-Świągło i wsp. zaobserwowali kolejno 6-14% oraz 5% [Gliszczyńska-Świągło i wsp., 2018]. Średnia zawartość Zn w kaszy gryczanej palonej i niepalonej oraz w płatkach owsianych w badaniach przeprowadzonych przez Kota i wsp. wynosiła odpowiednio 33,8 mg/kg, 33,5 mg/kg oraz 31,2 mg/kg [Kot i wsp., 2011]. W niniejszej pracy oznaczono wyższe stężenia Zn w kaszach

gryczanych, natomiast porównywalne w płatkach owsianych. Przeciętna zawartość Zn w kaszach gryczanych palonych wynosiła 52,7 mg/kg, w kaszach niepalonych 44,7 mg/kg, a w płatkach owsianych 30,4 mg/kg. Z kolei w przypadku Cu uzyskano blisko dwukrotnie wyższe zawartości w badanych produktach (kasza gryczana prażona 9,9 mg/kg; kasza gryczana niepalona 10,5 mg/kg; płatki owsiane 4,3 mg/kg) w porównaniu do wyników Kota i wsp. (kasza gryczana prażona 4,8 mg/kg; kasza gryczana niepalona 4,7 mg/kg; płatki owsiane 2,9 mg/kg) [Kot i wsp., 2011].

Pierwiastki toksyczne stanowią szczególne zagrożenie dla zdrowia człowieka ze względu na tendencję do kumulowania się w czasie. Stąd też przewlekłe narażenie, nawet na niewielkie dawki może mieć niekorzystny wpływ na funkcjonowanie organizmu. Do żywności mogą dostać się zarówno na etapie jej wytwarzania za pośrednictwem zanieczyszczonej gleby czy wody, jak również podczas procesów poprodukcyjnych, jakim poddawany jest surowiec. Przeprowadzone badania wykazały, że produkty ryżowe zawierały najwyższe stężenia As i Hg, produkty gryczane charakteryzowały się najwyższą zawartością Cd, a produkty kukurydziane Pb. Arsen może wnikać do organizmu przez skórę i układ oddechowy, jednak głównym źródłem narażenia pozostaje żywność i woda pitna. Produkty zbożowe są wymieniane wśród potencjalnych żywieniowych źródeł ekspozycji na As [Khosravi-Darani i wsp., 2022]. Wyższe zawartości tego pierwiastka są odnotowywane w żywności, w której na etapie uprawy została użyta skażona woda. Ma to istotne znaczenie w przypadku ryżu, ponieważ jest on uprawiany na terenach zalewowych, co w znacznym stopniu przyczynia się do akumulacji As. Obserwacje z niniejszej pracy są zgodne z aktualnie dostępnymi doniesieniami naukowymi potwierdzającymi, że w produktach ryżowych występują znacznie wyższe stężenia As w porównaniu do innych rodzajów produktów naturalnie bezglutenowych. W przypadku kolejnego badanego pierwiastka- Cd, żywność stanowi główne źródło narażenia wśród populacji niepalącej i nienarażonej zawodowo [Schaefer i wsp., 2020]. Produkty zbożowe charakteryzują się wysoką zdolnością do absorbowania tego pierwiastka z gleby. Istotne znaczenie odgrywa skażenie środowiska- żywność pozyskiwana z zanieczyszczonych terenów charakteryzuje się istotnie wyższą zawartością Cd. W badaniach własnych (**P.1** i **P.3**) uzyskano wyniki porównywalne z doniesieniami innych autorów zacytowanych w powyższych publikacjach. W przypadku Pb, podobnie jak w Cd, u osób niepalących papierosów, nienarażonych zawodowo, do ekspozycji na Pb dochodzi najczęściej w wyniku pobrania z żywnością. Znacząco wyższe zawartości Pb w porównaniu do wyników otrzymanych w niniejszej pracy były odnotowane przez naukowców z Chin, Turcji, Nigerii oraz Ghany [Rohenberg i wsp., 2007; Unal i wsp., 2017; Larsen i wsp., 2020]. W produktach spożywczych najpowszechniej spotykaną formą Hg jest organiczna metylortęć, która charakteryzuje się wysoką wchłanianiałością z przewodu pokarmowego. Duże ilości tego związku są stwierdzane w rybach i owocach morza [WHO, 2021]. Zauważono, że również produkty zbożowe, szczególnie ryż, pozyskiwane ze skażonych terenów mogą stanowić źródło ekspozycji na metylortęć [Li i wsp., 2012]. Zawartość Hg w glebie jest skorelowana z zawartością w korzeniach roślin. Ponadto wyższe zawartości Hg były odnotowywane w kukurydzy uprawianej na obszarach wokół elektrowni węglowych [Li i wsp., 2017]. Zawartości Hg w produktach naturalnie bezglutenowych wykazane w niniejszej pracy były porównywalne z wynikami innych autorów, dokładnie omówionych w pracach **P.1** oraz **P.3**.

Istnieje kilka doniesień opisujących metody postępowania po zbiorze, które mogłyby zmniejszyć zawartość metali toksycznych w ziarnie. Jedną z nich jest polerowanie ziarna. Jo i Todorov przeprowadzili badania ryżu brązowego i porównywali stężenie wybranych pierwiastków w ziarnach i w otrębach, w zależności od stopnia oczyszczenia ziarna (30%, 50%, 70%, 100%). W ziarnie poddanym pełnemu oczyszczeniu stwierdzono istotnie niższą zawartość As, Cd, Pb i Hg w porównaniu do pełnego ziarna. W otrębach wykryto wyższe zawartości wszystkich badanych pierwiastków niż w bielmie, co wyjaśnia, dlaczego całe ziarna zawierają wyższe stężenia

pierwiastków toksycznych [Jo i Todorov, 2019]. Podobne zależności zaobserwowano w niniejszej pracy, jak również w badaniach przeprowadzonych przez Menona i wsp., Lin i wsp. oraz Punshon i Jackson [Punshon i Jackson, 2018; Lin i wsp., 2019; Menon i wsp., 2020]. Wśród kolejnych czynników, które mogą wpływać na zmniejszenie zawartości As, Cd oraz Pb w produkcie, opisywane jest wielokrotne przepłukiwanie ryżu przed obróbką termiczną, jak również gotowanie w dużej ilości wody oraz pod zwiększonym ciśnieniem [Shariatifar i wsp., 2020].

W badaniach własnych nie wykazano podwyższonego ryzyka zdrowotnego związanego z narażeniem na pierwiastki toksyczne w wyniku konsumpcji analizowanych produktów. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki oszacowanego narażenia były znacząco niższe niż obserwowane przez innych autorów. Jest to częściowo związane z niskim statystycznym spożyciem badanych produktów ryżowych (**P.3**), jak również niskim spożyciem pozostałych grup produktów bezglutenowych wykazanych w badaniu ankietowym przeprowadzonym w pracy **P.1**. Celem porównania oszacowano także narażenie zdrowotne z uwzględnieniem danych literaturowych dotyczących przeciętnej konsumpcji ryżu w Tajlandii oraz wyników badań własnych uzyskanych dla produktów ryżowych importowanych z tego kraju. Zaobserwowano, że spożycie ryżu, w ilościach średnich dla populacji Tajskiej, może być związane z niekorzystnymi skutkami zdrowotnymi wynikającymi z narażenia na As. Jeśli chodzi o pozostałe pierwiastki, oszacowana wartość THQ nie przekraczała ustalonego limitu. Odnotowano również podwyższoną wartość wskaźnika HI, co może wskazywać na efekt addytywny spożycia toksycznych pierwiastków z ryżem i powodować niekorzystne skutki dla zdrowia. Dokładne omówienie wyników z porównaniem do innych badaczy zostało przedstawione w publikacjach **P.1** oraz **P.3**.

Przeprowadzone, zgodnie z realizowanym w ramach Szkoły Doktorskiej Indywidualnym Planem Badawczym (IPB), badania pozwoliły na uzupełnienie brakujących w piśmiennictwie naukowym danych dotyczących oceny jakości produktów naturalnie bezglutenowych. Wyniki badań spotkały się z zainteresowaniem środowiska naukowego, czego potwierdzeniem są liczne cytowania opublikowanych prac.

Warto również podkreślić, że wyniki te zostały szeroko rozpowszechnione na forum krajowym jak i międzynarodowym. Z punktu widzenia konsumentów (szczególnie osób stosujących dietę bezglutenową) uzyskane wyniki stanowią cenne źródło praktycznych informacji, przydatnych podczas komponowania codziennych jadłospisów.

Otrzymane wyniki stanowią podstawę do kontynuacji badań pod kątem biodostępności składników mineralnych, co byłoby w przyszłości przydatne w ocenie wartości żywieniowej produktów bezglutenowych.

5. Wnioski

Wyniki uzyskane w pracach **P.1-P.3** pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Wszystkie badane podgrupy produktów zawierają znaczące ilości Cu, a produkty ryżowe dodatkowo Mn oraz Se i mogą być uznane za źródło tych składników w diecie dorosłych Europejczyków.
2. Biorąc pod uwagę górny tolerowany poziom spożycia Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn i Se oraz zawartości tych pierwiastków w badanych produktach, ryzyko wystąpienia niepożądanych skutków zdrowotnych związanych z ich spożywaniem jest niskie.
3. Produkty naturalnie bezglutenowe różniły się zawartością badanych pierwiastków w zależności od rodzaju produktu. Produkty pełnoziarniste charakteryzowały się wyższym stężeniem pierwiastków toksycznych w porównaniu do produktów oczyszczonych.
4. Dostępne na polskim rynku produkty naturalnie bezglutenowe można uznać za bezpieczne do spożycia w aspekcie narażenia na As, Cd, Pb oraz Hg. Przekroczenie aktualnie ustalonych limitów zostało odnotowane jedynie w pojedynczych próbach.
5. Istnieje potrzeba wyznaczenia maksymalnych dopuszczalnych limitów As oraz Hg w produktach zbożowych innych od ryżu.

Podsumowując, należy stwierdzić, że istnieje potrzeba monitorowania zawartości pierwiastków toksycznych nie tylko w produktach zbożowych, ale i w pozostałych grupach produktów spożywczych wchodzących w skład przeciętnej codziennej diety mieszkańców Polski, co umożliwiłoby określenie dziennego pobrania As, Cd, Pb oraz Hg. Działania te mogą przyczynić się do opracowania nowelizacji przepisów prawnych i w konsekwencji podniesienia jakości i bezpieczeństwa żywności. Ponadto, istotna jest również ocena ryzyka i możliwych skutków zdrowotnych wynikających z narażenia na pierwiastki toksyczne występujące w żywności. Przeprowadzone badania mogą być wykorzystane w opiniach naukowych Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności dotyczących oceny narażenia na As, Cd, Pb oraz Hg z żywności. Ograniczenie ekspozycji na pierwiastki toksyczne jest ważne z punktu widzenia zdrowia publicznego.

6. Piśmiennictwo

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Substance Priority List, 2022, online: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>, dostę: 24.04.2023
2. Al-Toma A., Volta U., Auricchio R., Castillejo G., Sanders D.S., Cellier C., Mulder C.J., Lundin K.E.A. European Society for the Study of Coeliac Disease (ESsCD) guideline for coeliac disease and other gluten-related disorders. *United European Gastroenterol Journal* 2019: 7(5), 583-613. doi:10.1177/2050640619844125
3. Antoine J.M.R., Hoo Fung L.A., Grant C.N., Dennis H.T., Lalor G.C. Dietary intake of minerals and trace elements in rice on the Jamaican market. *Journal of Food Composition and Analysis* 2012: 26, 111–121.
4. Aune D., Keum N., Giovannucci E., Fadnes L.T., Boffetta P., Greenwood D.C., Tonstad S., Vatten L.J., Riboli E., Norat T. Whole grain consumption and risk of cardiovascular disease, cancer, and all cause and cause specific mortality: Systematic review and dose-response meta-analysis of prospective studies. *British Medical Journal* 2016: 353, i2716. doi:10.1136/bmj.i2716
5. Babaali E., Rahmdel S., Berizi E., Akhlaghi M., Götz F., Mazloomi S.M. Dietary intakes of zinc, copper, magnesium, calcium, phosphorus, and sodium by the general adult population aged 20–50 years in Shiraz, Iran: a total diet study approach. *Nutrients* 2020: 12(11), 3370. doi:10.3390/nu12113370
6. Ballesterro-Fernández C., Varela-Moreiras G., Úbeda N., Alonso-Aperte E. Nutritional status in Spanish adults with celiac disease following a long-term gluten-free diet is similar to non-celiac. *Nutrients* 2021: 13, 1626. doi:10.3390/nu13051626
7. Benisi-Kohansal S., Saneei P., Salehi-Marzijarani M., Larijani B., Esmailzadeh A. Whole-grain intake and mortality from all causes, cardiovascular disease, and cancer: A systematic review and dose-response meta-analysis of prospective cohort studies. *Advances in Nutrition* 2016: 7, 1052–1065. doi:10.3945/an.115.011635
8. Calvo-Lerma J., Crespo-Escobar P., Martínez-Barona S. Differences in the macronutrient and dietary fibre profile of gluten-free products as compared to their gluten-containing counterparts. *European Journal of Clinical Nutrition* 2019: 73, 930–936. doi:10.1038/s41430-018-0385-6
9. Cano-Lamadrid M., Girona D., García-García E., Dominguis-Rovira V., Domingo C., Sendra E., Lopez-Lluch D., Carbonell Barrachina A.A. Distribution of essential and non-essential elements in rice located in a Protected Natural Reserve “Marjal dePego-Oliva”. *Journal of Food Composition and Analysis* 2020: 94, 103654. doi:10.1016/j.jfca.2020.103654
10. Cardo A., Churruca I., Lasa A., Navarro V., Vázquez-Polo M., Perez-Junkera G., Larretxi I. Nutritional imbalances in adult celiac patients following a gluten-free diet. *Nutrients* 2021: 13(8), 2877. doi:10.3390/nu13082877
11. Chaudhari P.R., Tamrakar N., Singh L., Tandon A., Sharma D. Rice nutritional and medicinal properties: A review article. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 2018: 7, 150–156.
12. Choi M.K., Bae Y.J. Dietary intake and urinary excretion of manganese in Korean healthy adults. *Biological Trace Element Research* 2020: 196, 384–392. doi:10.1007/s12011-019-01932-y
13. Cutelu A., Susman I.E., Duta D.E., Belc N. Nutritional and functional properties of gluten-free flours. *Applied Science* 2021: 11, 6283. doi:10.3390/app11146283
14. Enaud R., Tetard C., Dupuis R., Laharie D., Lamireau T., Zerbib F., Rivière P., Shili-Mismoudi S., Poullenot F. Compliance with gluten free diet is associated with better quality of life in celiac disease. *Nutrients* 2022: 12, 14(6), 1210. doi:10.3390/nu14061210
15. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO Stat 2021, online: <https://www.fao.org/faostat/en/#home>, dostę: 15.05.2023
16. Fardet, A. Minimally processed foods are more satiating and less hyperglycemic than ultra-processed foods: A preliminary study with 98 ready-to-eat foods. *Food & Function* 2016: 7, 2338–2346. doi:10.1039/c6fo00107f

17. Filippini T., Cilloni S., Malavolti M., Violi F., Malagoli C., Tesauro M., Bottecchi I., Ferrari A., Vescovi L., Vinceti M. Dietary intake of cadmium, chromium, copper, manganese, selenium and zinc in a Northern Italy community. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 2018: 50, 508–517. doi:10.1016/j.jtemb.2018.03.001
18. Gajewski P. *Interna Szczeklika. Mały podręcznik 2022/23*, Wydawnictwo Medycyna Praktyczna, Kraków 2022.
19. Giménez-Bastida J.A., Zieliński H. Buckwheat as a functional food and its effects on health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2015: 63, (36), 7896-7913. doi:10.1021/acs.jafc.5b02498
20. Gliszczyńska-Świgło A., Klimczak I., Rybicka I. Chemometric analysis of minerals in gluten-free products. *Journal of Science and Food Agriculture* 2018: 98(8), 3041-3048. doi:10.1002/jsfa.8803
21. Guo S., Frazer D.M., Anderson G.J. Iron homeostasis: transport, metabolism, and regulation. *Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care* 2016: 19, 276–281. doi:10.1097/MCO.0000000000000285
22. Hensawang S., Lee B.T., Kimb K.W., Chanpiwat P. Probabilistic assessment of the daily intake of microelements and toxic elements via the consumption of rice with different degrees of polishing. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2020: 100, 4029–4039. doi:10.1002/jsfa.10448
23. Huang K., Fang H., Yu D., Guo Q., Xu X., Ju L., Cai S., Yang Y., Wei X., Zhao L. usual intake of micronutrients and prevalence of inadequate intake among Chinese adults: Data from CNHS 2015–2017. *Nutrients* 2022: 14(22), 4714. doi:10.3390/nu14224714
24. Hussain M.I., Farooq M., Syed Q.A., Ishaq A., Al-Ghamdi A.A., Hatamleh A.A. Botany, nutritional value, phytochemical composition and biological activities of quinoa. *Plants* 2021: 10, 2258. doi:10.3390/plants10112258
25. International Agency for Research on Cancer (IARC). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*; IARC: Lyon, France, 2020.
26. Janowska-Miasik E., Waśkiewicz A., Witkowska A.M., Drygas W., Markhus M.W., Zujko M.E., Kjelleve M. Diet quality in the population of Norway and Poland: differences in the availability and consumption of food considering national nutrition guidelines and food market. *British Medical Central Public Health* 2021: 9, 21(1), 319. doi:10.1186/s12889-021-10361-3
27. Jo G., Todorov T.I. Distribution of nutrient and toxic elements in brown and polished rice. *Food Chemistry* 2019: 289, 299–307. doi:10.1016/j.foodchem.2019.03.040
28. Kashian S., Fathivand A.A. Estimated daily intake of Fe, Cu, Ca and Zn through common cereals in Tehran, Iran. *Food Chemistry* 2015: 176, 193–196. doi:10.1016/j.foodchem.2014.12.021
29. Kaur S., Kumar K., Singh L., Sharanagat V.S., Nema P.K., Mishra V., Bhushan B. Gluten-free grains: Importance, processing and its effect on quality of gluten-free products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2022: 12:1-28. doi:10.1080/10408398.2022.2119933
30. Khosravi-Darani K., Rehman Y., Katsoyiannis I.A., Kokkinos E., Zouboulis A.I. Arsenic exposure via contaminated water and food sources. *Water* 2022: 14, 1884. doi:10.3390/w14121884
31. Kieliszek M., Błazejak S. Current knowledge on the importance of selenium in food for living organisms: A review. *Molecules* 2016: 21, 609. doi:10.3390/molecules21050609
32. Kot A., Zaręba S., Wyszogrodzka-Koma L. Ocena zawartości miedzi i cynku w wybranych produktach zbożowych. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 2011, 1, 32-37.
33. Kumar A., Kumar A., M.M.S. C-P., Chaturvedi A.K., Shabnam A.A., Subrahmanyam G., Mondal R., Gupta D.K., Malyan S.K., Kumar S.S., Khan S., Yadav K.K. Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020: 17(7), 2179. doi:10.3390/ijerph17072179
34. Larsen K.V., Cobbina S.J., Ofori S.A., Addo, D. Quantification and health risk assessment of heavy metals in milled maize and millet in the Tolon District, Northern Ghana. *Food Science and Nutrition* 2020: 8, 4205–4213.

35. Laskowski W., Górską-Warsewicz H., Rejman K., Czeczotko M., Zwolińska J. How important are cereals and cereal products in the average polish diet? *Nutrients* 2019: 21, 11(3), 679. doi:10.3390/nu11030679
36. Li P., Feng X., Yuan X., Chan H.M., Qiu G., Sun G.X., Zhu Y.G. Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China. *Environment International* 2012: 15, 49, 18-23. doi:10.1016/j.envint.2012.08.006
37. Li R., Wu H., Ding J., Fu W., Gan L., Li Y. Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants. *Scientific Reports* 2017: 7, 46545. doi:10.1038/srep46545
38. Lin H., Santa-Rios A., Barst B.D., Basu N., Bayena S. Occurrence and bioaccessibility of mercury in commercial rice samples in Montreal (Canada). *Food and Chemical Toxicology* 2019: 126, 72–78. doi:10.1016/j.fct.2019.02.006
39. Llanaj E., Ahanchi N.S., Dizdari H., Taneri P.E., Niehot C.D., Wehrli F., Khatami F., Raeisi-Dehkordi H., Kastrati L., Bano A., Glisic M., Muka, T. Buckwheat and cardiometabolic health: a systematic review and meta-analysis. *Journal of Personalized Medicine* 2022: 12, 1940. doi:10.3390/jpm12121940
40. Mármol-Soler C., Matias S., Miranda J., Larretxi I., Fernández-Gil M.D.P., Bustamante M.Á., Churrua I., Martínez O., Simón E. Gluten-Free products: do we need to update our knowledge? *Foods* 2022: 28, 11(23), 3839. doi:10.3390/foods11233839
41. Masindi V., Mkhonza P., Tekere M. Sources of heavy metals pollution Remediation of Heavy Metals, Environmental Chemistry for a Sustainable World 70Chapter: Sources of Heavy Metals Pollution Springer 2021. doi:10.1007/978-3-030-80334-6_17
42. Mason J.B., Booth S.L Vitamins, trace minerals, and other micronutrients. In: Goldman L., Schafer A.I., editors. *Goldman-Cecil Medicine* 26th edition. Maryland Heights, MO: Elsevier 2020, 73-79.
43. Maywald M., Rink L. Zinc in human health and infectious diseases. *Biomolecules* 2022: 12, 1748. doi:10.3390/biom12121748
44. McRae M.P. Health benefits of dietary whole grains: an umbrella review of meta-analyses. *Journal of Chiropractic Medicine* 2017: 16(1), 10-18. doi:10.1016/j.jcm.2016.08.008
45. Menon M., Sarkar B., Hufton J., Reynolds C., Reinac S.V., Young S. Do arsenic levels in rice pose a health risk to the UK population? *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2020: 197, 110601. doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110601
46. Meydani, M. Potential health benefits of avenanthramides of oats. *Nutritional Reviews* 2009: 67, 731–735.
47. Mhundu F., Chen K., Wang Y., Liu Y., Zhang Y., Pan X., Cheng Y., Liu Y., Zhang W. Probabilistic risk assessment of dietary exposure to cadmium in residents of Guangzhou, China—young children potentially at a health risk. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2022: 19, 9572. doi:10.3390/ijerph19159572
48. Miah M.R., Ijomone O.M., Okoh C.O.A., Ijomone O.K., Akingbade G.T., Ke T., Krum B., da Cunha Martins A., Akinyemi A., Aranoff N., Antunes Soares F.A., Bowman A.B., Aschner M. The effects of manganese overexposure on brain health. *Neurochemistry International* 2020: 135, 104688. doi:10.1016/j.neuint.2020.104688
49. Mitek M., Leszczyński K. Wybrane zagadnienia z technologii żywności pochodzenia roślinnego. SGGW Warszawa 2014.
50. Monteiro C.A., Cannon G., Lawrence M., da Costa Louzada M.L., Pereira Machado P. Ultra-processed foods, diet quality, and health using the NOVA classification system, Food and Agriculture Organization of the United Nations 2019.
51. Myhrstad M.C.W., Slydahl M., Hellmann M., Garnweidner-Holme L., Lundin K.E.A., Henriksen C., Telle-Hansen V.H. Nutritional quality and costs of gluten-free products: a case-control study of food products on the Norwegian market. *Food and Nutrition Research* 2021: 26, 65. doi:10.29219/fnr.v65.6121
52. National Institutes of Health (NIH) Office of Dietary Supplements, Magnesium fact sheet for health professionals, 2022, online: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-HealthProfessional/#h5>, dostęp: 24.04.2023

53. Ng C.Y., Wang M. The functional ingredients of quinoa (*Chenopodium quinoa*) and physiological effects of consuming quinoa: A review. *Food Frontiers* 2021: 2, 329–356. doi:10.1002/fft2.109
54. Nordberg G.F., Bernard A., Diamond G.L., Duffus J.H., Illing P., Nordberg M., Skerfving S. Risk assessment of effects of cadmium on human health (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2018, 90, 4, 755-808. doi:10.1515/pac-2016-0910
55. Paudel D., Dhungana B., Caffè M., Krishnan P. A Review of health-beneficial properties of oats. *Foods* 2021: 10, 2591. doi:10.3390/foods10112591
56. Peana M., Pelucelli A., Chasapis C.T., Perlepes S.P., Bekiari V., Medici S., Zoroddu M.A. Biological effects of human exposure to environmental cadmium. *Biomolecules* 2022: 24, 13(1), 36. doi:10.3390/biom13010036
57. Pinto E., Almeida A., Ferreira I.M.P.L.V.O. Essential and non-essential/toxic elements in rice available in the Portuguese and Spanish markets. *Journal of Food Composition and Analysis* 2016: 48, 81–87. doi:10.1016/j.jfca.2016.02.008
58. Punshon T., Jackson, B.P. Essential micronutrient and toxic trace element concentrations in gluten containing and gluten-free foods. *Food Chemistry* 2018: 252, 258–264. doi:10.1016/j.foodchem.2018.01.120
59. Ren G., Qi J., Zou Y. Association between intake of white rice and incident type 2 diabetes - An updated meta-analysis. *Diabetes Research and Clinical Practice* 2021: 172, 108651. doi:10.1016/j.diabres.2021.108651
60. Revilla P., Alves M.L., Anđelković V., Balconi C., Dinis I., Mendes-Moreira P., Redaelli R., Ruiz de Galarreta J.I., Vaz Pato M.C., Žilić, S., Malvar R.A. Traditional Foods From Maize (*Zea mays* L.) in Europe. *Frontiers in Nutrition*, 2022: 7, 8 683399. doi:10.3389/fnut.2021.683399
61. Rothenberg S.E., Du X., Zhu Y.G., Jay J.A. The impact of sewage irrigation on the uptake of mercury in corn plants (*Zea mays*) from suburban Beijing. *Environmental Pollution* 2007: 149, 246–251.
62. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektóre zanieczyszczeń w środkach spożywczych, online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=celex%3A32006R1881>, dostęp: 5.05.2023
63. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności, zmiany rozporządzeń Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1924/2006 i (WE) nr 1925/2006 oraz uchylecia dyrektywy Komisji 87/250/EWG, dyrektywy Rady 90/496/EWG, dyrektywy Komisji 1999/10/WE, dyrektywy 2000/13/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, dyrektyw Komisji 2002/67/WE i 2008/5/WE oraz rozporządzenia Komisji (WE) nr 608/2004, online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX%3A32011R1169>, dostęp: 5.05.2023
64. Saha S., Rashid K., Sadhukhan P., Agarwal N., Sil, P.C. Attenuative role of mangiferin in oxidative stress-mediated liver dysfunction in arsenic-intoxicated murines. *Biofactors* 2016: 42, 515-532. doi:10.1002/biof.1276
65. Saini S., Saxena S., Samtiya M. Potential of underutilized millets as Nutri-cereal: an overview, *Journal of Food Science and Technology* 2021: 58, 4465–4477. doi:10.1007/s13197-021-04985-x
66. Saneei P., Larijani B., Esmailzadeh A. Rice consumption, incidence of chronic diseases and risk of mortality: meta-analysis of cohort studies. *Public Health and Nutrition* 2017: 20(2), 233-244. doi:10.1017/S1368980016002172
67. Schaefer H.R., Dennis S., Fitzpatrick S. Cadmium: mitigation strategies to reduce dietary exposure. *Journal of Food Science*, 2020: 85 (2), 260-267. doi:10.1111/1750-3841.14997
68. Shariatifar N., Rezaei M., Alizadeh Sani M., Arabameri M. Assessment of rice marketed in Iran with emphasis on toxic and essential elements; effect of different cooking methods. *Biological Trace Element Research* 2020: 198, 721–731. doi:10.1007/s12011-020-02110-1

69. Sharma R., Sharma S., Dar B. N., Singh, B. Millets as potential nutri-cereals: A review of nutrient composition, phytochemical profile and techno-functionality. *International Journal of Food Science & Technology* 2021: 56(8), 3703-3718. doi:10.1111/ijfs.15044
70. Simón E., Larretxi I., Churrica I., Lasa A., Bustamante M.Á., Navarro V., Fernandez-Gil M.d.P., Miranda J. Nutritional and analytical approaches of gluten-free diet in celiac disease, Springer, Switzerland, 2017.
71. Singh, P., Arora, A. Tor A. , Strand T.A., Leffler D.A., Catassi C., Green P.H., Kelly C.P., Ahuja V., Makharia G.K. Global prevalence of celiac disease: systematic review and meta-analysis. *Clinical Gastroenterology and Hepatology* 2018: 16, 823–836. doi:10.1016/j.cgh.2017.06.037
72. Stoś K., Ołtarzewski M., Rychlik E. Dietary patterns of Polish seniors in retirees' households. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 2021: 72(4), 393-401. doi: 10.32394/rpzh.2021.0190.
73. Sue A., Dehlsen K., Ooi C.Y. Paediatric patients with coeliac disease on a gluten-free diet: nutritional adequacy and macro- and micronutrient imbalances. *Current Gastroenterology Reports* 2018: 22, 20(1), 2. doi:10.1007/s11894-018-0606-0
74. Susan A., Rajendran K., Sathyasivam K., Krishnan, U.M. An overview of plant-based interventions to ameliorate arsenic toxicity. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 2019: 109, 838-852. doi:10.1016/j.biopha.2018.10.099
75. Szaflarska-Popławska A., Dolińska A., Kuśmierk M. Nutritional imbalances in Polish Children with coeliac disease on a strict gluten-free diet. *Nutrients* 2022: 14(19), 3969. doi:10.3390/nu14193969
76. Tang Y., Li S., Yan J., Peng J., Weng W., Yao X., Gao A., Cheng, J., Ruan J., Xu B. Bioactive components and health functions of oat. *Food Reviews International* 2022. doi:10.1080/87559129.2022.2029477
77. Unal H., Izli G., Izli N., Asik B.B. Comparison of some physical and chemical characteristics of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grains, CyTA. *Journal of Food* 2017: 15, 257–265. doi:10.1080/19476337.2016.1245678
78. United States Environmental Protection Agency (US EPA), Integrated Science Assessment (ISA) for Lead Final Report, Washington, USA, 2013.
79. Valsta L.M., Tapanainen H., Kortetmäki T., Sares-Jäske L., Paalanen L., Kaartinen N.E., Haario P., Kaljonen M. Disparities in nutritional adequacy of diets between different socioeconomic groups of Finnish adults. *Nutrients* 2022: 14(7), 1347. doi:10.3390/nu14071347
80. Wang H., Fu Y., Zhao Q., Hou D., Yang X., Bai S., Diao X., Xue Y., Shen, Q. Effect of different processing methods on the millet polyphenols and their anti-diabetic potential. *Frontiers in Nutrition* 2022: 9, 780499. doi:10.3389/fnut.2022.780499
81. Winiarska-Mieczan A., Zaricka E., Kwiecień M., Kwiatkowska K., Baranowska-Wójcik E., Danek-Majewska A. Can cereal products be an essential source of Ca, Mg and K in the deficient diets of Poles? *Biological Trace Element Research* 2020: 195(1), 317-322. doi:10.1007/s12011-019-01826-z
82. World Cancer Research Fund/American Institute for Cancer Research. Continuous Update Project Expert Report 2018, online: <https://www.wcrf.org/diet-activity-and-cancer/>, dostęp: 5.05.2023
83. World Health Organisation (WH) office for Europe, Educational course Mercury and human health, 2021, online: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345443/9789289055888-eng.pdf>, dostęp: 24.04.2023
84. World Health Organisation, Healthy diet 2020, online: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/healthy-diet>, dostęp: 24.04.2023
85. Zong G., Gao A., Hu F.B., Sun Q. Whole grain intake and mortality from all causes, cardiovascular disease, and cancer: A meta-analysis of prospective cohort studies. *Circulation* 2016: 133, 2370–2380. doi:10.1161/CIRCULATIONAHA.115.021101

7. Streszczenie w języku polskim

Prawidłowe odżywianie oraz zgodny z aktualnymi rekomendacjami i indywidualnie dobrany poziom aktywności fizycznej są kluczowymi czynnikami w utrzymaniu optymalnego stanu zdrowia człowieka. Dobrze skomponowana dieta powinna dostarczać odpowiednią ilość energii, ograniczać ilość nasyconych kwasów tłuszczowych i kwasów tłuszczowych trans, soli oraz cukru. Istotnym elementem jest również podaż warzyw, owoców, roślin strączkowych, a także pełnoziarnistych produktów zbożowych, zwłaszcza nieprzetworzonych. Odpowiedni dobór produktów, szczególnie zbożowych, ma istotne znaczenie wśród pacjentów ze schorzeniami gluteno-zależnymi. Aktualnie dostępnych jest wiele rodzajów zbóż i pseudozbóż, które naturalnie nie zawierają białek glutenowych. Są to m.in. gryka, proso, kukurydza, komosa, owies oraz ryż. Oprócz dostarczania organizmowi niezbędnych składników odżywczych i mineralnych, żywność stanowi jedną z głównych dróg narażenia na pierwiastki toksyczne. Celem podjętych badań naukowych była ocena produktów naturalnie bezglutenowych pod kątem wybranych aspektów zdrowotnych oraz toksykologicznych. Materiał badawczy stanowiło łącznie 341 produktów pozyskanych spośród 6 rodzajów zbóż i pseudozbóż: gryki, prosa, owsa, komosy ryżowej, kukurydzy oraz ryżu. Przygotowanie prób do oznaczeń zawartości pierwiastków obejmowało zhomogenizowanie prób oraz przeprowadzenie mineralizacji mikrofalowej w systemie zamkniętym. Analizę zawartości składników mineralnych (Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn oraz Se) przeprowadzono z użyciem techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA). Oceniono czy badane produkty mogą być wykorzystywane jako źródło badanych składników mineralnych w diecie dorosłych Europejczyków oraz oszacowano ich górny tolerowany poziom spożycia (P.2). Zawartość pierwiastków toksycznych (As, Cd i Pb) w badanym materiale oznaczono z zastosowaniem metody spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS). Do oznaczeń zawartości Hg zastosowano metodę ASA z wykorzystaniem techniki amalgamacji. Kontrola dokładności zastosowanych metod została przeprowadzona z użyciem certyfikowanych materiałów odniesienia. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej. Ocenę bezpieczeństwa spożycia badanych produktów pod kątem narażenia na pierwiastki toksyczne przeprowadzono za pomocą modeli matematycznych biorących pod uwagę możliwe krótko- i długoterminowe ryzyko wystąpienia działań niepożądanych w wyniku narażenia na As, Cd, Pb oraz Hg (P.1, P.3). Stwierdzono, że wszystkie badane produkty mogą stanowić źródło Cu, a produkty ryżowe dodatkowo źródło Cu, Mn oraz Se w diecie dorosłych Europejczyków. Biorąc pod uwagę górny tolerowany poziom spożycia badanych składników mineralnych oraz zawartości tych pierwiastków w badanych produktach, ryzyko wystąpienia niepożądanych skutków zdrowotnych związane z ich spożyciem jest niskie. Ponadto, dostępne na polskim rynku produkty naturalnie bezglutenowe można uznać za bezpieczne do spożycia pod kątem narażenia na As, Cd, Pb oraz Hg. Przekroczenie aktualnie ustalonych limitów zostało odnotowane jedynie w pojedynczych próbach. Po raz pierwszy oceniono bezpieczeństwo spożycia tak licznej grupy produktów zbożowych naturalnie bezglutenowych. Uzyskane wyniki badań wskazują, że istnieje potrzeba monitorowania zawartości pierwiastków toksycznych nie tylko w produktach zbożowych, ale i w pozostałych grupach produktów spożywczych wchodzących w skład przeciętnej codziennej diety mieszkańców Polski oraz określania dziennego pobrania As, Cd, Pb oraz Hg. Istotne jest także ustalenie maksymalnych dopuszczalnych limitów As oraz Hg w produktach zbożowych innych od ryżu. Działania te mogą przyczynić się do podniesienia jakości i bezpieczeństwa żywności. Ponadto, ważna jest również ocena ryzyka i możliwych skutków zdrowotnych wynikających z narażenia na pierwiastki toksyczne występujące w żywności. Przeprowadzone badania mogą być ujęte w opiniach naukowych Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności dotyczących oceny narażenia na As, Cd, Pb oraz Hg z żywności. Działania zmierzające do ograniczenia ekspozycji na pierwiastki toksyczne są niezwykle ważne z punktu widzenia zdrowia publicznego.

Streszczenie w języku angielskim

Proper nutrition and a physical activity level that meets current recommendations are key factors in maintaining optimal human health. A well-composed diet should provide adequate energy, limit saturated and trans-fatty acids, salt and sugar. The intake of vegetables, fruits, legumes and whole grain cereal products, especially unprocessed cereals, is also important. The appropriate choice of products, especially cereals, is important among patients with gluten-related conditions. A wide range of cereals and pseudo-cereals that naturally do not contain gluten proteins are currently available. These include buckwheat, millet, maize, quinoa, oats and rice. In addition to providing the body with essential nutrients and minerals, food is one of the main routes of exposure to toxic elements. The aim of this research was to evaluate naturally gluten-free products in terms of selected health and toxicological aspects. The research material consisted of a total of 341 products obtained from 6 types of cereals and pseudo-cereals: buckwheat, millet, oats, quinoa, maize and rice. Preparation of the samples for elemental analysis involved homogenising the samples and performing microwave mineralisation in a closed system. Mineral content (Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn and Se) was analysed using the atomic absorption spectrometry (AAS) technique. It was assessed whether the tested products could be used as a source of the analysed minerals in the diet of European adults and their upper tolerable intake level (**P.2**) was estimated. The content of toxic elements (As, Cd and Pb) in the study material was determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The AAS method using the amalgamation technique was used for the determination of Hg content. Accuracy control of the methods used was performed using certified reference materials. The obtained results were subjected to statistical analysis. An evaluation of the safety of consumption of the tested products in terms of exposure to toxic elements was carried out using mathematical models taking into account the possible short- and long-term risk of adverse effects as a result of exposure to As, Cd, Pb and Hg (**P.1, P.3**). It was observed that all the products studied could be a source of Cu, and rice products an additional source of Cu, Mn and Se in the diets of European adults. Taking into account the upper tolerable level of intake of the studied minerals and the content of these elements in the tested products, the risk of adverse health effects associated with their consumption is low. Moreover, naturally gluten-free products available on the Polish market can be considered safe for consumption in terms of exposure to As, Cd, Pb and Hg. Exceedances of currently established limits have only been reported in individual samples. This is the first time that the safe consumption of such a large group of naturally gluten-free cereal products has been assessed. The results of this investigation indicate that there is a need to monitor the content of toxic elements not only in cereal products, but also in other groups of food products included in the average daily diet of Polish citizens and to determine the daily intake of As, Cd, Pb, and Hg. It is also important to set maximum limits for As and Hg in cereal products other than rice. These activities can contribute to increasing food quality and safety. In addition, it is also important to assess the risks and possible health effects resulting from exposure to toxic elements in food. The results of this investigation can be included in the scientific opinions of the European Food Safety Authority regarding the assessment of exposure to As, Cd, Pb and Hg from food. Action to reduce exposure to toxic elements is extremely important from a public health perspective.

8. Content of Toxic Elements in 12 Groups of Rice Products Available on Polish Market: Human Health Risk Assessment



Article

Content of Toxic Elements in 12 Groups of Rice Products Available on Polish Market: Human Health Risk Assessment

Joanna Bielecka *, Renata Markiewicz-Żukowska, Patryk Nowakowski , Monika Grabia , Anna Puścion-Jakubik , Konrad Mielcarek , Krystyna Joanna Gromkowska-Kępka, Jolanta Soroczyńska and Katarzyna Socha

Department of Bromatology, Medical University of Białystok, Mickiewicza 2D Street, 15-222 Białystok, Poland; renmar@poczta.onet.pl (R.M.-Ż.); patryk.nowakowski@umb.edu.pl (P.N.); monika.grabia@umb.edu.pl (M.G.); anna.puscion-jakubik@umb.edu.pl (A.P.-J.); konrad.mielcarek@umb.edu.pl (K.M.); krystyna.gromkowska.kepka@gmail.com (K.J.G.-K.); jolanta.soroczynska@umb.edu.pl (J.S.); katarzyna.socha@umb.edu.pl (K.S.)

* Correspondence: joanna.bielecka@umb.edu.pl; Tel.: +48-85-748-5469

Received: 24 November 2020; Accepted: 17 December 2020; Published: 20 December 2020



Abstract: Background: Rice is one of the most commonly consumed grains. It could be a good source of nutrients in a diet, but its consumption could also contribute to exposure to toxic elements. All rice products available on the Polish market are imported, which may pose a particular concern as to the safety of their consumption. The aim of our study was to estimate the content of As, Cd, Pb, and Hg in rice products and to assess the health risk indicators related to exposure to toxic elements consumed with rice products among the adult population in Poland. Methods: A total of 99 samples from 12 groups of rice products (basmati, black, brown, parboiled, red, wild, white rice and expanded rice, rice flakes, flour, pasta, and waffles) available in the Polish market were obtained. The content of Hg was determined using the atomic absorption spectrometry method (AAS). To measure As, Cd, and Pb, inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was used. The health risk was assessed by calculating several indicators. Results: The average As, Cd, Pb, and Hg contents in all studied products were 123.5 ± 77.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 25.7 ± 26.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 37.5 ± 29.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and 2.8 ± 2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Exceedance of the limit established by the Polish National Food Safety Standard was observed in one sample as regards the As content and exceedance of the European Commission standard in two samples for Hg. The samples of foods imported from European markets ($n = 27$) had statistically higher As content ($p < 0.05$) than those imported from Asian countries ($n = 53$). The values of health risk indicators did not show an increased risk for the Polish adult population. However, the daily intake of 55 g of rice corresponds to the benchmark dose lower confidence limit (BMDL) for Pb. Conclusion: The studied rice products could be regarded as safe for consumption by the Polish population as far as the content of As, Cd, Pb, and Hg is concerned.

Keywords: rice; rice products; pigmented rice; heavy metals; quality evaluation; health risk assessment

1. Introduction

Besides wheat and maize, rice is one of the most commonly grown and consumed grains. This cereal is a staple food in many countries around the world, especially in Asia, but its consumption outside Asia has increased in recent years. According to the Food and Agriculture Organization data, in the years 2015–2017 world rice production reached 498.3 million (mln) metric tons, of which 403.4 mln metric tons was used for food. It is assumed that over the next years, world rice production

will continuously increase to 562.3 mln metric tons (in 2027) and that rice consumption will be higher as well — 459.5 mln metric tons. More than 90% of the rice available on the world market is cultivated in Asian countries, whereas European rice crops constitute only 0.6%. Among the countries with the greatest rice production, China, India, and Indonesia are listed. It is predicted that in 2027, in Europe there will be an increase in rice consumption by 0.66% in comparison with data from 2008 to 2017 [1]. Taking into account the available global statistics, the average rice consumption between 2017 and 2018 was estimated at 53.8 kg per capita per year (4.86 kg per month) [2]. Meanwhile, in Poland average monthly rice consumption per capita in 2018 was estimated at 0.15 kg [3].

The most commonly cultivated rice species is *Oryza sativa* L. (Asian rice), followed by *Oryza glaberrima* S. (African rice). Only slight morphological differences separate these two varieties. Rice is cultivated in many different regions all around the world. The content of nutrients in rice is dependent on the type of soil and the environmental conditions in which it grows [4]. This grain has a high ability to accumulate As and Cd from the soil, and their content in rice depends on growth conditions. Rice is generally grown as a lowland crop in flooded soil under reducing conditions that greatly contribute to excessive As bioaccumulation. On the other hand, aerobic treatment decreases As but increases Cd accumulation in rice grains [5]. Some other metals (e.g., Pb and Hg) have very low solubility in soil and therefore plants absorb very small amounts of them [6]. The steps of processing the grain are dependent on the end product and include drying of the grain, removal of the husk, and milling to remove the bran layer, which is used for white rice production [4]. In addition, in parboiled rice the grain is first soaked in hot water, then steamed before drying. Unpolished grains (whole grains with the germ, bran, and endosperm) are rich in fiber, vitamins— especially B vitamins (thiamine, pantothenic acid, folate) and vitamin E—and minerals such as iron, calcium, and zinc. The polishing process removes the bran and the germ, consequently decreasing the mineral content and hence the nutritional value of rice [7].

The health-promoting and antioxidant properties of selected rice species vary across the varieties. The color of the red and the black (purple) grain species is due to the presence of anthocyanins and proanthocyanidins in the pericarp and aleurone layers. Naturally pigmented species have a greater content of bioactive compounds, such as anthocyanins, tocopherols, phenolic compounds, γ -oryzanol, tocotrienols, phytosterols, and phytic acid compared to non-pigmented ones. Therefore, these grains have a higher nutritional value than white varieties. It was demonstrated that extracts of pigmented rice neutralized reactive oxygen species due to the content of phenolic compounds and anthocyanins [8]. It is important that the health-promoting properties of individual varieties of rice should not be negatively affected by toxic elements. Therefore, it seems crucial to control the content of toxic elements due to their possible negative impact on the bioavailability of nutrients and the risk for human health.

Toxic elements, which are also defined as heavy metals, include metals and metalloids with an atomic density higher than 5 g/cm³ and could have a negative influence on living organisms and the environment [9]. Exceedance of certain threshold concentrations could cause many adverse health effects, considering their tendency for accumulation over time, poor biodegradability, and long biological half-lives. This group comprises, among others, arsenic (As), cadmium (Cd), lead (Pb), and mercury (Hg). As, Cd, Pb, and Hg are classified in the top 10 of the list created by the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), based on the combination of frequency, toxicity, and potential health effects of exposure for humans [10]. Heavy metals are present in the environment due to their natural occurrence (e.g., soil erosion) as well as due to anthropometric emissions. Their toxic outcomes on health depend on the dose and duration of exposure and primarily affect the functioning of the brain, liver, kidneys, and lungs. Numerous long-term impacts of heavy metals on the occurrence of diseases such as Alzheimer's, Parkinson's, and multiple sclerosis are described [9].

As commonly occurs in both organic (As) and inorganic forms (iAs)—as arsenate As(V)/iAs(V) or arsenite As(III)/iAs(III). These forms are also the most prevalent in land-grown foods. This metalloid can be transferred to food mainly through contaminated water and soil. Among the principal routes of

As exposure by humans, food and drinking water are mentioned [11]. The iAs form has significantly higher toxicity and is retained in the body longer compared to organic As. In addition, As and iAs compounds have been categorized by the International Agency for Research on Cancer (IARC) as group 1 carcinogens with sufficient evidence in humans [12]. Exposure to iAs may lead to the development of several cancers, such as skin, kidney, lung, liver, or bladder cancer [12].

Cd and its compounds are also categorized by IARC as group 1 carcinogens [12]. Exposure to this toxic element is associated with increased risk of numerous cancers, such as breast, endometrium, lung, and bladder cancer [13]. Among the main routes of exposure to this toxic element include food, water, air, and soil. Chronic exposure to low doses of Pb is concerning, because lead has the ability to accumulate in the body, in particular in the skeletal system. The central nervous system is the most critical target of Pb toxicity, especially during brain development. In addition, this heavy metal could impair the functioning of several other systems in the body, such as the immune, reproductive, endocrine, gastrointestinal, cardiovascular, and renal systems [14].

The risk of negative health effects has also been demonstrated for Pb. The IARC regards Pb as a class 2A carcinogen, which means that it can probably contribute to the development of cancer in humans [12]. The main routes of exposure to this toxic element include food, water, air, and soil. Chronic exposure to low doses of Pb is concerning, because lead has the ability to accumulate in the body, in particular in the skeletal system. The central nervous system is the most critical target of Pb toxicity, especially during brain development. In addition, this heavy metal could impair the functioning of several other systems in the body, such as the immune, reproductive, endocrine, gastrointestinal, cardiovascular, and renal systems [14].

Three chemical forms of Hg are distinguished: metallic (Hg^0), inorganic (Hg_2^{2+} , Hg_2), and organic Hg (methylmercury (MeHg), dimethylmercury, ethylmercury, phenylmercury). Each of these forms has different bioavailability and exhibits various toxic effects. MeHg has greater toxicity for humans as well as higher absorption from food (95%) compared to iHg (nearly 8%). MeHg is considered to be the most toxic form of organic Hg. The target organ of the toxic influence of Hg is the brain; however, it can also impair the functions of the nervous, renal, and muscular systems [15]. Nevertheless, reports from recent years have demonstrated that rice grains could also contribute to MeHg exposure from the diet [16]. Plant-based foods are regarded as the main sources of toxic elements in the human diet. Various indicators have been designed that can be used to estimate exposure to toxic elements from the diet. To estimate short-term exposure, the following can be used: estimated daily intake (EDI), estimated weekly intake (EWI), provisional tolerable weekly intake (PTWI), provisional tolerable monthly intake (PTMI). Indicators used to assess the risk of long-term negative health effects include the benchmark dose lower confidence limit (BMDL), target hazard quotient (THQ), hazard index (HI), and cancer risk (CR). The selection of an appropriate indicator for a specific element should be based on available literature data regarding its impact on the body. The majority of the available research into human health outcomes of exposure to toxic elements as a result of rice consumption was conducted in Asian countries. Rice species are not cultivated in Poland due to unfavorable climate conditions. All of the rice consumed by Poles is imported, mainly from Asia, South America, Africa, and Southern Europe. Moreover, there is a lack of a comprehensive assessment of exposure to toxic elements with diet in the Polish population. Therefore, there is a need to investigate the content of toxic elements in rice and to assess the safety of consumption of rice products available on the Polish market, which has not been previously addressed. The novel approach of our investigation also involves the measurement of toxic element content in a broad range of rice species, with particular attention to rice products such as pasta, flakes, flour, waffles, and expanded rice, which have not yet been studied in this aspect.

The aim of this study was to estimate the contents of toxic elements (As, Cd, Pb, Hg) in rice samples as well as rice products available on the Polish market and to compare them across different subgroups of products, considering the country of origin. Furthermore, the health risk among the adult Polish population, as well as the risk of selected populations (where rice is produced) resulting from the intake of toxic elements from rice products, was assessed.

2. Materials and Methods

2.1. Sample Collection

The samples ($n = 99$) were purchased in standard packaging available locally in northeastern Poland between March and May 2020. Our sampling strategy aimed to collect as many different subgroups with representative samples as possible. We obtained the following research material: rice flakes (12), white rice (11), basmati rice (10), parboiled rice (10), brown rice (10), rice waffles (9), expanded rice (8), rice pasta (7), rice flour (6), black rice (6), red rice (5), and wild rice (5). Wild rice (*Zizania* sp.), which is not classified in the rice family, was included in the research due to its similarity to *Oryza* spp. Among the subgroups above we chose the products to be studied (a minimum of five samples), each sample in the subgroup being from a different producer, without replication. The samples were representative of the whole Polish market. The largest number of samples was imported from Thailand—18, followed by 16 from Italy, 12 from Pakistan, 9 from Burma, 6 from India, 5 from Cambodia, 3 from Vietnam, 2 from Belgium, and one each from the following countries: Brazil, United States of America, Canada, Bulgaria, Spain, France, and Holland. Out of all the samples collected, 19 producers did not reveal the country of origin of the products.

2.2. Sample Digestion

Whole grains were not rinsed or cooked prior to being prepared for analysis. All samples were homogenized in a stainless-steel mill before digestion, weighed (0.2–0.3 g), and placed in mineralization polytetrafluoroethylene vessels. Then 4 mL of spectrally pure concentrated (69%) HNO₃ was added (Tracepur, Merck, Darmstadt, Germany). Microwave digestion was performed in a closed-loop system (Berghof, Speedwave, Eningen, Germany). The overall process consisted of four steps, presented in Table 1. After mineralization, the samples were quantitatively transferred to polypropylene vessels and then diluted 10 times. The content of As, Cd, and Pb was recalculated and shown as µg/kg of product.

Table 1. Steps and parameters of microwave digestion of rice and rice products in a closed-loop system (Berghof, Speedwave, Eningen, Germany).

Phase	Temperature [°C]	Pressure [atm]	Time [min]	Power [%]
1.	170	20	10	90
2.	190	30	10	90
3.	210	40	10	90
4.	50	40	18	0

2.3. Toxic Elements Analysis

2.3.1. Arsenic, Cadmium, and Lead

Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS, NexION 300D, PerkinElmer, USA) with a kinetic energy discrimination (KED) chamber was used in the case of As, and in the standard mode in the case of Cd and Pb. Kinetic energy discriminations and collisions were used for correcting polyatomic interferences in this configuration. The results were obtained in counts per second (cps) and based on calibration curves, were converted into concentrations. To determine the limit of detection (LOD), 10 independent blank determinations were made. A three-fold standard deviation (SD) from the mean value determined in concentration units was taken as the LOD. The LOD values were 0.019 µg/kg for As, 0.017 µg/kg for Cd, and 0.16 µg/kg for Pb. A detailed description of the parameters on the basis of which the determinations were carried out is presented in Table 2.

Table 2. ICP-MS conditions for As, Cd, Pb determination in rice and rice products.

Parameter	Analytical Conditions		
	As	Cd	Pb
Mode	KED	Standard	Standard
Mass (amu)	75	110	206
		111	207
		113	208
		114	
Dwell Time per amu (ms)	50	50	50
Integration Time (ms)	1000	1000	1000
Detector Calibration Mode	Dual	Dual	Dual
Replicates	5	5	5

ICP-MS – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, KED—kinetic energy discrimination.

2.3.2. Mercury

The determination of Hg content did not require a mineralization process. Hg content was determined by the atomic absorption spectrometry method (AAS) using the amalgamation technique (AMA-254, Leco Corp., Altec Ltd., Prague, Czech Republic). The samples, weighed (0.12–0.15 g) with an accuracy of 1 mg, were placed in a cuvette and analyzed. The first phase lasted 60 s and the samples were dried and burned in oxygen at 600 °C. Then the vapors of mercury passed the catalytic column and were collected by the amalgamator; the process took 150 s. The last phase lasted 45 s: Hg was released from the amalgamator and was measured by atomic absorption spectrometry at a wavelength of 245 nm. The limit of detection was 0.003 ng per sample.

2.3.3. Quality Control

Quality control was performed by analyzing certified reference material (corn flour INCT-CF-3, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland) prior to the start of the analysis and every 10 samples. The results of the quality control are summarized in Table 3.

Table 3. Results obtained in the quality control process.

Element	Precision (%)	Recovery (%)	Declared Concentration in CRM (µg/kg)
As	3.2%	98.5%	10
Cd	2.4%	99.0%	7
Pb	2.4%	99.6%	52
Hg	2.2%	102.0%	1.5

CRM—certified reference material.

2.4. Health Risk Assessment

The risk of adverse health effects resulting from the intake of the studied chemicals from rice consumption was assessed by calculating for each element selected indicators such as the estimated daily intake (EDI), the estimated weekly intake (EWI), the target hazard quotient (THQ), and the hazard index (HI). The THQ is described as the ratio of exposure to a toxic element and the reference dose, which is the highest level at which no negative health effects are expected. Reference doses were established at specific levels for individual trace elements. The HI shows cumulative exposure to several potentially toxic elements, which may be important when separate THQs calculated for individual elements show no potential risk of adverse health effects. THQ and HI were used to estimate non-cancer hazard risk, whereas cancer risk (CR) was calculated in a separate equation. As recommended by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), different indicators were used for the studied elements. For Hg and Cd, the provisional tolerable weekly intake (PTWI) and the provisional tolerable monthly intake (PTMI) were estimated, respectively. For As

and Pb, the benchmark dose lower confidence limits (BMDL) were identified. We determined these indicators in order to evaluate the possible risk of short- and long-term adverse health effects. All the indicators were calculated based on the following equations:

$$EDI = (C \times Cons)$$

where C is the concentration of a given heavy metal in analyzed rice and Cons is the average daily consumption of rice in Poland and in selected countries.

EWI was calculated by multiplying the EDI by 7, corresponding to 7 days.

$$PTWI = EDI \times 7/BW$$

where BW is the average body weight (kg). The PTWI value for Hg was assumed, in line with JECFA guidelines, as 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/week [17].

$$PTMI = EDI \times 30/BW$$

where the JECFA reference for Cd was 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/month [17].

$$BMDL = EDI/BW$$

According to the JECFA, the reference BMDL_{0.5} for As is 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day (the benchmark dose lower confidence limit for a 0.5% increased incidence of lung cancer) and for Pb is 0.02–3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day [17]. BMDL values determine the lowest doses associated with the development of a specific effect on the human body.

$$THQ = (Fr \times D \times Cons \times C)/(RfD \times BW \times T) \times 10^{-3}$$

where Fr is the frequency of exposure (365 days/year), D is the duration of exposure (the average lifetime of 70 years), Cons is the average rice consumption per day (g/day), C is the concentration of the studied elements in the samples (mg/kg), and RfD is the oral reference dose, determined by the United States Environmental Protection Agency (US EPA) for As as 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day, for Cd and Pb as 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day, and for Hg as 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day [18]. T is the overall time of exposure for non-carcinogens (365 days/year \times 70 years).

If the value of the THQ is >1 , it may suggest a potential risk due to the intake of a given heavy metal from rice consumption. When the value is <1 , it could be assumed that there is a low risk of a non-cancerogenic effect.

HI was calculated as a sum of the individual THQ calculated to assess the additive effect of all the pollutants. The reference point in our study was <4 . A higher value would mean a risk of negative health effects.

$$CR = (Fr \times D \times EDI \times Sf)/T \times 10^{-3}$$

where Sf is the slope factor for chemicals known as carcinogens and estimates the probability that an individual will develop cancer if exposed for a lifetime of 70 years. The other individual components of this equation are described above. According to the US EPA, the values of Sf were adopted as follows: for As—1.5 mg/kg/day, for Cd—6.3 mg/kg/day, and for Pb—0.0085 mg/kg/day [18]. CR indicates the probability of developing cancer. A value of CR higher than 10^{-4} means an increased risk of a carcinogenic effect. CR was not evaluated for Hg because, according to the IARC, Hg is not considered to be a potentially carcinogenic element.

The average daily rice consumption in Poland, based on the data above [3], is estimated at 5 g/day for adults. We assumed 70 kg as the average body weight. However, in the health risk assessment for adults, we considered an alternative to the highest permissible per capita consumption of rice in the

Polish population. Based on our results and with regard to the established limits, we calculated the level of consumption that may be related to negative health effects. Due to the fact that the largest number of samples (18) had been imported from Thailand, we also assessed the health risk for this population. For Thai adults, unlike for the Polish population, rice is a staple food and its consumption ranges from 80 to 155 kg per capita per year [19]. To calculate the health risk indicators, the average daily consumption was assumed to be 322 g and 60 kg was taken as the average body mass of a Thai person [20]. This assessment was conducted to learn whether the imported products that we regarded as representative samples from Thailand available on the Polish market could pose a health hazard to Thai residents in terms of the measured content of toxic elements.

2.5. Data Analyses

The data were analyzed using the Statistica software (TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA, USA). The Shapiro–Wilk test was used to assess the conformity of data distribution with normal distribution. Due to the lack of normality in the distribution of data, to compare the content of heavy metals considering the type of product as well as the country of origin, the non-parametric Mann–Whitney U-test and the Kruskal–Wallis Analysis of Variance (ANOVA) were performed. To describe the content of the studied elements in rice and rice products, the median (Me) and quartiles (Q) were used. Additionally, to make it easier to compare our results with those obtained by other researchers, the mean (X), standard deviation (SD), minimum (Min), and maximum (Max) were added in the tables. The correlation of Spearman with the Bonferroni correction was used to check the relationship between the content of the elements tested in all product subgroups. Significant difference values were assumed at $p < 0.05$, $p < 0.01$, and $p < 0.001$. Considering the country of origin, we conducted the analysis taking into account the division into rice imported from Asian ($n = 53$) and European ($n = 27$) markets.

3. Results

3.1. Content of As, Cd, Pb, and Hg

Table 4 contains the levels of heavy metals in the studied rice samples and rice products. In our investigation, the mean As content in all the analyzed products was found to be $123.5 \pm 77.1 \mu\text{g/kg}$ ($n = 99$), with the lowest content ($54.6 \pm 6.3 \mu\text{g/kg}$) determined in pasta ($n = 7$) and the highest ($252.2 \pm 173.6 \mu\text{g/kg}$) in red rice samples ($n = 5$). In contrast, in individual products, the lowest As level was detected in the sample of black rice produced in Thailand ($4.2 \mu\text{g/kg}$) and the highest in black rice imported from Europe ($562.2 \mu\text{g/kg}$). The regulations of the European Commission (EC) determining the standards of maximum levels of certain contaminants in foodstuffs provide the guidelines for iAs content [21]. The speciation of iAs was not performed in our research, therefore the Polish National Food Safety Standard (PNFSS) for total As content in foodstuffs was used [22], which set the maximum level of total As at $500 \mu\text{g/kg}$. In our research, one sample exceeded this limit.

Table 4. Content of As, Cd, Pb, and Hg measured in the studied material.

Type of Rice and Rice Product	n	As [$\mu\text{g}/\text{kg}$]			Cd [$\mu\text{g}/\text{kg}$]			Pb [$\mu\text{g}/\text{kg}$]			Hg [$\mu\text{g}/\text{kg}$]		
		X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)		
Flakes	12	122.2 \pm 58.1 (56.3–246.1)	109.5 (79.2–169.4)	27.9 \pm 22.1 (0.3–73.1)	20.0 (15.0–34.6)	18.4 \pm 13.3 (0.4–48.7)	13.2 (11.7–21.9)	2.5 \pm 1.7 (0.9–7.2)	2.0 (1.4–2.4)				
White	11	96.8 \pm 36.1 (46.0–168.9)	96.6 (72.4–126.0)	23.4 \pm 22.8 (4.2–81.7)	20.8 (5.8–34.1)	26.2 \pm 17.7 (9.7–59.7)	18.6 (11.1–43.7)	2.8 \pm 2.7 (0.1–8.3)	1.6 (1.0–4.5)				
Basmati	10	55.6 \pm 10.3 (39.5–71.5)	57.3 (48.1–61.3)	14.2 \pm 15.2 (1.9–39.5)	4.8 (2.5–30.9)	40.4 \pm 19.1 (17.0–66.0)	44.9 (20.9–52.9)	3.0 \pm 4.3 (0.4–14.8)	1.7 (0.5–3.1)				
Parboiled	10	96.7 \pm 32.7 (53.6–151.3)	97.1 (73.3–115.8)	33.5 \pm 49.8 (8.9–171.6)	16.7 (9.2–25.3)	36.9 \pm 17.0 (17.6–64.1)	37.2 (21.4–48.0)	4.0 \pm 5.0 (0.1–15.8)	1.8 (0.8–5.8)				
Brown	10	204.6 \pm 75.2 (113.0–314.5)	199.8 (149.0–277.5)	23.8 \pm 29.8 (1.9–103.0)	14.1 (8.8–25.7)	34.1 \pm 34.5 (9.3–106.7)	18.4 (15.7–35.6)	2.3 \pm 1.7 (0.2–5.9)	1.8 (1.3–3.5)				
Waffles	9	178.9 \pm 33.5 (124.3–232.9)	173.3 (158.2–202.7)	18.7 \pm 14.1 (8.6–40.3)	9.7 (9.2–34.1)	56.4 \pm 46.2 (14.8–134.8)	27.6 (19.8–96.5)	3.5 \pm 1.7 (0.3–6.2)	3.5 (2.8–4.5)				
Expanded	8	105.7 \pm 28.4 (66.3–160.8)	104.8 (87.0–117.4)	16.6 \pm 12.8 (6.3–46.6)	13.9 (9.0–16.9)	79.2 \pm 36.8 (21.4–135.6)	79.3 (54.0–105.1)	2.7 \pm 1.9 (1.1–6.5)	1.7 (1.4–3.8)				
Pasta	7	54.6 \pm 6.3 (48.0–65.2)	54.3 (48.4–58.4)	20.5 \pm 11.3 (8.0–37.3)	17.9 (12.5–35.0)	31.6 \pm 14.6 (18.9–60.1)	24.5 (23.6–42.9)	3.7 \pm 2.4 (1.1–7.3)	4.3 (1.2–5.4)				
Black	6	127.8 \pm 78.8 (4.2–236.3)	124.4 (101.1–176.5)	44.8 \pm 40.9 (8.4–122.1)	32.3 (21.5–52.5)	25.3 \pm 10.8 (13.7–42.3)	23.7 (15.6–32.6)	2.4 \pm 1.6 (1.3–5.3)	1.6 (1.4–2.7)				
Flour	6	100.5 \pm 44.7 (65.1–187.3)	89.5 (69.3–102.1)	50.2 \pm 21.8 (21.4–85.7)	48.1 (38.8–59.2)	46.3 \pm 7.5 (36.5–54.3)	46.6 (39.2–54.3)	1.8 \pm 0.8 (1.0–3.1)	1.6 (1.4–2.4)				
Red	5	252.2 \pm 173.6 (157.5–562.2)	176.6 (176.4–188.6)	18.6 \pm 16.3 (2.3–45.1)	14.2 (10.1–21.1)	19.6 \pm 11.3 (11.6–39.4)	14.7 (13.7–18.4)	2.7 \pm 0.6 (2.1–3.7)	2.5 (2.4–3.0)				
Wild	5	132.3 \pm 67.4 (14.7–182.7)	157.0 (142.1–165.1)	26.6 \pm 16.7 (10.0–54.1)	21.3 (19.7–27.7)	39.1 \pm 41.7 (9.6–106.6)	14.6 (12.0–52.9)	2.2 \pm 1.5 (1.2–4.8)	1.5 (1.4–2.0)				
TOTAL	99	123.5 \pm 77.1 (4.2–562.2)	107.2 (66.0–165.1)	25.7 \pm 26.5 (0.3–171.6)	17.9 (9.2–35.0)	37.5 \pm 29.3 (0.4–135.6)	24.5 (16.2–52.7)	2.8 \pm 2.6 (0.1–15.8)	2.1 (1.3–3.6)				

X—mean, SD—standard deviation, Min—minimum, Max—maximum, Me—median, Q₁—lower quartile, Q₃—upper quartile.

The average level of Cd in all the examined products was measured at 25.7 ± 26.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Taking into account the individual subgroups of products, the greatest Cd content was detected in flour ($n = 6$, 50.2 ± 21.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), whereas basmati rice samples had the lowest Cd level ($n = 10$, 14.2 ± 15.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$). However, among the individual products, the highest Cd was found in parboiled rice imported from Thailand (171.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$), whereas the lowest was in flakes produced in Europe (0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$). The EC standards of Cd levels in rice was established at 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [23]. No exceedance of the limits was revealed.

Next, the mean Pb content in all samples ($n = 99$) was assessed and was found to be 37.5 ± 29.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The highest Cd levels were observed in expanded rice products ($n = 8$, 79.2 ± 36.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$), whereas the lowest was in flakes ($n = 12$, 18.4 ± 13.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$). As in the case of Cd, the lowest content of Pb was identified in one sample of flakes from the European market (0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), and the highest in expanded rice (135.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$). According to the EC regulations, the maximum permissible Pb content in grains is 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$. No exceedance of the limit was noted in any product [23].

The last toxic element we studied was Hg. Its average content in all the products was 2.8 ± 2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The highest mean Hg level was detected in parboiled rice ($n = 10$, 4.0 ± 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$), whereas the lowest was in flour (1.8 ± 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$). However, two individual parboiled rice products proved to have the lowest (0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, produced in Cambodia) as well as the highest (15.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, imported from India) Hg content observed. The EC regulation prescribes that the maximum level of total Hg in rice is 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [24]. Two samples were recorded to exceed the acceptable standard.

Table 5 presents significant differences in the content of the studied elements across the particular subgroups, detected in statistical analyses. The highest number of statistically significant differences regarded the content of arsenic. The measured content of As in pasta samples differed from the content of As in brown and red rice ($p < 0.05$). Additionally, the content of As in basmati rice was significantly different from the content of As in red ($p < 0.05$) and brown rice ($p < 0.001$). Significant differences between the content of As in waffles and pasta were also discovered ($p < 0.001$). As far as Cd content is concerned, the conducted statistical analyses showed that it differed between the flour and basmati rice subgroups ($p < 0.05$). With regard to Pb levels in the measured samples, a significant difference was found between white and expanded as well as red rice ($p < 0.05$) and between flakes and expanded rice products ($p < 0.001$). On the other hand, considering Hg concentration, no significant differences were found among the analyzed subgroups.

Table 5. Significant differences detected in the statistical analysis.

Analyzed Parameter	As	p-Value	Cd	p-Value	Pb	p-Value
Subgroups among which differences were found	pasta—brown rice	$p < 0.05$	Flour—basmati rice	$p < 0.05$	white rice—expanded rice	$p < 0.05$
	pasta—red rice	$p < 0.05$			white rice—red rice	
	basmati rice—red rice	$p < 0.05$				
	basmati rice—brown rice	$p < 0.001$				
	waffles—pasta	$p < 0.001$			flakes—expanded rice	$p < 0.01$

p-Value—statistical significance level.

In the subgroup analysis, in white rice and in basmati rice significant correlations between Cd and Pb ($r = 0.78$, $p < 0.05$) were observed. In expanded rice as well as in black rice, significant correlations ($r = -0.74$, $p < 0.05$) for Cd and As were detected. Additionally, a significant correlation was found between Pb and Hg ($r = -0.66$, $p < 0.05$) in the parboiled rice samples.

Taking into account the country of origin of the studied products, the analyses were carried out on 53 items produced in Asia and 27 samples from the European markets. The average As content in European rice (153.4 ± 110.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was higher than in Asian rice (106.4 ± 56.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and this difference was statistically significant ($p < 0.05$). However, in the remaining analyses no significant differences were found. The following mean contents of the studied elements in Asian and European samples were detected: Cd 27.7 ± 30.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vs. 25.7 ± 24.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Pb 33.5 ± 22.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vs. $38.0 \pm$

30.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and Hg $3.0 \pm 3.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ vs. $2.8 \pm 2.2 \mu\text{g}/\text{kg}$. The determined contents of the studied elements with regard to the market of origin are presented in Figure 1.

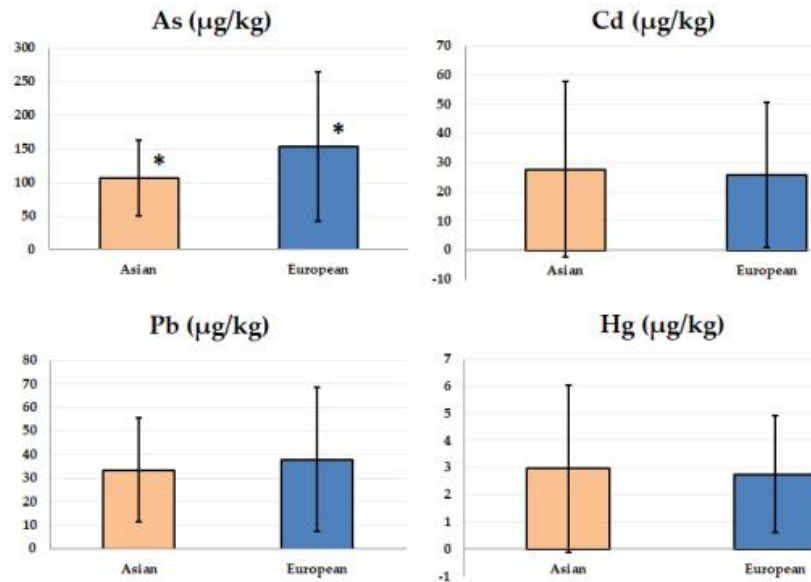


Figure 1. Content of the studied elements (mean \pm standard deviation) in samples from Asian and European markets. * $p < 0.05$.

3.2. Health Risk Assessment for Polish Population

The health risk indicators for each product individually, as well as considering all separated subgroups, were calculated based on the equations described in the section on materials and methods. Table 6 shows the values of EDI and EWI (EDI value multiplied by 7) indicators for the Polish population. The overall mean EDI of As was established as 0.00062 mg/day. Among the subgroups, red rice samples had the highest average EDI of As (0.00126 mg/day), whereas pasta samples had the lowest EDI score (0.00027 mg/day). The minimum EDI was established for black rice (0.00002 mg/day), whereas the maximum value (0.00281 mg/day) was for red rice. Regarding all the products tested, the EDI of Cd was calculated at 0.00013 mg/day. Flour samples proved to contain the highest EDI of Cd (0.00025 mg/day), whereas basmati rice products contained the lowest (0.00007 mg/day). The EDI of Cd for an individual product ranged from an undetectable level for flakes to 0.00086 mg/day for parboiled rice. As for the next studied element, the average EDI of the Pb value for all the products tested was established as 0.00019 mg/day. Taking into account the subdivision into groups, red rice was found to have the minimum average EDI of Pb (0.00010 mg/day), whereas expanded rice had the maximum level (0.00040 mg/day). The individual product with the greatest EDI of Pb was expanded rice (0.0068 mg/day), in contrast to flakes, where the EDI was nearly zero. The lowest average EDI of Hg for all the products (0.00001 mg/day) was estimated. In 10 out of all the 12 subgroups of rice products, the EDI of Hg had the lowest value (0.00001 mg/day). In the remaining two subgroups (pasta and parboiled rice), the EDI was calculated to be 0.00002 mg/day. The minimum value of the EDI of Hg, which was not detectable, was recorded in one half of the subgroups of products. The greatest EDI was observed in the parboiled rice sample (0.00008 mg/day).

Table 6. The values of EDI and EWI estimated for the Polish population for each subgroup of studied products.

Type of Rice Product	n	EDI [mg/day/EWI [mg/week]					EWI				
		As	Cd	Pb	Hg	As	Cd	Pb	Hg		
Flakes	12	0.00061 ± 0.00029 (0.00028–0.00123)	0.00428 ± 0.00203 (0.00197–0.00861)	0.00014 ± 0.00011 (0.00000–0.00037)	0.00098 ± 0.00077 (0.00001–0.00256)	0.00014 ± 0.00011 (0.00000–0.00037)	0.00064 ± 0.00046 (0.00001–0.00171)	0.00001 ± 0.00001 (0.00000–0.00004)	0.00008 ± 0.00006 (0.00003–0.00025)		
White	11	0.00048 ± 0.00018 (0.00023–0.00084)	0.00339 ± 0.00126 (0.00161–0.00591)	0.00012 ± 0.00011 (0.00002–0.00041)	0.00082 ± 0.00080 (0.00015–0.00286)	0.00013 ± 0.00009 (0.00005–0.00030)	0.00092 ± 0.00062 (0.00034–0.00209)	0.00001 ± 0.00001 (0.00000–0.00004)	0.00010 ± 0.00009 (0.00000–0.00029)		
Basmati	10	0.00028 ± 0.00005 (0.00020–0.00036)	0.00194 ± 0.00036 (0.00138–0.00250)	0.00007 ± 0.00008 (0.00001–0.00020)	0.00050 ± 0.00053 (0.00007–0.00138)	0.00020 ± 0.00010 (0.00009–0.00033)	0.00141 ± 0.00067 (0.00060–0.00231)	0.00001 ± 0.00002 (0.00000–0.00007)	0.00010 ± 0.00015 (0.00001–0.00052)		
Parboiled	10	0.00048 ± 0.00016 (0.00027–0.00076)	0.00339 ± 0.00114 (0.00188–0.00530)	0.00017 ± 0.00025 (0.00004–0.00086)	0.00117 ± 0.00174 (0.00031–0.00601)	0.00018 ± 0.00009 (0.00009–0.00032)	0.00129 ± 0.00060 (0.00061–0.00224)	0.00002 ± 0.00002 (0.00000–0.00008)	0.00014 ± 0.00017 (0.00000–0.00055)		
Brown	10	0.00102 ± 0.00038 (0.00062–0.00157)	0.00716 ± 0.00263 (0.00395–0.01101)	0.00012 ± 0.00015 (0.00001–0.00052)	0.00083 ± 0.00104 (0.00007–0.00361)	0.00017 ± 0.00017 (0.00005–0.00053)	0.00119 ± 0.00121 (0.00033–0.00373)	0.00001 ± 0.00001 (0.00000–0.00003)	0.00001 ± 0.00001 (0.00000–0.00003)		
Waffles	9	0.00089 ± 0.00017 (0.00062–0.00116)	0.00626 ± 0.00117 (0.00435–0.00815)	0.00009 ± 0.00007 (0.00004–0.00020)	0.00065 ± 0.00049 (0.00030–0.00141)	0.00028 ± 0.00023 (0.00007–0.00067)	0.00197 ± 0.00162 (0.00052–0.00472)	0.00002 ± 0.00001 (0.00000–0.00003)	0.00012 ± 0.00006 (0.00001–0.00022)		
Expanded	8	0.00053 ± 0.00014 (0.00033–0.00080)	0.00370 ± 0.00100 (0.00232–0.00563)	0.00008 ± 0.00006 (0.00003–0.00023)	0.00058 ± 0.00045 (0.00022–0.00163)	0.00040 ± 0.00018 (0.00011–0.00068)	0.00277 ± 0.00129 (0.00075–0.00475)	0.00001 ± 0.00001 (0.00001–0.00003)	0.00009 ± 0.00007 (0.00004–0.00023)		
Pasta	7	0.00027 ± 0.00003 (0.00024–0.00033)	0.00191 ± 0.00022 (0.00168–0.00228)	0.00010 ± 0.00006 (0.00004–0.00019)	0.00072 ± 0.00040 (0.00028–0.00131)	0.00016 ± 0.00007 (0.00009–0.00030)	0.00111 ± 0.00051 (0.00066–0.00210)	0.00002 ± 0.00001 (0.00001–0.00004)	0.00013 ± 0.00008 (0.00004–0.00025)		
Black	6	0.00064 ± 0.00039 (0.00002–0.00118)	0.00447 ± 0.00276 (0.00015–0.00827)	0.00022 ± 0.00020 (0.00004–0.00061)	0.00157 ± 0.00143 (0.00029–0.00427)	0.00013 ± 0.00005 (0.00007–0.00021)	0.00088 ± 0.00038 (0.00048–0.00148)	0.00001 ± 0.00001 (0.00001–0.00003)	0.00008 ± 0.00005 (0.00004–0.00019)		
Flour	6	0.00050 ± 0.00022 (0.00033–0.00094)	0.00352 ± 0.00157 (0.00228–0.00655)	0.00025 ± 0.00011 (0.00011–0.00043)	0.00176 ± 0.00076 (0.00075–0.00300)	0.00023 ± 0.00004 (0.00018–0.00027)	0.00162 ± 0.00026 (0.00128–0.00190)	0.00001 ± 0.00000 (0.00001–0.00002)	0.00006 ± 0.00003 (0.00004–0.00011)		
Red	5	0.00126 ± 0.00087 (0.00079–0.00281)	0.00883 ± 0.00608 (0.00551–0.01968)	0.00009 ± 0.00008 (0.00001–0.00023)	0.00065 ± 0.00057 (0.00008–0.00158)	0.00010 ± 0.00006 (0.00006–0.00020)	0.00068 ± 0.00040 (0.00040–0.00138)	0.00001 ± 0.00000 (0.00001–0.00002)	0.00010 ± 0.00002 (0.00007–0.00013)		
Wild	5	0.00066 ± 0.00034 (0.00007–0.00091)	0.00463 ± 0.00236 (0.00051–0.00640)	0.00013 ± 0.00008 (0.00005–0.00027)	0.00093 ± 0.00058 (0.00035–0.00189)	0.00020 ± 0.00021 (0.00005–0.00053)	0.00137 ± 0.00146 (0.00034–0.00373)	0.00001 ± 0.00001 (0.00001–0.00002)	0.00008 ± 0.00005 (0.00004–0.00017)		
TOTAL	99	0.00062 ± 0.00039	0.00865 ± 0.00540	0.00013 ± 0.00013	0.00180 ± 0.00185	0.00019 ± 0.00015	0.00262 ± 0.00205	0.00001 ± 0.00001	0.00020 ± 0.00018		

EDI – estimated daily intake, EWI – estimated weekly intake (EWI).

Although the acceptable standards (set by the PNFS for As and by the EC for Cd, Pb, and Hg), were found to have been exceeded in individual samples based on the calculated THQ for the Polish population, no increased risk resulting from the intake of the examined toxic elements with rice was found (the reference value was <1). The assessed THQ, HI, and CR are summarized in Table 7. However, the greatest average THQ for As, estimated considering all the products tested (0.0294), varied from 0.0130 for pasta to 0.0601 for the red rice samples. The THQ for As reached the maximum in the case of red rice (0.1339), whereas black rice had the minimum level (0.0010). The mean THQ for Cd for all the samples was 0.0018, whereas in the subgroups, flour had the highest value (0.0036) and basmati rice the lowest (0.0001). Parboiled rice was the product with the greatest THQ for Cd (0.0123), in contrast to flakes, where the THQ was at an undetectable level. The overall THQ for Pb was similar to the THQ for Hg (0.0008 and 0.0007, respectively). Expanded rice was the subgroup characterized by the highest THQ for Pb (0.0016), whereas red rice and flakes had the lowest THQ (0.0004). Analyzing the THQ for Pb in individual products, an undetectable value was observed in the flakes sample, whereas the expanded rice product had the highest content (0.0028). Taking into account the division into subgroups, the flour subgroup had the lowest THQ for Hg (0.0004) and pasta had the highest (0.0009). Considering the individual products, the THQ for Hg ranged from undetectable for white rice to 0.0123 for parboiled rice.

HI was used to calculate the total exposure to the intake of the studied toxic elements found in rice products over a lifetime. In our investigation, it was estimated at 0.0327, which, similarly to THQ, poses no increased health risk (the reference value was <4). However, the summary of exposure to the studied elements reached the maximum value for red rice (0.0624) and the minimum for basmati rice (0.0158). Separately analyzed, HI proved the lowest in the white rice sample (0.0120) and the highest in red rice (0.1349).

The CR for elements with proven pro-cancerogenic effects was estimated based on our research as well as the available statistics concerning average rice consumption in the Polish population. Our results indicate that the risk of cancer due to the consumption of the researched products is low.

Table 7. THQ, HI, and CR estimated for Polish population.

Type of Rice Product	n	THQ				HI			
		As	Cd	Pb	Hg	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)
Flakes	12	0.0291 ± 0.0138 (0.0134–0.0586)	0.0020 ± 0.0016 (0.0000–0.0052)	0.0004 ± 0.0003 (0.0000–0.0010)	0.0006 ± 0.0004 (0.0002–0.0017)	0.0320 ± 0.0132 (0.0168–0.0607)			
White	11	0.0230 ± 0.0086 (0.0110–0.0402)	0.0017 ± 0.0016 (0.0003–0.0058)	0.0005 ± 0.0004 (0.0002–0.0012)	0.0007 ± 0.0006 (0.0000–0.0020)	0.0259 ± 0.0079 (0.0120–0.0408)			
Basmati	10	0.0132 ± 0.0025 (0.0094–0.0170)	0.0010 ± 0.0011 (0.0001–0.0028)	0.0008 ± 0.0004 (0.0003–0.0013)	0.0007 ± 0.0010 (0.0001–0.0035)	0.0158 ± 0.0024 (0.0129–0.0212)			
Parboiled	10	0.0230 ± 0.0078 (0.0128–0.0360)	0.0024 ± 0.0036 (0.0006–0.0123)	0.0008 ± 0.0003 (0.0004–0.0013)	0.0024 ± 0.0036 (0.0006–0.0123)	0.0271 ± 0.0103 (0.0144–0.0496)			
Brown	10	0.0487 ± 0.0179 (0.0269–0.0749)	0.0017 ± 0.0021 (0.0001–0.0074)	0.0007 ± 0.0007 (0.0002–0.0022)	0.0006 ± 0.0004 (0.0001–0.0014)	0.0517 ± 0.0173 (0.0287–0.0769)			
Waffles	9	0.0426 ± 0.0080 (0.0296–0.0554)	0.0013 ± 0.0010 (0.0006–0.0029)	0.0012 ± 0.0009 (0.0003–0.0028)	0.0008 ± 0.0004 (0.0001–0.0015)	0.0459 ± 0.0086 (0.0334–0.0611)			
Expanded	8	0.0252 ± 0.0068 (0.0158–0.0383)	0.0012 ± 0.0009 (0.0005–0.0033)	0.0016 ± 0.0008 (0.0004–0.0028)	0.0006 ± 0.0004 (0.0003–0.0015)	0.0286 ± 0.0065 (0.0214–0.0408)			
Pasta	7	0.0130 ± 0.0015 (0.0114–0.0155)	0.0015 ± 0.0008 (0.0006–0.0027)	0.0006 ± 0.0003 (0.0004–0.0012)	0.0009 ± 0.0006 (0.0003–0.0017)	0.0160 ± 0.0017 (0.0141–0.0187)			
Black	6	0.0304 ± 0.0188 (0.0010–0.0563)	0.0032 ± 0.0029 (0.0006–0.0087)	0.0005 ± 0.0002 (0.0003–0.0009)	0.0006 ± 0.0004 (0.0003–0.0013)	0.0347 ± 0.0163 (0.0104–0.0577)			
Flour	6	0.0239 ± 0.0106 (0.0155–0.0446)	0.0036 ± 0.0016 (0.0015–0.0061)	0.0009 ± 0.0002 (0.0007–0.0011)	0.0004 ± 0.0002 (0.0002–0.0007)	0.0289 ± 0.0095 (0.0207–0.0473)			
Red	5	0.0601 ± 0.0413 (0.0375–0.1339)	0.0013 ± 0.0012 (0.0002–0.0032)	0.0004 ± 0.0002 (0.0002–0.0008)	0.0007 ± 0.0001 (0.0005–0.0009)	0.0624 ± 0.0406 (0.0393–0.1349)			
Wild	5	0.0315 ± 0.0160 (0.0035–0.0435)	0.0019 ± 0.0012 (0.0007–0.0039)	0.0008 ± 0.0009 (0.0002–0.0022)	0.0005 ± 0.0004 (0.0003–0.0011)	0.0347 ± 0.0157 (0.0077–0.0469)			
TOTAL	99	0.0294 ± 0.0184	0.0018 ± 0.0019	0.0008 ± 0.0006	0.0007 ± 0.0006	0.0327 ± 0.0181			
Mean CR for all	99	0.0000009	0.0000008	0.0000000	N/A	N/A			

THQ—target hazard quotient, HI—hazard index, CR—cancer risk, X—mean, SD—standard deviation, Min—minimum, Max—maximum, N/A—not applicable.

3.3. Health Risk Assessment for Thai Population

In the case of the Thai population, the health risk assessment was estimated based on the results of the 18 products that had been imported from Thailand. The measured content as well as the values of the indicators calculated for this population are summarized in Table 8. The following average concentrations of the studied elements were determined: As 98.73 ± 55.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd 40.96 ± 42.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Pb 31.41 ± 23.22 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and Hg 2.74 ± 1.93 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Based on the obtained results, the highest EDI was estimated for As (0.530 mg/day), followed by the EDI of Cd (0.220 mg/day), Pb (0.169 mg/day), and Hg (0.015 mg/day). Our results indicate that the average rice consumption in the Thai population may be related to adverse health effects associated with As intake. This may be due to the fact that the THQ for As in our analysis was greater than one (1.766). As far as the other elements are concerned, the estimated THQ value was lower and did not exceed the established threshold (THQ for Cd, Pb, and Hg: 0.220; 0.048, and 0.049, respectively). However, the HI was estimated at 2.083, which indicates that the additive effect of the intake of the toxic elements with rice could cause adverse health outcomes. The CR for the Thai population was established for As as 0.0000477 and for Cd as 0.0000831. These values may suggest a potential weak cancerogenic influence of these elements. The lowest CR was established for Pb intake (0.0000001).

Table 8. Content of As, Cd, Pb, and Hg in rice samples imported from Thailand ($n = 18$) and the health risk indicators calculated for the Thai population.

Element	As	Cd	Pb	Hg
Measured content [$\mu\text{g}/\text{kg}$]				
X \pm SD	98.73 ± 55.20	40.96 ± 42.18	31.41 ± 23.22	2.74 ± 1.93
(Min–Max)	(4.21–205.95)	(8.03–171.64)	(9.58–106.65)	(0.77–7.26)
EDI [mg/day]				
X \pm SD	0.530 ± 0.296	0.220 ± 0.226	0.169 ± 0.125	0.015 ± 0.010
(Min–Max)	(0.023–1.105)	(0.043–0.921)	(0.051–0.572)	(0.004–0.039)
EWI [mg/week]				
X \pm SD	3.709 ± 2.074	1.539 ± 1.584	1.180 ± 0.872	0.103 ± 0.072
(Min–Max)	(0.158–7.737)	(0.302–6.448)	(0.360–4.007)	(0.029–0.273)
THQ				
X \pm SD	1.766 ± 0.987	0.220 ± 0.226	0.048 ± 0.036	0.049 ± 0.034
(Min–Max)	(0.075–3.684)	(0.043–0.921)	(0.015–0.164)	(0.014–0.130)
HI				
X \pm SD		2.083 ± 1.021		
(Min–Max)		(0.782–4.019)		
mean CR	0.0000477	0.0000831	0.0000001	N/A

X—mean, SD—standard deviation, Min—minimum, Max—maximum, EDI—estimated daily intake, EW—estimated weekly intake, THQ—target hazard quotient, HI—hazard index, CR—cancer risk, N/A—not applicable.

3.4. Mean BMDL, PTMI, and PTWI Values for Polish and Thai Populations

As regards BMDL, PTWI, and PTMI for both the Polish and Thai populations, no exceedance of the defined limits was found. All obtained results are presented in Table 9. However, the values of the assessed indicators were nearly 60 times higher for As, 72 times higher for Hg, and about 120 times higher for Cd and Pb in the Thai than in the Polish population. The calculated BMDL indicator of As for the Thai population (0.5297 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day) did not exceed the maximum reference limit (3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day). On the other hand, the value of this indicator for the Polish population (0.0088 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day) was about 340 times lower than the established reference limit. In addition, the value of BMDL of Pb for the Thai population slightly exceeded the lower limit (0.2195 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day), whereas for the Polish population, it was estimated at 0.0018 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/day. The PTMI of Cd and the PTWI of Hg in the Polish population were estimated at 0.0551 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/month and 0.0014 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/week, respectively, and in

the Thai population, at 6.5849 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/month and 0.1014 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/week, respectively. Based on the results obtained in the study and concerning the reference limits established for each of the elements (Table 9), we also estimated the level of rice consumption that could be associated with adverse health effects from exposure to toxic elements. The following results were obtained: As—over 1700 g/day, Cd—more than 2200 g/month, Pb for the lower BMDL limit—55 g/day and for the higher—over 8000 g/day, and (the greatest safe limit) for Hg—over 14,000 g/week.

Table 9. BMDL, PTMI, and PTWI values of studied elements for Polish and Thai populations.

Population	Element	As BMDL [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/Day]	Cd PTMI [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/Month]	Pb BMDL [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/Day]	Hg PTWI [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BW/Week]
Polish		0.0088	0.0551	0.0018	0.0014
Thai		0.5297	6.5849	0.2195	0.1014
Reference limit		3.00	25.00	0.02 - 3.00	4.00

BMDL—benchmark dose lower confidence limit, PTMI—provisional tolerable monthly intake, PTWI—provisional tolerable weekly intake.

4. Discussion

In the study, we included all the 12 types of rice products available on the Polish market. Assessment of heavy metal contamination is one of the key elements taken into account in evaluation of food quality and safety. In our research, the average contents of toxic elements in all the studied products amounted to As 123.5 ± 77.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd 25.7 ± 26.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Pb 37.5 ± 29.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and Hg 2.8 ± 2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The results obtained by other authors regarding the measured contents are summarized in Table 10 and those concerning the assessment of the health risk indicators in Table 11.

Results comparable to ours (Table 4) can be found in a study by Sommella et al. [25].

Other Italian researchers evaluated the mean concentration of Cd in products available on the local markets, such as white rice, in which the amount of the metal was 92 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and brown rice, in which it was 62 $\mu\text{g}/\text{kg}$. These results were nearly three to four times higher compared to those obtained in this work (Table 4). However, the authors studied a larger number of samples of white and brown rice. Based on the obtained results, the authors estimated the EWI for the Italian population at 0.104 mg/week for brown rice and 0.065 mg/week for white rice [26]. Those values were higher than the ones calculated for the Polish population in our analysis, probably due to greater rice consumption as well as the higher concentrations measured.

In Skendi et al. [27], similar to the results obtained in our study, no product was found to exceed the European standards, established for Cd as 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The highest Cd concentration (147 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was detected in imported white rice. In our analyses (Table 4), the maximum Cd level was higher (171.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$), and the median was nearly three times lower (17.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$). The amount of Pb exceeded the allowed limit in one sample of imported basmati rice (215 $\mu\text{g}/\text{kg}$) [27]. No exceedance of the standards regarding Pb concentration was demonstrated in our research and the median Pb (24.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$) was two times lower. However, the content of Pb was related to the content of Cd in the white and basmati rice samples ($r = 0.78$, $p < 0.05$).

Table 10. Content of As, Cd, Pb, and Hg in rice determined by other authors.

References	Place of Sample Collection	Study Material	Element ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
			As	Cd	Pb	Hg
Sommella et al. [25]	Italy	Rice (without subdivision into types, $n = 101$)	Min-Max: 70–470	Min-Max: 0–160	-	-
Pastorelli et al. [26]	Italy	White rice ($n = 41$)	X = 92	-	-	-
		Brown rice ($n = 34$)	X = 62	-	-	-
Skendi et al. [27]	Greece	Rice (without subdivision into types, $n = 26$)	-	Me = 60	Me = 50	-
Pinto et al. [28]	Portugal and Spain	White rice ($n = 56$)	X \pm SD = 170 \pm 6	X \pm SD = 11 \pm 10	X \pm SD = 3 \pm 2	-
		Parboiled rice ($n = 13$)	X \pm SD = 160 \pm 50	X \pm SD = 5 \pm 3	X \pm SD = 3 \pm 2	-
		Brown rice ($n = 11$)	X \pm SD = 210 \pm 50	X \pm SD = 10 \pm 7	X \pm SD = 5 \pm 4	-
		Wild rice ($n = 6$)	X \pm SD = 180 \pm 30	X \pm SD = 9 \pm 6	X \pm SD = 2 \pm 2	-
Brombach et al. [29]	United Kingdom, Germany, and Switzerland	All studied rice products ($n = 87$)	-	-	-	X \pm SD = 3.04 \pm 2.7
		Wild rice ($n = 3$)	-	-	-	Min-Max: 1.65–5.83
		Basmati rice ($n = 8$)	-	-	-	Min-Max: 1.24–6.56
Menon et al. [30]	United Kingdom	White rice ($n = 19$)	-	-	-	Min-Max: 0.53–11.14
		All studied rice products ($n = 55$)	X = 150 (Min-Max: 10–370)	-	-	-
Xu et al. [31]	China	Rice (without subdivision into types, $n = 709$)	-	-	-	X = 4.03 (Min-Max: 0.638–31.7)
Kukusumade et al. [32]	Thailand	Locally cultivated rice ($n = 55$)	-	-	-	-
		Type A ($n = 5$)	X = 110 (Min-Max: 81–135)	X = 24 (Min-Max: 3–92)	-	-
		Type B ($n = 15$)	X = 160 (Min-Max: 67–254)	X = 21 (Min-Max: 6–55)	-	-
		Type C ($n = 9$)	X = 190 (Min-Max: 77–283)	X = 6 (Min-Max: 2–10)	-	-
		Type D ($n = 26$)	X = 240 (Min-Max: 166–402)	X = 9 (Min-Max: 3–29)	-	-
Londonio et al. [33]	Argentina	All studied rice products ($n = 24$)	X = 237 (Min-Max: 67–858)	X = 6 (Min-Max: 0–24)	X = 25 (Min-Max: 0–139)	Below the limit of detection
		Basmati rice ($n = 23$)	-	-	-	X = 1.7
Lin et al. [34]	Canada	Black and red ($n = 7$)	-	-	-	X = 4.7
		Jasmine ($n = 12$)	-	-	-	X = 2.9
		Long grain ($n = 22$)	-	-	-	X = 4.1
		Short and medium grain ($n = 25$)	-	-	-	X = 2.0
Punshon and Jackson [35]	United States of America	All studied products ($n = 67$), of which:	-	-	-	X = 2.6
		Rice flour ($n = 4$)	X = 112	X = 26	X = 4	X = 2.2
		White rice ($n = 5$)	X = 94	X = 38	X = 19	X = 1.4
		Brown rice ($n = 6$)	X = 183	X = 27	X = 8	X = 1.8
		Enriched white ($n = 7$)	X = 177	X = 10.9	X = 21	X = 1.9

X—Mean, SD—standard deviation, Me—median, Min—minimum, Max—maximum.

Table 11. Values of health risk indicators estimated in our research and by other authors.

Type of Health Risk Indicator	Element	Product/Group of Products	Our Results	Other Authors	Population	References
EDI [mg/day]	Hg	All rice products	0.00001	0.0000067	Canadian	Lin et al. [34]
	iAs	All rice products	0.00062 *	0.0019–0.0020	British	Merou et al. [30]
EWI [mg/week]	Cd	Brown rice	0.00083	0.104	Italian	Pastorelli et al. [26]
		White rice	0.00082	0.065		
EWI [mg/week]	As/Cd	Rice A (white)	0.00083 (brown) 0.00082 (white)	0.045–0.046/0.01	Thai	Kukusamude et al. [32]
		Rice B (brown)		0.300–0.301/0.013–0.014		
		Rice C (white)		0.173–0.174/0.048		
		Rice D (white)		0.380/0.020		
EWI [mg/week]	As	All rice products	0.00865	0.0063	Iranian	Hashempour-Baltork et al. [36]
EWI [mg/week]	As/Cd/Pb/Hg	All rice products	0.00865/0.00180/0.00262/0.00020	0.247/0.00715/0.0403/<0.02	Argentinian	Londonio et al. [33]
		Brown	0.17/0.07	0.50/0.03		
PTWI [% PTWI]	Cd/Pb	Parboiled	0.24/0.07	0.20/0.04	Portuguese and Spanish	Pinto et al. [28]
		Wild	0.19/0.08	0.50/0.03		
		White	0.01/0.05	0.60/0.04		
PTWI [mg/week]	Hg	All rice products	0.0014	0.0014–0.0017	Chinese	Xu et al. [37]
		Rinsed (white)	0.0739–0.1855/ 0.0083–0.0207/ 0.0009–0.0024	0.2883–0.6883/ 0.0116–0.0277/ 0.0014–0.0034	Iranian	Shariatifar et al. [38]
THQ	As/Cd/Pb	Traditionally cooked (white)	0.0230/0.0017/0.0005			
		Rice A (white)	0.425/0.027			
		Rice B (brown)	2.79/0.131			
		Rice C (white)	1.65/0.035			
THQ	As/Cd	Rice D (white)	3.58/0.057		Thai	Kukusamude et al. [32]
		Rinsed (white)	0.1053–0.2654		Iranian	Shariatifar et al. [38]
HI	As, Cd, Pb	Traditionally cooked (white)	0.0259	0.3147–0.7522		

* As in total, EDI—estimated daily intake, EWI—estimated weekly intake, PTWI—provisional tolerable weekly intake, THQ—target hazard quotient, HI—hazard index.

In another European study by Pinto et al. [28], the average content of As, Cd, and Pb in white ($170 \pm 6 \mu\text{g}/\text{kg}$, $11 \pm 10 \mu\text{g}/\text{kg}$, $3 \pm 2 \mu\text{g}/\text{kg}$), parboiled ($160 \pm 50 \mu\text{g}/\text{kg}$, $5 \pm 3 \mu\text{g}/\text{kg}$, $3 \pm 2 \mu\text{g}/\text{kg}$), brown ($210 \pm 50 \mu\text{g}/\text{kg}$, $10 \pm 7 \mu\text{g}/\text{kg}$, $5 \pm 4 \mu\text{g}/\text{kg}$), and wild ($180 \pm 30 \mu\text{g}/\text{kg}$, $9 \pm 6 \mu\text{g}/\text{kg}$, $2 \pm 2 \mu\text{g}/\text{kg}$) rice were determined. When comparing those results with our work (Table 4), As concentration in our samples was lower in each subgroup, but Cd and Pb levels were from four to 10 times higher. To estimate the health risk of consuming the studied products by the Iberian population (residents of both Portugal and Spain), the authors calculated the value of PTWI. The results were presented as the percentage of the referenced PTWI value ($7 \mu\text{g}/\text{kg}$ for Cd and $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ for Pb). It should be noted that in 2011, the JECFA withdrew the previously established PTWI for Pb [17], which was taken into account in Pinto et al.'s investigation. Nevertheless, the studied products could be regarded as safe to consume for this population [28].

In a study by Brombach et al. [29], the average Hg content in all samples (basmati, white, wild, risotto and others, flour, noodles, pre-cooked milled baby rice, and cakes for toddlers) was $3.04 \pm 2.7 \mu\text{g}/\text{kg}$, ranging from $0.53 \mu\text{g}/\text{kg}$ to $11.1 \mu\text{g}/\text{kg}$, whereas the mean MeHg concentration was $1.91 \pm 1.07 \mu\text{g}/\text{kg}$ ($0.11\text{--}6.45 \mu\text{g}/\text{kg}$). Importantly, the percentage of MeHg in the total Hg content in the studied material was determined to be $71 \pm 26\%$, although the statistical analyses did not show any significant differences. When the country of origin was taken into account, there were no differences in Hg or MeHg content between samples from European cultivations compared to rice produced in China, Taiwan, Thailand, and the USA. The results obtained in our work were similar (Table 4, except for MeHg, because speciation was not performed). We also did not notice any differences in Hg content with regard to the country of origin.

The latest study by Menon et al. [30] showed that As content in organically and non-organically cultivated rice differed statistically. The researchers observed this difference in the samples of white ($p < 0.001$) and brown rice ($p < 0.05$). The authors performed a speciation of iAs compounds in 42 of the studied samples and observed that iAs constituted 73% (36–95%) of the total sum of all the As species and these results were similar to those obtained by Liao et al. [31], where iAs(III) content was 53.26–83.03% and iAs(V) 3.45–8.40%. The results of As content were comparable to those identified in our research (Table 4); however, we could not analyze our material with regard to the type of cultivation (organic or non-organic) due to insufficient information. The EDI values of iAs exposure for males and females were $0.0019 \text{ mg}/\text{day}$ and $0.0020 \text{ mg}/\text{day}$, respectively. Furthermore, the THQ for iAs was found to be 0.09 for females and slightly lower (0.8) for males [30]. In this study, the EDI for As was estimated at $0.00062 \text{ mg}/\text{day}$, which was higher than in Menon et al. [30]. However, we did not measure iAs content and there is a lack of information about the average rice consumption in Poland according to gender.

A summary of Iranian studies conducted between 2011 and 2018 assessed the content of As in rice samples available on that market (both produced and imported). It demonstrated that As content ranged from $9 \mu\text{g}/\text{kg}$ to $2700 \mu\text{g}/\text{kg}$. Imported grains had higher As levels than domestic ones. The highest observed value was nearly five times higher than the greatest As content detected in our samples ($562.2 \mu\text{g}/\text{kg}$). The EWI of As for that population was estimated at $0.0063 \text{ mg}/\text{week}$ [36]. A health risk assessment by indicating the THQ, total THQ (HI in our study), and CR for the adult Iranian population based on the measured toxic element content in rinsed or traditionally cooked grains was performed by Shariatifar et al. [38]. The health risk indicators for the Iranian population compared with the Polish indicators were higher as a result of both the determined concentrations and considerably higher consumption.

In the latest large Chinese investigation, among all the analyzed samples, only three exceeded the Chinese National Food Safety Standard ($20 \mu\text{g}/\text{kg}$). When the dietary exposure of Hg via rice consumption was evaluated, the PTWI indicator was assessed as $0.0014\text{--}0.0017 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{week}$. However, Hg exposure in populations with the highest rice consumption compared to the lowest was nearly 7 times higher. The higher exposure was also determined in more polluted areas. The authors compared the obtained results with previous investigations and observed that in the years 2007–2017,

the decline in the average locally produced rice ranged from 17.7% to 42.5% [37]. It must be noted that the Chinese standards indicate higher limit values for Hg in rice compared to European requirements (20 vs. 10 µg/kg). Therefore, when comparing to the European guidelines, the number of samples exceeding the limits would probably be higher. The average Hg concentration in our results (Table 4) was lower than in Xu et al. [37].

The content of heavy metals and the health risk assessment among four locally cultivated rice species (labelled as A, B, C, D, $n = 55$) in Thailand was analyzed by Kukusamude et al. [32]. Significant differences between As and Cd content among the studied species were observed ($p < 0.001$ and $p = 0.001$). When Thai rice was analyzed in our study, the average As content was 98.7 µg/kg (4.1–206.0 µg/kg) and Cd 41 µg/kg (8.0–171.6 µg/kg). In our investigation, lower As content but higher Cd levels were determined. The EWI of As for Thai females and males ranged from 0.046 mg/week and 0.045 mg/week (for variety A) to 0.381 mg/week and 0.380 mg/week (for variety D), respectively. When taking into account the EWI of Cd, the lowest values for females and males, respectively, were estimated for variety A as 0.010 mg/week and 0.009 mg/week and the highest for variety B as 0.0478 mg/week and 0.0475 mg/week. The THQ values of As/Cd amounted to A 0.425/0.027, B 2.79/0.131, C 1.65/0.035, and D 3.58/0.057 [32]. On the other hand, when the EWI and THQ for the Thai population was estimated in our research, the values were higher.

The contents of toxic as well as non-toxic elements in rice samples cultivated in Argentina (Latin America) were investigated by Londonio et al. [33]. As content was higher than that identified in our investigation (Table 4), whereas the concentrations of other toxic elements were lower. The EWI for the Argentinian population was also estimated. The average rice consumption per capita/year in this country was 15 kg. The highest EWI was calculated for As (0.247 mg/week), followed by Pb (0.0403 mg/week), Cd (0.00715 mg/week), and the lowest for Hg (<0.02 mg/week) [33]. The values of EWI for the Polish population were about 20 times lower.

Canadian researchers conducted a study assessing Hg content in 89 different rice varieties imported from eight countries: USA (48%), Thailand (17%), Pakistan (13%), India (8%), Italy (4%), Vietnam (3%), Argentina (2%), China (2%), and Spain (2%). No significant differences between brown and white rice were observed. However, the content of Hg in black and red as well as long grain rice was statistically higher than in short/medium and basmati rice ($p < 0.05$). The results were comparable to those obtained in our study (Table 4), however, as regards Hg content, we observed no significant differences between the rice subgroups (Table 5). The EDI for the Canadian population was estimated at 0.000067 mg/day. When the authors considered extreme consumption, the weekly exposure would reach 0.037 mg/kg/week [34]. Both the Hg content measured and the EDI calculated were similar to our findings.

Gluten-free and gluten-containing products available on the USA market were analyzed by Punshon and Jackson [35]. We did not incorporate enriched white rice due to its unavailability on our market, but the results by Punshon and Jackson were comparable to our observations (Table 4).

An extensive study assessing Cd content in rice produced by 12 countries was conducted by Meharg et al. [39]. The samples were collected from seven countries in Asia (Bangladesh, Cambodia, Ghana, India, Japan, Nepal, Sri Lanka, and Thailand), three in Europe (France, Italy, and Spain), one in Africa (Ghana), and one in North America (USA). The highest average concentration was detected in Bangladeshi rice (99 µg/kg), whereas the lowest was in French (10 µg/kg). The minimum Cd contents (below the limit of detection) were observed in samples from Sri Lanka and Bangladesh. However, in another sample of Bangladeshi rice, the greatest content (1310 µg/kg) was also determined. The risk of weekly Cd intake with rice consumption for Cambodian, French, and Ghanaian residents was estimated to be low, but higher for the Spanish, Italian, and US population. For the remaining countries, both higher Cd content and greater consumption of rice per day caused higher exposure to Cd. The results of this investigation revealed that Cd pollution is a major concern worldwide. For countries that do not cultivate rice, the country of origin of imported grains may play an important role in Cd exposure [39]. However, in our research, statistically significant differences were detected as

regards the country of origin (Figure 1)—European rice had greater ($p < 0.05$) content of As compared to Asian rice.

There are several reports describing post-harvesting methods that could reduce the content of heavy metals in grains. One of them is grain polishing. Jo and Todorov [4] conducted research into brown rice and compared the concentration of selected elements in the grains and in bran when 30%, 50%, 70%, and 100% of the grain was polished. In unpolished grain the following levels of the studied elements (As, Cd, Hg, and Pb) were detected: 262 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. However, in the first step of the polishing (30%), differences in the content of heavy metals in the grains compared to the bran were observed (As 221 vs. 598 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd 14 vs. 23 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Hg 4.1 vs. 8.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and Pb 4 vs. 17 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively). After the polishing had been completed, the following concentrations were found: As 205 vs. 599 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Cd 12 vs. 22 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Hg 3.2 vs. 7.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and Pb 3 vs. 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in the grains and the bran, respectively. Higher contents of all the elements were detected in the bran than in the endosperm, which indicates that whole rice grain contains greater amounts not only of the essential, but also of toxic elements [4]. In our analysis, significant differences in As, Cd, and Pb content in some whole grain subgroups compared to products from polished grains were observed. In addition, similar observations were reported in Menon et al. [30], Lin et al. [34], and Punshon and Jackson [35].

Another post-harvesting method that could considerably reduce As content in rice involves washing raw rice several times before cooking as well as cooking in large amounts of water. The study of the influence of ordinary and pressure cooking on As content in rice revealed that iAs concentration decreased by 50–36–79.17% and 49.48–77.26%, respectively. The reduction was associated with the release of iAs into cooking water. On the other hand, organic As content remained unchanged [40]. Shariatifar et al. [38] also observed decreased concentration of As, Cd, and Pb in rinsed rice grains in comparison to traditionally cooked rice, although a reduction in essential element content was also noted [38].

Liao et al. [31] observed that the methods of cooking rice, ordinary and pressure, reduced the total Hg content by 5.11–65.41%. In particular, iHg concentration decreased by 60.89% and 41.18%, respectively. However, no reduction in MeHg content after cooking was detected [31]. In their investigation, of the total Hg content, iHg constituted 69.51–80.91% and MeHg 19.09–30.49%.

Al-Saleh and Abduljabbar [41] investigated the influence of two different methods, soaking and rinsing rice grains, on heavy metal content in 61 samples collected in Saudi Arabia. Soaking for 20 min removed 98.2% of As, 86.9% of Cd, 93.0% of MeHg, and 97.8% of Pb, while rinsing three times with deionized water removed 96.6%, 64.9%, 91.6% and 97.0%, respectively. A statistically significant higher content of the three studied elements (Cd, MeHg, and Pb) in rinsed rather than soaked grains was detected. The following average values of EDI of soaked or rinsed rice were established for that population: As 3.769/3.407 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{week}$, Cd 0.279/0.503 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{week}$, MeHg 0.271/0.309 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{week}$, and Pb 0.638/1.068 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{week}$. When non-carcinogenic risk was estimated, the hazard quotient (HQ) of the soaked/rinsed grains for the toxic elements (As, Cd, MeHg, Pb) amounted to 1.795/1.622, 0.040/0.072, 0.388/0.441, and 0.026/0.044, respectively. All the samples tested had the HQ of As above one, which indicates a higher risk of negative health effects [41].

In vivo investigations in swine models indicated that the gastrointestinal absorption of iAs from rice consumption ranged from 85 to 90%, while organic As species had significantly lower absorption (20–31%) [42].

An in vitro experiment conducted by Sharafi et al. [43] demonstrated that among the three toxic elements whose content had been studied in three different rice varieties, Cd had the highest total bioaccessibility (28.75%), followed by As and Pb (each 20.65%). Three digestion phases were distinguished: oral, gastric, and small intestinal. The following bioaccessibility rates were observed: As and Pb—2.60%, 15.55%, 2.60%, and Cd—3.30%, 22.65%, and 2.30%, respectively. The authors concluded that the higher gastric bioaccessibility may be related to low pH, which increases the solubility of metals [43]. Another in vitro investigation demonstrated that the gastrointestinal bioaccessibility of

Hg from raw rice ranged from 65.73 to 76.10% and was significantly higher than gastric bioaccessibility (50.56–55.61%). However, the levels of As bioaccessibility were higher than the ones obtained by Sharafri et al. [43] and ranged from 60.48% in gastric digestion, reaching the highest value in the gastrointestinal phase—80.32%. The authors observed that all the bioaccessible levels were lower than the measured content [44]. In addition, the investigation by Althobiti et al. [44] demonstrated that the bioaccessibility of As from raw rice varied depending on the country of origin: from 16% in the case of Lebanese rice to 88.5% in the case of Iranian rice. Furthermore, nearly 3% of As was removed by washing in Egyptian rice, while a decrease of over 40% in US rice was detected.

To our knowledge, this study is the first ever to have analyzed so many different rice products including pasta, flakes, flour, waffles, and expanded rice. Moreover, we estimated several health risk indicators associated with exposure to toxic elements from rice products among the Polish population, which had not been assessed previously. In order to reduce possible exposure to toxic elements, both the choice of polished grains and their proper preparation for cooking should be recommended, in particular when consumed in larger amounts. In some population subgroups in Poland, such as people suffering from gluten intolerance (celiac disease, non-celiac disease), the consumption of rice products may be higher compared to the whole Polish population. However, it was not possible to calculate the dietary exposure to the studied elements among these patients due to the lack of available data on the intake levels in these subgroups. Therefore, we see a great need to conduct a large investigation to complete the missing data in this regard. In addition, further research determining MeHg and iAs speciation in the studied material is required.

5. Conclusions

In our study, only individual samples exceeded the established standards. The estimated health risk indicators did not show increased risk of exposure to the toxic elements under consideration as a result of rice consumption for the Polish population. However, the available statistics may be underestimated. The estimations of the highest permissible intake indicated that the daily consumption of 55 g of the studied rice corresponded to the lower BMDL limit of Pb. On the other hand, when the health risk indicators for the Thai population were analyzed, the values were approximately 60–120 times higher than for the Polish population. Therefore, increased consumption of the products we examined may be associated with negative effects on the organism due to the content of toxic elements. Currently available studies demonstrate that contamination of rice with heavy metals poses a problem all over the world. In the countries where rice is cultivated, strategies aimed at preventing the accumulation of heavy metals are important, whereas in the countries that import rice, assessment of its safety is crucial.

Author Contributions: Conceptualization, J.B. and R.M.-Ż.; methodology, K.S.; software, A.P.-J. and M.G.; validation, J.B., R.M.-Ż., and K.S.; formal analysis, P.N.; investigation, J.B., P.N., M.G., K.M., K.J.G.-K., and J.S.; resources, P.N.; data curation, K.S. and R.M.-Ż.; writing—original draft preparation, J.B., R.M.-Ż., and P.N.; writing—review and editing, J.B. and P.N.; visualization, K.S.; supervision, J.S.; project administration, R.M.-Ż. and K.S.; funding acquisition, K.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by the Medical University of Białystok (SUB/1/DN/19/001/2216).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Food and Agriculture Organisation of the United Nations. Available online: <http://www.fao.org/statistics/en/> (accessed on 20 September 2020).
2. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *The Future of Food and Agriculture—Alternative Pathways to 2050; Summary Version*; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italy, 2018.
3. Rozkrut, D. *Statistical Yearbook of the Republic of Poland*; Statistical Publishing Establishment, Central Statistical Office: Warsaw, Poland, 2018; pp. 310–316.

4. Jo, G.; Todorov, T.I. Distribution of nutrient and toxic elements in brown and polished rice. *Food Chem.* **2019**, *289*, 299–307. [CrossRef] [PubMed]
5. Arao, T.; Kawasaki, T.; Baba, K.; Mori, S.; Matsumoto, S. Effects of Water Management on Cadmium and Arsenic Accumulation and Dimethylarsinic Acid Concentrations in Japanese Rice. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 9361–9367. [CrossRef] [PubMed]
6. Zhao, F.J.; Wang, P. Arsenic and cadmium accumulation in rice and mitigation strategies. *Plant Soil.* **2020**, *446*, 1–21. [CrossRef]
7. Chaudhari, P.R.; Tamrakar, N.; Singh, L.; Tandon, A.; Sharma, D. Rice nutritional and medicinal properties: A review article. *J. Pharmacogn. Phytochem.* **2018**, *7*, 150–156.
8. Mbanjo, E.G.N.; Kretschmar, T.; Jones, H.; Ereful, N.; Blanchard, C.; Boyd, L.A.; Sreenivasulu, N. The Genetic Basis and Nutritional Benefits of Pigmented Rice Grain. *Front. Genet.* **2020**, *11*, 229. [CrossRef]
9. Jaishankar, M.; Tseten, T.; Anbalagan, N.; Mathew, B.B.; Beeregowda, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol.* **2014**, *7*, 60–72. [CrossRef]
10. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Available online: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html> (accessed on 15 September 2020).
11. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on Arsenic in Food. *EFSA J.* **2009**, *7*, 1351. [CrossRef]
12. International Agency for Research on Cancer. *Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts*; International Agency for Research on Cancer: Lyon, France, 2012; Volume 100C A Review of Human Carcinogens.
13. European Food Safety Authority. Cadmium dietary exposure in the European population. *EFSA J.* **2012**, *10*, 2551. [CrossRef]
14. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA J.* **2010**, *8*, 1570. [CrossRef]
15. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA J.* **2012**, *10*, 2985.
16. Li, P.; Feng, X.; Yuan, X.; Chan, H.M.; Qiu, G.; Sun, G.X.; Zhu, Y.G. Rice consumption contributes to low level methylmercury exposure in southern China. *Environ. Int.* **2012**, *15*, 18–23. [CrossRef] [PubMed]
17. World Health Organization. Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Available online: <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database> (accessed on 15 September 2020).
18. United States Environmental Protection Agency. *A Review of the Reference Dose and Reference Concentration Processes*; Risk Assessment Forum United States Environmental Protection Agency, United States Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2002.
19. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service. Grain and Feed Annual. Available online: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Grain%20and%20Feed%20Annual_Bangkok_Thailand_03-15-2020 (accessed on 10 September 2020).
20. Phimol, P.; Visuthimajarn, P.; Lin, C.; Rukkur, S. Assessment of arsenic concentrations and estimated daily intake of arsenic from rice (*Oryza sativa*) in Ron Phibun District, Southern Thailand. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2017**, *8*, 517–520. [CrossRef]
21. Commission Regulation (EU) 2015/1006 of Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as Regards Maximum Levels of Inorganic Arsenic in Foodstuffs. 2015. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015R1006&from=EN> (accessed on 20 September 2020).
22. Polish National Food Safety Standard, Maximum Contamination Levels in Foodstuffs. National Commission for Health and Family Planning (GB 2762-2012). General Veterinary Inspectorate 2014. Available online: <https://www.wetgiw.gov.pl/main/szukaj?szukaj=maksymalne+poziomy+zanieczyszczenie%C5%84> (accessed on 20 September 2020).
23. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. 2006. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1881&from=EN> (accessed on 20 September 2020).

43. Sharafi, K.; Nodehi, R.N.; Mahvi, A.H.; Pirsahab, M.; Nazmara, S.; Mahmoudi, B.; Yunesian, M. Bioaccessibility analysis of toxic metals in consumed rice through an in vitro human digestion model—Comparison of calculated human health risk from raw, cooked and digested rice. *Food Chem.* **2019**, *299*, 125126. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Althobiti, R.A.; Sadiq, N.W.; Beauchemin, D. Realistic risk assessment of arsenic in rice. *Food Chem.* **2018**, *257*, 230–236. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

9. Identifying the Food Sources of Selected Minerals for the Adult European Population among Rice and Rice Products



Article

Identifying the Food Sources of Selected Minerals for the Adult European Population among Rice and Rice Products

Joanna Bielecka, Renata Markiewicz-Żukowska *, Patryk Nowakowski , Anna Puścion-Jakubik ,
Monika Grabia , Anita Mielech , Jolanta Soroczyńska and Katarzyna Socha

Department of Bromatology, Medical University of Białystok, Mickiewicza 2D Street, 15-222 Białystok, Poland; joanna.bielecka@umb.edu.pl (J.B.); patryk.nowakowski@umb.edu.pl (P.N.); anna.puscion-jakubik@umb.edu.pl (A.P.-J.); monika.grabia@umb.edu.pl (M.G.); anita.mielech@umb.edu.pl (A.M.); jolasor@interia.pl (J.S.); katarzyna.socha@umb.edu.pl (K.S.)
* Correspondence: remnar@poczta.onet.pl; Tel.: +48-85-748-5469

Abstract: The problem of dietary deficiency of several essential elements among different stages of life is still observed. The consumption of whole grains (among others unprocessed rice) is recommended as a part of a healthy diet. This research aimed to determine the content of selected macro- and microelements in rice and rice products to verify whether the tested products could be regarded as a source of selected minerals in the diet of the adult European population. **Methods:** A total of 99 samples from 12 groups of rice products (basmati, black, brown, parboiled, red, wild, white rice and expanded rice, rice flakes, flour, pasta, and waffles) were obtained. The atomic absorption spectrometry method (AAS) was used to determine the content of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Se and Zn in the study material. **Results:** The average measured contents of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Se and Zn were as follows: 226.3 ± 160.6 mg/kg, 3.6 ± 2.8 mg/kg, 9.4 ± 7.0 mg/kg, 618.0 ± 498.4 mg/kg, 16.7 ± 10.0 mg/kg, 242.9 ± 140.4 µg/kg and 19.5 ± 15.0 mg/kg, respectively. Statistical analyses confirmed the differences in the levels of the studied elements between the subgroups of processed and unprocessed products. Considering the tolerable upper intake level of studied elements, the tested products could be regarded as safe to consume. **Conclusion:** All tested products can be recommended as a source of Cu, Mn, and Se, while a majority of studied products can be considered a source of Mg and Zn in the diet of the adult European population.



Citation: Bielecka, J.; Markiewicz-Żukowska, R.; Nowakowski, P.; Puścion-Jakubik, A.; Grabia, M.; Mielech, A.; Soroczyńska, J.; Socha, K. Identifying the Food Sources of Selected Minerals for the Adult European Population among Rice and Rice Products. *Foods* **2021**, *10*, 1251. <https://doi.org/10.3390/foods10061251>

Academic Editors: Agostinho Almeida, Edgar Pinto and Cristina Couto

Received: 10 May 2021
Accepted: 28 May 2021
Published: 31 May 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: trace elements; nutrients; rice; rice products; dietary sources; human health

1. Introduction

The consumption of whole grains (unprocessed maize, oats, wheat and unpolished rice) is recommended as a part of a healthy diet. According to the Food and Agriculture Organization (FAO, Geneva, Switzerland) statistics, in 2020, global cereal production reached 2.7 billion tonnes for which rice was the second-largest crop after wheat (764.9 and 509.1 mln of tonnes, respectively). The predominant part of the rice available on the world market is produced in Asian countries (>90%); only 0.6% is cultivated in European countries. The world's three top producers of rice include China followed by India and Indonesia. The highest average rice consumption between 2016 and 2018 in Asian and Pacific countries was estimated at 77.6 kg per capita per year, while the lowest was in the European countries with 5.8 kg per capita per year [1].

Rice is one of the most important crops considering the total production as well as consumption worldwide. Two rice species—*Oryza sativa* S. (Asian rice) and *Oryza glaberrima* L. (African rice)—are cultivated. However, *O. sativa* is the predominant species, grown across the world; in turn, *O. glaberrima* is cultivated mainly in Africa and differs only slightly in its morphological aspects [2]. In the structure of paddy rice grains, two main parts can be specified: the hull and the caryopsis. The hull located outside the grain is rich in minerals and constitutes about 20% of the whole grain. The caryopsis is under the hull

and includes the bran layer, endosperm and germ. The germ is the most nutritious part, rich in protein, fatty acids and mineral compounds [3]. Depending on the processes carried out on the grain, the rice can be classified as paddy (kernels are present inside the hull), brown (when the caryopsis is removed in the hulling process), white or milled (the milling process removes the bran layer and the germ from the brown rice) or parboiled (soaked in hot water then steamed before drying) [4]. White rice has a lower content of protein (especially a reduced lysine amount), minerals and fiber in comparison to brown rice. The parboiling process reduces the glycemic index and additionally contributes to the transfer of some minerals into the grain, which has a positive effect on its nutritional value [4].

It is observed that high consumption of white rice is related to increased risk of impaired glucose homeostasis and the occurrence of type 2 diabetes mellitus (T2DM). On the other hand, black rice intake is related to a lower postprandial blood glucose response (the glycemic index) and consequently, reduced risk of metabolic disorders, such as obesity, hyperglycemia, dyslipidemia, T2DM and hypertension. The anti-cancer activity of black rice bioactive compounds has also been demonstrated [4].

Well-balanced nutrition should provide not only adequate amounts of essential nutrients, such as proteins, carbohydrates and fats as well as vitamins and minerals. According to the available literature, the problem of unbalanced diets is still observed. The inadequate intake of macroelements such as calcium (Ca) or magnesium (Mg) was reported [5]. On the other hand, the over intake of copper (Cu) and manganese (Mn) were determined [6].

Ca plays a crucial role in the mineralization of bones and teeth, takes part in neuromuscular conduction and is required in maintaining the balance of body fluids within cells. Inadequate dietary intake of Ca may result in increased bone mass loss and osteoporotic fractures in old age [7].

Cu is essential for the functioning of several physiological pathways due to being a cofactor or structural component of many enzymes (e.g., cytochrome c oxidase, ceruloplasmin). Cu is important in the neuromodulation process, in response to low blood pressure as well as in angiogenesis. In the case of insufficient intake of Cu with diet, hematological manifestations (such as anemia), bone abnormalities or neurological symptoms may occur [8].

Iron (Fe) is one of the key elements in hematopoiesis. Furthermore, Fe is important for oxygen transport in the human body and is an important element in several metabolic processes, such as the synthesis of deoxyribonucleic acid (DNA) and the transport of electrons. Fe deficiency may lead to the development of anemia, which adversely influences cognitive functions, learning ability and immunity responses. Anemia is particularly dangerous in pregnancy because it is related to several negative outcomes, such as low birth weight or maternal and perinatal mortality [9].

Mg is involved in more than 300 biochemical reactions in the body as a cofactor of enzymes. It takes part, among others, in the production of energy, neuromuscular conduction, bone mineralization, DNA and RNA synthesis. Inadequate Mg intake increases the risk of the development of numerous chronic diseases, such as insulin resistance, T2DM, hypertension, Alzheimer's disease or osteoporosis [10].

Mn is the next element, which participates in a variety of metabolic reactions in an organism. Mn is essential for the proper functioning of the immune, nervous and reproductive systems. Moreover, Mn plays a role in antioxidant responses, energy metabolism and inactivation of metalloenzymes and enzymes crucial for the synthesis of neurotransmitters. Insufficient Mn intake may be associated with impaired metabolism of proteins, fats and carbohydrates, growth disturbances and fertility problems. Excessive Mn intake may lead to the development of a neurodegenerative disorder, called manganism, which causes dopaminergic neuronal death [11].

Selenium (Se) is a trace element characterized by a narrow range between physiological status, deficiency and excessive (toxic) concentration. At the same time, Se is an important element in many physiological processes directly or indirectly. It constitutes a part of antioxidant enzymes (e.g., glutathione peroxidases), supports the response of the

immune system and is required for maintaining reproductive health. Se is essential for proper thyroid functioning by being a part of iodotyrosine deiodinase, which catalyzes the deiodination of thyroxine (T4) to triiodothyronine (T3). Considering the adverse health effects of inadequate Se intake, disorders of the heart muscle and joints are mainly observed. Increased risk of infertility and prostate cancer in men and neurological impairments are also possible [12].

Zinc (Zn) plays numerous roles in the human body, which could be classified as regulatory, catalytic and structural functions. Among the most important Zn functions, the effect on wound healing, supporting the immune and reproductive systems, regulation of blood pressure and heart rate as well as proper insulin secretion are described. Zn deficiency may impair the functioning of the immune, reproductive, nervous and gastrointestinal systems [13].

Because of the lack of favorable conditions to grow, rice species are not cultivated in Poland. Rice grains available on the Polish market are imported from different world regions, mainly from Asia, Southern Europe and Southern Africa. In this study, we were interested in the assessment of the nutritionally important components of which include macro- and microelements of different rice grains and rice products. To the best of our knowledge, such a broad group of different types of rice products has not yet been studied so far. We collected a broad range of diverse products, including seven rice subgroups and five subgroups of rice products.

In our research, we aimed to determine the content of selected macro- (Ca and Mg) and microelements (Cu, Fe, Mn, Se, and Zn) in rice and rice products, which has not been investigated yet. Moreover, we estimated whether the tested products can be regarded as a food source of the mentioned elements in the diet of the adult European population.

2. Materials and Methods

2.1. Sample Collection

The samples, representative of the overall Polish market, were obtained from local markets in north-eastern Poland. A total of 99 products were acquired between March and May 2020. We collected twelve subgroups of products (at minimum five samples each), among which seven were different types of rice: basmati ($n = 10$), black ($n = 6$), brown ($n = 10$), parboiled ($n = 10$), red ($n = 5$), wild ($n = 5$), white ($n = 11$). Moreover, we also obtained five different types of rice products: expanded rice ($n = 8$), rice flakes ($n = 12$), flour ($n = 6$), pasta ($n = 7$), and waffles ($n = 9$). The samples were not duplicated; each one of the products in the subgroups (e.g., among flakes) was purchased from a different producer. Considering the country of origin, the lack of this information in 19 products was observed. Most of the samples collected were imported from Asian countries ($n = 53$), while 27 were imported from Europe.

2.2. Sample Digestion

The preparation of samples for the mineralization process included homogenization in the stainless-steel mill. The samples were not treated thermally prior to the analysis. An appropriate amount (0.2–0.3 g) was weighted and transferred into mineralization vessels, then 4 mL spectrally pure concentrated (69%) nitric (V) acid was added (Tracepur, Merck, Darmstadt, Germany). A close-loop system was used to perform microwave digestion (Berghof, Speedwave, Eningen, Germany).

2.3. Analysis of Studied Elements Contents

The content of selected elements in the digested rice samples was determined by atomic absorption spectrometry (AAS), using the Z-2000 instrument (Hitachi, Tokyo, Japan). Before the analysis, the majority of the mineralized samples were diluted 20 times for Ca and Cu, 5 for Fe, 50 for Mg, 100 for Mn, 2 for Se and 10 for Zn. In the case of Cu, Mn, and Se, the flameless AAS technique with electrothermal atomization in a graphite cuvette was applied. To determine the Se content, the palladium–magnesium matrix modifier

(Merck, Darmstadt, Germany) was added (Pd concentration: 1500 mg/L; Mg concentration: 900 mg/L), while for the Mn measurement, magnesium nitrate ($Mg(NO_3)_2$ concentration: 100 mg/L, Sigma-Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) as a modifier was used. The flame AAS technique in the acetylene–air flame with Zeeman background correction for the determination of Ca, Fe, Mg, Zn was used. Moreover, in the case of Ca and Mg, 1% lanthanum chloride ($LaCl_3$, Sigma-Aldrich, Merck, Darmstadt, Germany) was adopted as a masking agent. The analytical conditions of the process of the flameless and flame techniques are presented in Table 1.

Table 1. The analytical conditions of flameless AAS technique (Cu, Mn and Se) and flame AAS technique (Ca, Fe, Mg and Zn) in determining the content of elements in rice samples.

Parameter	Element						
	Cu	Mn	Se	Ca	Fe	Mg	Zn
Wavelength (nm)	324.8	279.5	196.0	422.7	248.3	285.2	213.9
Lamp current (mA)	7.5	7.5	14.5	7.5	12.5	7.5	6.5
Drying (°C)	80/140	80/140	70/100	-	-	-	-
Ashing (°C)	600/600	750/750	600/600	-	-	-	-
Atomization (°C)	2400/2400	2300/2300	2700/2700	-	-	-	-
Cuvette cleaning (°C)	2500/2500	2500/2500	2800/2800	-	-	-	-

2.4. Method Validation

The certified reference materials (CRMs) were used to control the quality of performed analyses (Table 2). In the case of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, and Zn, corn flour (INCT-CF-3) was applied, while for Se, mushroom powder (CS-M-3) was used (both standards produced by the Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland). The CRMs were analyzed before and for every ten determinations.

Table 2. The results obtained in the method validation.

Element	Detection Limit for Method *	Detection Limit for Samples ¹	Recovery for CRM	Precision (%)
Ca	0.10 mg/L	9.26 mg/kg	98.4	3.6
Cu	0.65 µg/L	0.24 mg/kg	99.2	2.1
Fe	0.11 mg/L	1.29 mg/kg	98.7	2.5
Mg	0.009 mg/L	3.33 mg/kg	98.8	2.7
Mn	0.14 µg/L	0.13 mg/kg	101.2	2.4
Se	1.55 µg/L	57 µg/kg	97.5	4.7
Zn	0.015 mg/L	1.39 mg/kg	100.9	1.8

* Estimated as a characteristic concentration in standard solution for 0.0044 absorbance. ¹ Detection limit considering amount weighted and diluted for samples.

2.5. Assessment Whether Tested Products Could Be Regarded as a Source of Studied Nutrients

We assessed whether the tested groups of products contained in 100 g, at minimum, 15% of the reference value intake (RVI) established by the European Parliament and of the Council. If this requirement was met, the product could be regarded as a source of the studied elements for the adult European population [14].

2.6. Estimation of the Risk of Adverse Health Effects

Based on the results obtained in this research and the tolerable upper intake level (TUIL) determined by the National Institutes of Health in the United States of America, the risk of adverse health effects resulting from daily consumption of the studied nutrients was evaluated. The limits considered the highest daily nutrient intake, which should pose no adverse health effects to almost all individuals in the general population. The following levels for adults over 19 years of age were established: Cu, 10 mg/day; Fe, 45 mg/day;

Mn, 11 mg/day; Se, 400 µg/day; and Zn, 40 mg/day. In the case of Ca, two age groups were specified: 2500 mg/day (for adults aged 19–50 years) and 2000 mg/day (for adults over 50 years). For Mg, the TUIL was given for pharmacological agents use and did not include intake from food and water; therefore, it was not analyzed in our research [15]. The maximum amounts of safe intake levels of studied products were calculated.

2.7. Statistical Analyses

Statistica software (Tibco, Palo-Alto, CA, U.S.A.) was used to analyze the data. The normality distribution of the data was checked by the Shapiro–Wilk test. The results were shown as mean (\bar{X}) with standard deviation (SD), minimum (Min), maximum (Max) as well as the median and interquartile range (lower quartile Q_1 , upper quartile Q_3). Kruskal–Wallis Analysis of Variance (ANOVA) with post-hoc analysis to compare the content of the studied elements between the subgroups of products was performed. Significant differences were assumed at p -values < 0.001 , < 0.01 and < 0.05 .

3. Results

The results obtained in our analysis are presented in Tables 3 and 4.

None of the subgroups tested can be considered a source of Ca and Fe in the diet of the adult European population (the RVI was lower than 15%). Contrastingly, every studied subgroup could be taken into account as a source of Cu, Mn, and Se. In the case of Mg, six subgroups (basmati, expanded, parboiled, white rice, flakes and pasta) and three of Zn (basmati, parboiled rice and pasta) did not meet the requirements; therefore, they cannot be regarded as a source of these nutrients in the diet (Tables 3 and 4).

The TUIL for Ca in every subgroup was higher than 7000 g/day, while that for Fe was higher than 2570 g/day. TUIL for Cu ranged from 811 g/day for wild rice to 4579 g/day for white rice; for Mn, it was lowest for red rice (298 g/day) and highest for parboiled rice (5300 g/day). In the case of Se, the lowest TUIL was calculated for parboiled rice (1297 g/day) and at the same time, the highest (2321 g/day) for wild rice. The TUIL for Zn ranged from 672 g/day for wild rice to 7265 g/day for parboiled rice.

The statistical analysis confirmed the differences in the content of studied elements between the unprocessed (e.g., black or red rice) and processed (e.g., flakes or pasta) subgroups of products. The Kruskal–Wallis Analysis of Variance (ANOVA) test with post-hoc analysis was used. Only in the case of Cu, no differences were found between the studied products. The differences between the contents of the studied elements in the studied product groups are shown in Table 5. The p -values ($p < 0.05$, 0.01, 0.001) were placed in superscript.

Table 3. The content of studied elements (Ca, Cu, Fe, Mg) measured in rice and rice products.

The Type of the Rice and Rice Product	n	Ca (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Fe (mg/kg)			Mg (mg/kg)		
		X ± SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	% of RVI (800 mg)	X ± SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	% of RVI (1 mg)	X ± SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	% of RVI (14 mg)	X ± SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	% of RVI (375 mg)
Basmati	10	193.5 ± 61.9 (133.3–343.9)	181.9 (151.8–208.3)	2	2.4 ± 0.4 (1.9–3.1)	2.2 (2.0–2.6)	24	6.5 ± 7.9 (2.4–28.9)	4.0 (3.4–5.1)	5	379.0 ± 378.6 (143.0–1363.0)	205.0 (176.0–532.4)	10
Black	6	324.1 ± 156.1 (73.4–443.5)	405.9 (185.5–430.7)	4	3.4 ± 1.5 (2.4–6.4)	2.9 (2.6–3.4)	34	16.7 ± 3.2 (12.1–21.7)	16.9 (15.0–17.7)	12	1167.8 ± 280.5 (997.1–1723.9)	1034.3 (1030.4–1186.9)	31
Brown	10	325.8 ± 162.2 (65.1–613.8)	329.2 (268.8–408.6)	4	4.0 ± 3.6 (1.3–13.1)	2.4 (1.7–5.0)	40	15.9 ± 3.1 (12.7–23.1)	15.1 (14.0–15.8)	11	1017.0 ± 386.5 (149.3–1468.5)	964.0 (882.0–1351.5)	27
Parboiled	10	137.5 ± 127.2 (23.7–463.7)	89.4 (68.8–175.0)	2	2.4 ± 0.5 (1.4–3.3)	2.5 (2.1–2.7)	24	6.5 ± 6.3 (1.8–22.8)	3.9 (3.1–6.9)	5	224.9 ± 87.1 (7.1–312.4)	239.5 (211.9–283.6)	6
Red	5	216.7 ± 227.6 (51.3–545.1)	66.0 (53.7–367.2)	2	3.7 ± 1.3 (2.3–5.5)	3.4 (2.8–4.3)	37	11.8 ± 3.2 (8.7–15.5)	10.0 (9.9–15.1)	9	1241.7 ± 305.6 (1014.6–1754.3)	1086.0 (1061.5–1292.3)	33
Wild	5	294.6 ± 143.5 (83.7–421.2)	367.2 (209.6–391.5)	5	12.6 ± 2.4 (10.5–16.6)	11.7 (11.5–12.8)	126	17.9 ± 3.1 (14.0–21.8)	17.7 (16.1–20.0)	13	1043.6 ± 155.1 (873.7–1292.3)	1014.0 (977.7–1060.0)	28
White	11	114.1 ± 72.6 (16.1–278.2)	88.2 (66.9–150.1)	1	2.4 ± 0.7 (1.4–3.8)	2.4 (1.7–2.9)	24	4.5 ± 2.9 (1.4–9.9)	3.7 (2.0–5.2)	3	258.2 ± 101.4 (109.6–423.8)	234.0 (181.7–371.9)	7
Expanded	8	187.0 ± 118.0 (74.0–406.2)	170.1 (81.5–256.3)	2	2.9 ± 1.9 (1.7–7.6)	2.4 (1.8–2.7)	29	4.8 ± 2.7 (2.1–10.6)	4.4 (2.9–5.6)	3	412.0 ± 138.3 (262.2–703.4)	415.3 (305.6–444.5)	11
Flakes	12	156.3 ± 94.01 (63.1–362.6)	129.5 (107.2–158.0)	2	3.3 ± 1.2 (2.1–6.5)	3.0 (2.6–3.7)	33	5.5 ± 5.9 (1.4–18.2)	3.3 (3.0–4.2)	4	319.8 ± 318.0 (91.7–1086.2)	200.1 (137.4–305.7)	9
Flour	6	192.1 ± 132.3 (65.7–426.3)	185.8 (67.7–221.3)	2	2.4 ± 0.5 (1.7–3.0)	2.4 (2.2–2.7)	24	8.7 ± 5.1 (4.5–18.1)	7.4 (4.7–10.3)	6	571.4 ± 416.1 (264.8–1385.1)	433.6 (333.4–578.2)	15
Pasta	7	276.8 ± 279.5 (73.5–867.0)	185.6 (85.6–355.2)	3	2.4 ± 0.7 (1.4–3.2)	2.8 (1.7–2.9)	24	3.9 ± 1.5 (2.1–6.3)	3.5 (2.4–5.6)	3	125.7 ± 59.5 (81.6–250.4)	107.7 (86.9–146.7)	3
Waffles	9	402.7 ± 118.2 (134.3–574.7)	421.6 (379.3–437.7)	5	4.9 ± 3.1 (1.6–12.3)	4.2 (3.4–5.1)	49	17.8 ± 5.1 (12.5–28.8)	17.9 (14.0–20.1)	13	1361.9 ± 283.6 (929.4–1811.5)	1383.0 (1187.4–1544.1)	36
TOTAL	99	226.3 ± 160.6 (16.1–867.0)	176.1 (85.6–362.6)	-	3.6 ± 2.8 (1.3–16.6)	2.7 (2.1–3.4)	-	9.4 ± 7.0 (1.4–28.8)	5.9 (3.4–15.1)	-	618.0 ± 498.4 (7.1–1811.5)	382.3 (211.9–1030.4)	-

X—mean, SD—standard deviation, Min—minimum, Max—maximum, Me—median, Q₁—lower quartile, Q₃—upper quartile, RVI—reference value intake, calculated per 100 g of product.

Table 4. The content of Mn, Se and Zn in rice and rice products.

The Type of the Rice and Rice Product	#	Mn (mg/kg)			Se ($\mu\text{g/kg}$)			Zn (mg/kg)		
		X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	% of RVI (2 mg)	X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	% of RVI (55 $\mu\text{g/kg}$)	X \pm SD (Min–Max)	Me (Q ₁ –Q ₃)	% of RVI (10 mg)
Basmati	10	10.3 \pm 4.2 (0.9–16.0)	10.3 (8.7–13.3)	52	303.1 \pm 129.0 (213.3–630.7)	248.1 (222.1–313.8)	55	14.5 \pm 1.7 (12.4–17.8)	14.5 (13.3–15.5)	14
Black	6	27.9 \pm 5.4 (22.1–37.7)	26.9 (24.9–28.9)	139	185.2 \pm 25.1 (157.6–229.0)	176.7 (173.2–197.7)	34	26.0 \pm 3.3 (21.5–29.8)	26.6 (22.8–28.7)	26
Brown	10	24.6 \pm 7.2 (11.5–35.7)	25.1 (22.0–29.3)	123	205.5 \pm 98.8 (152.1–472.0)	168.1 (164.0–172.4)	37	26.0 \pm 26.5 (10.4–100.3)	18.6 (15.4–22.1)	26
Parboiled	10	6.4 \pm 4.8 (0.3–15.8)	4.7 (4.2–7.0)	32	391.8 \pm 190.4 (167.6–673.2)	371.5 (219.3–569.0)	71	6.7 \pm 2.9 (2.4–12.9)	6.0 (5.2–6.8)	7
Red	5	38.2 \pm 8.7 (31.4–53.0)	36.2 (32.7–37.5)	191	194.5 \pm 9.8 (180.4–204.3)	195.6 (189.5–202.6)	35	28.1 \pm 7.7 (22.0–39.4)	23.8 (22.4–33.1)	28
Wild	5	16.1 \pm 2.3 (13.9–19.8)	16.0 (14.4–16.4)	81	173.0 \pm 11.1 (153.9–183.1)	175.9 (175.2–176.9)	32	63.3 \pm 17.2 (44.6–85.4)	62.7 (48.7–74.9)	63
White	11	13.6 \pm 4.6 (8.2–22.2)	13.1 (9.6–16.3)	68	214.2 \pm 34.6 (170.7–275.0)	203.6 (188.9–244.5)	39	16.3 \pm 2.0 (13.7–20.3)	15.9 (14.8–17.3)	16
Expanded	8	13.8 \pm 4.1 (8.8–20.1)	14.0 (9.8–16.7)	69	247.7 \pm 92.2 (164.5–463.5)	229.3 (196.3–251.1)	45	16.4 \pm 4.2 (10.7–22.4)	15.0 (13.6–20.7)	16
Flakes	12	12.7 \pm 5.4 (7.8–26.5)	11.1 (8.8–14.8)	64	196.9 \pm 26.7 (171.8–244.5)	186.8 (179.0–212.2)	36	15.8 \pm 4.0 (9.4–22.6)	15.01 (13.5–18.3)	16
Flour	6	15.7 \pm 9.4 (8.2–34.1)	12.1 (11.4–16.1)	78	381.2 \pm 389.0 (188.7–1174.1)	236.1 (206.2–246.1)	69	15.2 \pm 2.4 (12.4–19.0)	15.2 (12.9–16.6)	15
Pasta	7	7.7 \pm 3.8 (4.0–15.8)	7.4 (5.8–7.6)	39	211.4 \pm 26.2 (163.5–234.8)	219.7 (188.3–232.4)	38	11.3 \pm 5.3 (5.5–19.7)	10.2 (6.5–16.5)	11
Waffles	9	27.4 \pm 6.1 (23.8–42.7)	25.0 (24.0–27.8)	137	181.1 \pm 22.2 (150.1–207.2)	187.6 (155.7–197.3)	33	19.8 \pm 4.0 (12.6–26.3)	20.2 (17.3–22.0)	20
TOTAL	99	16.7 \pm 10.0 (0.3–53.0)	14.1 (8.8–24.0)	-	242.9 \pm 140.4 (150.1–1174.1)	200.5 (176.9–241.5)	-	19.5 \pm 15.0 (2.4–100.3)	16.1 (12.9–21.7)	-

X—mean, SD—standard deviation, Min—minimum, Max—maximum, Me—median, Q₁—lower quartile, Q₃—upper quartile, RVI—reference value intake, calculated per 100 g of product.

Table 5. The statistically relevant differences in the content of the studied elements considering the type of product.

	Basmati	Black	Brown	Parboiled	Wild	Flakes	Pasta	Waffles
Black				Mn ^{0.001} Zn ^{0.001}				
Brown	Se ^{0.01}			Mn ^{0.001} Se ^{0.05} Zn ^{0.01}		Fe ^{0.01}	Fe ^{0.05} Mg ^{0.01} Mn ^{0.01}	
Red	Mn ^{0.01}			Mn ^{0.001} Zn ^{0.05}		Mg ^{0.05} Mn ^{0.05}	Mg ^{0.001} Mn ^{0.001} Zn ^{0.001}	
Wild	Se ^{0.05} Zn ^{0.05}			Zn ^{0.001}		Fe ^{0.05}	Mg ^{0.01} Zn ^{0.01}	
White		Fe ^{0.05}	Fe ^{0.05}	Se ^{0.05}	Fe ^{0.05}			Ca ^{0.01} Fe ^{0.01} Mg ^{0.01}
Flakes		Mg ^{0.05}						Ca ^{0.05} Fe ^{0.01} Mg ^{0.01}
Pasta		Mg ^{0.001} Mn ^{0.01} Zn ^{0.001}						Fe ^{0.05} Mg ^{0.001} Mn ^{0.001}
Waffles	Mg ^{0.001} Se ^{0.05}			Ca ^{0.05} Mg ^{0.001} Se ^{0.05} Zn ^{0.001}				

4. Discussion

In this investigation, we assessed the quality of 12 different groups of rice products available on the Polish market by determining the content of macro- and microelements. The results obtained by other authors are presented in Table 6.

Table 6. Content of elements in rice and rice products determined by other authors.

Type of Product [Ref.]	n	Element						
		Ca (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Se (μ g/kg)	Zn (mg/kg)
Brown Rice								
[16]	9	Min-Max: 87.1–114	Min-Max: 1.3–4.6	Min-Max: 13.3–14.5	Min-Max: 160–1630	Min-Max: 7.6–11.8	-	-
[17]	6	-	X = 3.1	X = 11.5	X = 1064 \pm 87	X = 28.9	X = 104	X = 22.5
[18]	11	X = 64 \pm 9	X = 1.6 \pm 0.4	X = 14.0 \pm 2.1	X = 205 \pm 335	X = 21.5 \pm 4.4	X = 30 \pm 20	X = 15.9 \pm 2.3
[19]	16	X = 104 \pm 37.9	X = 3.0 \pm 1.1	X = 20.1 \pm 7.8	X = 1140 \pm 214	X = 26.5 \pm 12.2	X = 131 \pm 57	X = 20.2 \pm 2.73
[20]	33	X = 72.6 \pm 32.6 (35.6–211.5)	X = 5.5 \pm 5.4 (Min-Max: 2.2–29.1)	X = 32 \pm 26.1 (Min-Max: 12.1–119.1)	X = 1140 \pm 214 (Min-Max: 761–1550)	X = 20.1 \pm 10.5 (Min-Max: 12.4–74.4)	X = 41 \pm 57 (Min-Max: 5–300)	X = 18.8 \pm 4.3 (Min-Max: 13.9–34)
[21]	51	-	X = 2.35 (Min-Max: 1.4–3.9)	X = 18.6 (Min-Max: 10.0–65.2)	-	X = 15.5 (Min-Max: 8.2–24.2)	-	X = 21.0 (Min-Max: 9.0–29.4)
[22]	51	-	X = 4.4 (Min-Max: 0.9–6.5)	-	-	X = 20 (Min-Max: 10–34)	X = 39 (Min-Max: 15–80)	X = 28 (Min-Max: 20–36)
Our results	10	X = 325.8 \pm 162.2 (Min-Max: 65.1–613.8)	X = 4.0 \pm 3.6 (Min-Max: 1.3–13.1)	X = 15.9 \pm 3.1 (Min-Max: 12.7–23.1)	X = 1017.0 \pm 386.5 (Min-Max: 149.3–1468.5)	X = 24.6 \pm 7.2 (Min-Max: 11.5–35.7)	X = 205.5 \pm 98.8 (Min-Max: 152.1–472.0)	X = 26.0 \pm 26.5 (Min-Max: 10.4–100.3)
White Rice								
[17]	5	-	X = 2.3	X = 3.7	-	X = 7.8	X = 92	X = 13.1
[18]	56	X = 32 \pm 18	X = 1.8 \pm 0.6	X = 6.8 \pm 1.5	X = 225 \pm 63	X = 1.8 \pm 0.6	X = 200 \pm 190	X = 13.5 \pm 3.4
[19]	9	X = 127 \pm 141	X = 1.7 \pm 0.6	X = 22.3 \pm 37.9	X = 371 \pm 127	X = 10.5 \pm 3.7	X = 108 \pm 66	X = 15.6 \pm 1.9
[20]	21	(Min-Max: 18.6–63)	X = 3.1 \pm 2.0	X = 7.9 \pm 2.9	X = 259 \pm 44 (Min-Max: 191–341)	X = 9.4 \pm 1.7 (Min-Max: 7.0–12.7)	X = 40 \pm 35 (Min-Max: 13–137)	X = 14.7 \pm 1.8 (Min-Max: 12–17.7)
Our results	11	X = 114.1 \pm 72.6 (Min-Max: 16.1–278.2)	X = 2.4 \pm 0.7 (Min-Max: 1.4–3.8)	X = 4.5 \pm 2.9 (Min-Max: 1.4–9.9)	X = 258.2 \pm 101.4 (Min-Max: 109.6–423.8)	X = 13.6 \pm 4.6 (Min-Max: 8.2–22.2)	X = 214.2 \pm 34.6 (Min-Max: 170.7–275.0)	X = 16.3 \pm 2.0 (Min-Max: 13.7–20.3)
Parboiled Rice								
[18]	13	X = 370 \pm 272	X = 2.0 \pm 0.6	X = 8.6 \pm 1.9	X = 370 \pm 272	X = 5.6 \pm 1.3	X = 100 \pm 50	X = 6.1 \pm 1.4
Our results	10	X = 137.5 \pm 127.2 (Min-Max: 23.7–463.7)	X = 2.4 \pm 0.5 (Min-Max: 1.4–3.3)	X = 6.5 \pm 6.3 (Min-Max: 1.8–22.8)	X = 224.9 \pm 87.1 (Min-Max: 7.1–312.4)	X = 6.4 \pm 4.8 (Min-Max: 0.3–15.8)	X = 391.8 \pm 190.4 (Min-Max: 167.6–673.2)	X = 6.7 \pm 2.9 (Min-Max: 2.4–12.9)
Wild Rice								
[18]	6	X = 238 \pm 170	X = 3.3 \pm 1.9	X = 7.8 \pm 1.2	X = 561 \pm 170	X = 5.5 \pm 0.8	X = 120 \pm 40	X = 24.7 \pm 4.6
Our results	5	X = 294.6 \pm 143.5 (Min-Max: 83.7–421.2)	X = 12.6 \pm 2.4 (Min-Max: 10.5–16.6)	X = 17.9 \pm 3.1 (Min-Max: 14.0–21.8)	X = 1043.6 \pm 155.1 (Min-Max: 873.7–1292.3)	X = 16.1 \pm 2.3 (Min-Max: 13.9–19.8)	X = 173.0 \pm 11.1 (Min-Max: 153.9–183.1)	X = 63.3 \pm 17.2 (Min-Max: 44.6–85.4)
Rice								
[23]	9*	X = 84.5	X = 1.1	X = 20.7	-	-	-	X = 23.4
[24]	56	-	X = 3.3 \pm 0.9 (min-Max: 0.7–6.9)	X = 39.4 \pm 17.6 (Min-Max: 11.8–90.6)	-	X = 4.4 \pm 1.4 (Min-Max: 2.3–8.4)	X = 280 \pm 200 (Min-Max: 0–630)	X = 9.8 \pm 2.8 (Min-Max: 6.3–20.3)
[25]	23	X = 71.5 \pm 7.3	X = 3.7 \pm 0.2	-	-	X = 8.5 \pm 0.5	X = 401 \pm 92	X = 10.2 \pm 0.3
[26]	30	-	X = 2.0 \pm 0.5	-	-	X = 4.7 \pm 0.6	X = 25.6 \pm 10	X = 13.2 \pm 2.1
Our results (rice in total)		X = 226.3 \pm 160.6 (Min-Max: 16.1–867.0)	X = 5.6 \pm 2.8 (Min-Max: 1.3–16.6)	X = 9.4 \pm 7.0 (Min-Max: 1.4–28.8)	X = 618.0 \pm 498.4 (Min-Max: 7.1–1811.5)	X = 16.7 \pm 10.0 (Min-Max: 0.3–33.0)	X = 242.9 \pm 140.4 (Min-Max: 150.1–1174.1)	X = 19.5 \pm 15.0 (Min-Max: 2.4–100.3)
Rice Flour								
[17]	4	-	X = 2.4	X = 31.2	-	X = 22.5	X = 117	X = 14.9
Our results	6	X = 192.1 \pm 132.3 (Min-Max: 65.7–426.3)	X = 2.4 \pm 0.5 (Min-Max: 1.7–3.0)	X = 8.7 \pm 5.1 (Min-Max: 4.5–18.1)	X = 571.4 \pm 416.1 (Min-Max: 264.8–1385.1)	X = 15.7 \pm 9.4 (Min-Max: 8.2–34.1)	X = 381.2 \pm 389.0 (Min-Max: 188.7–1174.1)	X = 15.2 \pm 2.4 (Min-Max: 12.4–19.0)

Min—minimum, Max—maximum, X—mean, *—every brand with five replications.

Compared to other plant products considered to be sources of Ca (such as legumes), the Ca content in our study material was generally low; however, most of the other authors [16,19,20,23,25] observed even lower Ca levels than that measured in our samples (Tables 3 and 6). Only Pinto et al. determined in parboiled rice a higher Ca level than that in this research [18]. The parboiling process increases the Ca content due to specific conditions, such as soaking time and proper temperature [27]. The tested products could not be regarded as a source of Ca in the diet of European adults (Table 3). Insufficient Ca intake is still a worldwide problem. Taking into account Ca intake with a whole day diet, most of the available research determines the insufficient intake of this nutrient [5,28]. In the study by Grygorieva et al., among Ukrainian adults, only 7.8% of subjects consumed more than 1200 mg of Ca per day [29]. The problem of inadequate Ca consumption amid Spanish adolescents and elderly people population was observed as well [30]. Considering the daily intake levels, Kashian and Fathivand observed that rice consumption fulfilled the recommended dietary allowances (RDA) norm within 1% of the Iranian population [23]. Similar observations were found in the study conducted by Pinto et al. among the Iberian (Portugal and Spain) population; daily Ca requirements by rice consumption were met from 0.2% to 1.3% of the RDA norm [18]. Other Spanish researchers also reported that daily Ca intake through rice consumption ranged from 0.6% of RDA norm for white rice to 1.07% of RDA for brown rice. However, when brown rice was replaced by white rice, the daily Ca intake was reduced by 47% [16].

The Cu levels measured in this investigation are in agreement with those reported by other authors [16–22,24–26]. Taking into account the recommendations of Cu intake, rice products available on the Polish market could be regarded as a source of this element in the daily diet of European adults (Table 3). Regarding rice consumption, observations were made by Antoine et al. that among the Jamaican population, polished rice intake fulfilled daily Cu requirements in 13%, while unprocessed grains in 23% [19]. Among Malawian adults, daily rice intake covered 19% of the RDA, while amid the Nigerian population, 31% [20,25]. Lower daily Cu intake was reported for Iberian populations and ranged from 6.4% to 13% of the RDA norm [18]. Jo and Todorov demonstrated that in rice grains, Cu is concentrated mainly in the bran and outer layers of the endosperm. When brown rice was polished to white rice (removal 18% of grain weight), the Cu content decreased by nearly 20% from 2.29 mg/kg to 1.91 mg/kg [31]. Moreover, Hensawang et al. reported that extra thorough rice polishing reduced Cu content by 35% [32]. Ortiz and Camara-Martos determined Cu bioaccessibility through solubility and dialyzability assays among eight of the most consumed rice varieties in Argentina and Spain. The bioaccessibility ranged from 24% to 80%, while dialyzability ranged from 4% to 41% [33]. In the study by Babaali et al., among the Iranian population, the average daily Cu intake exceeded the estimated average requirements (EAR) and was determined at 3.8 mg; fresh fruit and vegetables as the main sources (31%) of this element were indicated [34]. More than three times lower dietary Cu consumption (1.2 mg/day) was reported in the investigation conducted among Japanese adults. The authors observed that white rice accounted for approximately 20–30% of the total intake of this element [35].

Considering the Fe content in rice samples, some other authors [16–18] reported comparable results to ours (Tables 3 and 6). However, higher Fe levels were also frequently reported [19–21,23,24]. None of the subgroups tested can be a source of Fe for the adult European population (Table 3). Women of childbearing age are at risk of inadequate Fe intake due to high body requirements for this element. Considering Fe intake with whole day diet among Spanish adults, only 17% of women had sufficient intake, while among men, it was 57.3% of participants [36]. Similar observations were reported among Polish adolescents; females had significantly lower Fe intake than males [37]. On the other hand, both white and brown rice fulfilled daily RDA for men in Jamaica at 20% and 18%, while for women it was 8.8% and 8%, respectively [19]. Among the Iranian population, rice consumption covered the recommended daily intake in 14% for women and 31% for men [23]. Fe in rice grains is unevenly distributed and located mainly in the

pericarp and aleurone layers. Five times higher Fe concentration was observed in the dorsal compared to the ventral side of the bran layer. The polishing process (18% removal of grain weight) reduced Fe content in brown rice from 10.4 mg/kg to 3.6 mg/kg in white rice; therefore 66% of Fe was removed [31]. Besides the total content of Fe in rice, the presence of compounds negatively affecting its bioavailability (such as phytic acid, polyphenols, tannins and dietary fiber) should be taken into account. Average Fe solubility was within the range of 80% in rice grains, except for brown rice. The lowest bioaccessible percentage, despite the high Fe content, was a result of a high concentration of the antinutritional factors mentioned above [33].

The Mg levels determined in our research (Table 3) were close to those reported in other investigations [16,18,20,24]. Except for six groups of products (basmati, expanded, parboiled, white rice, flakes and pasta), the remaining rice products can be a source of Mg for European adults (Table 3). Taking into account the daily rice consumption, Portuguese and Spanish citizens fulfilled the RDA norm from 2.4% to 11.8% among women and between 1.8% and 9% among men. Amid the Jamaican population, white rice consumption covered Mg daily requirements in 8.2% in females and 6.3% in males, while brown rice in 27% and 20%, respectively [19]. Cano-Lamarid et al. observed that the replacement of brown rice with white rice in the diet may result in a reduction in daily Mg intake by 70% [16]. Daily Mg intake was generally adequate in research conducted by Schiefermeier-Mach et al.; however, in nearly one-third of participants, the coverage of requirements was not met [38]. Similar results were observed among the Iranian population—22.4% of the study group had an Mg intake lower than the EAR norm [34].

A lower Mn content than found in this investigation was reported by Pinto et al. in the case of white and wild rice, and by Halder et al. also, in white rice [18,24], whereas most of the other researchers determined similar levels of Mn in rice samples [16,17,19–22,25,26]. Every subgroup of the rice products tested can be a rich source of Mn in the diet of the adult European population (Table 4). One portion (300 g) of red rice reached the TUIL of Mn in our investigation. Moreover, when another foodstuff consumed daily is added, there is a potential risk of elevated Mn levels in the body, which could pose negative effects. The investigation by Choi and Bae among Korean adults demonstrated that Mn intake with diet covered the adequate intake (AI) norm in 103% for men and 110% for women and the main sources of this element were cereal and cereal products [39]. Regarding the daily intake, in Antoine's et al. investigation, white rice consumption fulfilled the recommended level of intake for women at 41% and men at 32%, while brown rice at 105% and 82%, respectively [19]. Pinto et al. estimated that the AI norm for the Iberian females through rice consumption was covered from 10.8% to 42.5% and from 8.5% to 33.3% for Iberian males [18]. The total content of Mn in the investigation conducted by Ortiz and Camara-Martoz ranged from 2.5 mg/kg to 14 mg/kg. Taking into account the bioaccessibility, the concentration of soluble Mn varied from 0.35 mg/kg to 2.52 mg/kg, while the dialyzable fluctuated from 0.15 mg/kg to 0.64 mg/kg. Moreover, the authors observed a statistically significant negative interaction between the content of soluble Mn and fiber in the studied grains [33]. Hensawang et al. found that the polishing process decreased the Mn concentration by 62% [32]. The content in unpolished and polished grains differed significantly ($p < 0.01$, $r = -0.747$). On the other hand, Jo and Todorov reported lower Mn reduction (43%) during the polishing process. The Mn in rice grain, similar to Fe, is localized mainly in the pericarp and aleurone layers; however, this trace element is also present in the endosperm. In the dorsal, compared to the ventral, side of the bran layer, a five times higher Mn concentration was observed [31].

Considering Se levels in rice products, our results were higher than reported by most of the other researchers [17–20,22,26]. Only Halder et al. measured a fairly similar content, while Aderide et al. determined greater amounts of Se in tested rice [24,25]. Due to considerably high Se levels, every subgroup of the rice products tested can be regarded as a source of this trace element for European adults (Table 4). Cereals and meat were indicated as the main sources of Se in the diet of Italian adults. The daily level of Se consumption was

sufficient; for women, it was estimated at 65 µg/day and for men at 67 µg/day [40]. Similar results were observed among Belgian adults [41]. Taking into account rice consumption, among the Brazilian population, rice intake covered 5% of the daily Se requirement [25]. For Jamaican adults, brown rice consumption covered 17% of the daily norm, while white rice covered 14% [19]. In the research conducted by Jo and Todorov, the polishing process slightly decreased Se content in whole grain rice from 150 µg/kg to 144 µg/kg in white rice. Additional analysis showed that Se is evenly distributed through the grain [31].

The Zn content in this study (Table 4) was comparable to the results obtained by most of the other authors cited in Table 6 [17–21,23]. In three studies, the measured Zn levels were lower than observed in our samples [24–26]. Only Rothenberg et al. reported higher Zn levels [22]. Except for basmati and parboiled rice as well as pasta, the remaining studied products could be a source of Zn for the adult European population (Table 4). In the investigation of Pinto et al., consumption of rice fulfilled the RDA norm by 1.8% to 10.9% [18]. Fairly similar fulfilment of the RDA norm (9%) was observed amid Nigerian women [25]. During the polishing process, the content of Zn was reduced by 23% (from 18.3 mg/kg to 14.1 mg/kg). Generally, Zn is distributed homogeneously through the grain; however, the bran layer contains higher average Zn levels (20–80 mg/kg) compared to the endosperm (13 mg/kg) [31]. The high content of antinutritional components in bran impaired Zn bioaccessibility from rice grains. In the study by Ortiz and Camara-Martoz, the total Zn level ranged from 8.8 mg/kg to 13 mg/kg and the following soluble and dialyzable contents were reported: 0.9–3.3 mg/kg and 0.2–1.3 mg/kg, respectively. Thus, Zn bioaccessibility was quite low—the solubility did not exceed 15%—while dialyzability was lower than 3%. It was observed that vegetable proteins were negatively correlated ($p < 0.05$, $r = -0.409$) with Zn bioaccessibility [33]. Considering the overall daily diet, among Chinese adults, over one-third are at risk of Zn deficiency due to intake below the EAR norm. Grain consumption contributed to nearly 40% of total dietary Zn intake [42]. On the other hand, among American adults, daily Zn intake above RDA norm was reported [43].

To the best of our knowledge, there are limited data regarding the TUIL for elements consumed with diet. The risk of Ca intake with food products reaching TUIL is very low [44]. In a large European cohort study, exceedances of TUIL considering Fe (among women and men) and Mg (among men) were reported. The risk of over intake was observed among those who consumed dietary supplements [45]. No nutrient intakes with a diet above the TUIL were reported among the Canadian population. However, study participants who took dietary supplements were at risk of overly high Mg and Zn intake [46]. In turn, our analyses showed that there could be a potential risk of over intake of Mn through the whole day diet (even without supplementation). Therefore, we see a great need to conduct research focused on this topic.

5. Conclusions

Taking all of the above described into account, our study revealed that all of the studied subgroups of rice products available on the Polish market can be regarded as a source of Cu, Mn, and Se, while most of the products can be a source of Mg and Zn in the diet of the adult European population. Therefore, this fact should be highlighted in nutritional education. Considering the tolerable upper intake level of the studied elements, the tested products could be regarded as safe to consume. However, we see a great need to assess the daily intake of Mn with all products consumed in the diet due to the possible risk of excessive intake.

Author Contributions: Conceptualization, J.B. and R.M.-Ż.; methodology, K.S. and J.S.; software, A.P.-J. and P.N.; validation, J.B., M.G. and K.S.; formal analysis, A.M.; investigation, J.B., P.N., R.M.-Ż. and J.S.; resources, J.B. and P.N.; data curation, K.S. and R.M.-Ż.; writing—original draft preparation, J.B. and R.M.-Ż.; writing—review and editing, J.B. and P.N.; visualization, J.B. and R.M.-Ż.; supervision, K.S. and J.B.; project administration, J.B., R.M.-Ż. and K.S.; funding acquisition, J.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by the Medical University of Białystok (SUB/3/DN/21/001/2216).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study is available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. OECD-FAO Agricultural Outlook (Edition 2020), OECD Agriculture Statistics (Database). Available online: <https://doi.org/10.1787/4919645f-en> (accessed on 25 May 2021).
2. Arendt, E.K.; Zannini, E. *Cereal Grains for the Food and Beverage Industries (Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition)*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2013; pp. 113–154.
3. Juliano, B.O. *Rice Chemistry and Quality*; Island Publishing House: Science City of Muñoz, Philippines, 2003; pp. 25–49.
4. Ito, V.C.; Lacerda, L.G. Black rice (*Oryza sativa* L.): A review of its historical aspects, chemical composition, nutritional and functional properties, and applications and processing technologies. *Food Chem.* **2019**, *301*, 125304. [CrossRef]
5. Koch, W.; Czop, M.; Nawrocka, A.; Wiącek, D. Contribution of major groups of food products to the daily intake of selected elements—results from analytical determinations supported by chemometric analysis. *Nutrients* **2020**, *12*, 3412. [CrossRef] [PubMed]
6. Głabska, D.; Włodarek, D.; Kolota, A.; Czekajło, A.; Drozdowska, B.; Pluskiewicz, W. Assessment of mineral intake in the diets of Polish postmenopausal women in relation to their BMI—the RAC-OST-POL study: Mineral intake in relation to BMI. *J. Health Popul. Nutr.* **2016**, *35*, 23. [CrossRef]
7. Pravina, P.; Sayaji, D.; Avinash, M. Calcium and its role in human body. *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.* **2013**, *4*, 659–668.
8. Scheiber, I.; Dringen, R.; Mercer, J.F.B. Interrelations between essential metal ions and human diseases. In *Copper: Effects of Deficiency and Overload*; Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R.K.O., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013; pp. 359–387.
9. Abbaspour, N.; Hurrell, R.; Kelishadi, R. Review on iron and its importance for human health. *J. Res. Med. Sci.* **2014**, *19*, 164–174. [PubMed]
10. Gröber, U.; Schmidt, J.; Kisters, K. Magnesium in prevention and therapy. *Nutrients* **2015**, *7*, 8199–8226. [CrossRef]
11. Avila, D.S.; Puntel, R.L.; Aschner, M. Metal Ions in Life Sciences. In *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases*; Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R.K.O., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2013; pp. 199–227.
12. Kieliszek, M.; Błażejczak, S. Current knowledge on the importance of selenium in food for living organisms: A review. *Molecules* **2016**, *21*, 609. [CrossRef]
13. Roohani, N.; Hurrell, R.; Kelishadi, R.; Schulin, R. Zinc and its importance for human health: An integrative review. *J. Res. Med. Sci.* **2013**, *18*, 144–157.
14. European Commission (EC) on the Provision of Food Information to Consumers, Amending Regulations (EC) No 1924/2006 and (EC) No 1925/2006 of the European Parliament and of the Council, and Repealing Commission Directive 87/250/EEC, Council Directive 90/496/EEC, Commission Directive 1999/10/EC, Directive 2000/13/EC of the European Parliament and of the Council, Commission Directives 2002/67/EC and 2008/5/EC and Commission Regulation (EC) No 608/2004. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32011R1169&qid=1614259348662> (accessed on 25 May 2021).
15. Oria, M.; Harrison, M.; Stallings, V.A. *Dietary Reference Intakes for Sodium and Potassium. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine; Health and Medicine Division; Food and Nutrition Board; Committee to Review the Dietary Reference Intakes for Sodium and Potassium*; National Academies Press (US): Washington, DC, USA, 2019.
16. Cano-Lamadrid, M.; Girona, D.; Garcia-García, E.; Dominguis-Rovira, V.; Domingo, C.; Sendra, E.; Lopez-Lluch, D.; Carbonell-Barrachina, A.A. Distribution of essential and non-essential elements in rice located in a Protected Natural Reserve “Marjal de Pego-Oliva”. *J. Food Compos. Anal.* **2020**, *94*, 103654. [CrossRef]
17. Punshon, T.; Jackson, B.P. Essential micronutrient and toxic trace element concentrations in gluten containing and gluten-free foods. *Food Chem.* **2018**, *252*, 258–264. [CrossRef]
18. Pinto, E.; Almeida, A.; Ferreira, I.M.P.L.V.O. Essential and non-essential/toxic elements in rice available in the Portuguese and Spanish markets. *J. Food Compos. Anal.* **2016**, *48*, 81–87. [CrossRef]
19. Antoine, J.M.R.; Hoo Fung, L.A.; Grant, C.N.; Dennis, H.T.; Lalor, G.C. Dietary intake of minerals and trace elements in rice on the Jamaican market. *J. Food Compos. Anal.* **2012**, *26*, 111–121. [CrossRef]
20. Joy, E.J.M.; Louise Ander, E.; Broadley, M.R.; Young, S.D.; Chilimba, A.D.C.; Hamilton, E.M.; Watts, M.J. Elemental composition of Malawian rice. *Environ. Geochem. Health* **2017**, *39*, 835–845. [CrossRef]
21. Tattibayeva, D.; Nebot, C.; Miranda, J.M.; Cepeda, A.; Mateyev, E.; Erkebaev, M.; Franco, C.M. A study on toxic and essential elements in rice from the Republic of Kazakhstan: Comparing the level of contamination in rice from the European Community. *Environ. Geochem. Health* **2016**, *38*, 85–98. [CrossRef]

22. Rothenberg, S.E.; Mgtushini, N.L.; Bizimis, M.; Johnson Beebout, S.E.; Ramanantsoanirina, A. Retrospective study of methylmercury and other metal(loid)s in Madagascar unpolished rice (*Oryza Sativa*, L.). *Environ. Pollut.* **2015**, *196*, 125–133. [\[CrossRef\]](#)
23. Kashian, S.; Fathivand, A.A. Estimated daily intake of Fe, Cu, Ca and Zn through common cereals in Tehran, Iran. *Food Chem.* **2015**, *176*, 193–196. [\[CrossRef\]](#)
24. Halder, D.; Saha, J.K.; Biswas, A. Accumulation of essential and non-essential trace elements in rice grain: Possible health impacts on rice consumers in West Bengal, India. *Sci. Total Environ.* **2019**, *706*, 135944. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Adedire, C.O.; Adeyemi, J.A.; Paulelli, A.C.; da Cunha Martins-Junior, A.; Ileke, K.D.; Segura, F.R.; de Oliveira-Souza, V.C.; Batista, B.L.; Barbosa, F., Jr. Toxic and essential elements in Nigerian rice and estimation of dietary intake through rice consumption. *Food Addit. Contam. Part B Surveill.* **2015**, *8*, 271–276. [\[CrossRef\]](#)
26. Ahmed, M.K.; Shaheen, N.; Islam, M.S.; Habibullah-Al-Mamun, M.; Islam, S.; Banu, C.P. Trace elements in two staple cereals (rice and wheat) and associated health risk implications in Bangladesh. *Environ. Monit. Assess.* **2015**, *187*, 326. [\[CrossRef\]](#)
27. Prom-u-thai, C.; Rerkasem, B.; Fukai, S.; Huang, L. Key factors affecting Fe density in Fe-fortified-parboiled rice: Parboiling conditions, storage duration, external Fe-loading rate and genotypic differences. *Food Chem.* **2010**, *123*, 628–634. [\[CrossRef\]](#)
28. Lee, S.E.; Talegawkar, S.A.; Meriardi, M.; Caulfield, L.E. Dietary intakes of women during pregnancy in low and middle-income countries. *Public Health Nutr.* **2013**, *16*, 1340–1353. [\[CrossRef\]](#)
29. Grygorieva, N.; Povoroznyuk, V.; Romanenko, M.; Synieok, L. Calcium intake in an adult Ukrainian population. *Arch. Osteoporos.* **2020**, *15*, 23. [\[CrossRef\]](#)
30. Romero-Marco, P.; Pérez-Gallardo, L.L. Adequacy of calcium intake in Spanish population according age groups. *Arch. Osteoporos.* **2020**, *15*, 161. [\[CrossRef\]](#)
31. Jo, G.; Todorov, T.I. Distribution of nutrient and toxic elements in brown and polished rice. *Food Chem.* **2019**, *289*, 299–307. [\[CrossRef\]](#)
32. Hensawang, S.; Lee, B.T.; Kimb, K.W.; Chanpiwat, P. Probabilistic assessment of the daily intake of microelements and toxic elements via the consumption of rice with different degrees of polishing. *J. Sci. Food Agric.* **2020**, *100*, 4029–4039. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Ortiz, M.L.; Cámara-Martos, F. Bioaccessibility and total content of iron, zinc, copper, an manganese in rice varieties (*Oryza sativa* L.): A probabilistic assessment to evaluate their contribution to dietary reference intake. *Cereal Chem.* **2018**, *95*, 790–799. [\[CrossRef\]](#)
34. Babaali, E.; Rahmdel, S.; Berizi, E.; Akhlaghi, M.; Götz, F.; Mazloomi, S.M. Dietary Intakes of Zinc, Copper, Magnesium, Calcium, Phosphorus, and Sodium by the General Adult Population Aged 20–50 Years in Shiraz, Iran: A Total Diet Study Approach. *Nutrients* **2020**, *12*, 3370. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
35. Yamada, M.; Asakura, K.; Sasaki, S.; Hirota, N.; Notsu, A.; Todoriki, H.; Miura, A.; Fukui, M.; Date, C. Estimation of intakes of copper, zinc, and manganese in Japanese adults using 16-day semi-weighted diet records. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* **2014**, *23*, 465–472.
36. de Lourdes Samaniego-Vaesken, M.; Partearroyo, T.; Olza, J.; Aranceta-Bartrina, J.; Gil, A.; González-Gross, M.; Ortega, R.M.; Serra-Majem, L.; Varela-Moreiras, G. Iron Intake and Dietary Sources in the Spanish Population: Findings from the ANIBES Study. *Nutrients* **2017**, *9*, 203. [\[CrossRef\]](#)
37. Skolmowska, D.; Głabska, D. Analysis of Heme and Non-Heme Iron Intake and Iron Dietary Sources in Adolescent Menstruating Females in a National Polish Sample. *Nutrients* **2019**, *11*, 1049. [\[CrossRef\]](#)
38. Schiefermeier-Mach, N.; Egg, S.; Erler, J.; Hasenegger, V.; Rust, P.; König, J.; Purtscher, A.E. Electrolyte Intake and Major Food Sources of Sodium, Potassium, Calcium and Magnesium among a Population in Western Austria. *Nutrients* **2020**, *12*, 1956. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
39. Choi, M.K.; Bae, Y.J. Dietary Intake and Urinary Excretion of Manganese in Korean Healthy Adults. *Biol. Trace Elem. Res.* **2020**, *196*, 384–392. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
40. Filippini, T.; Cilloni, S.; Malavolti, M.; Violi, F.; Malagoli, C.; Tesaro, M.; Bottecchi, I.; Ferrari, A.; Vescovi, L.; Vinceti, M. Dietary intake of cadmium, chromium, copper, manganese, selenium and zinc in a Northern Italy community. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2018**, *50*, 508–517. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
41. Waegeneers, N.; Thiry, C.; De Temmerman, L.; Ruttens, A. Predicted dietary intake of selenium by the general adult population in Belgium. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* **2013**, *30*, 278–285. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
42. Wang, Y.; Jia, X.F.; Zhang, B.; Wang, Z.H.; Zhang, J.G.; Huang, F.F.; Su, C.; Ouyang, Y.F.; Zhao, J.; Du, W.W.; et al. Dietary Zinc Intake and Its Association with Metabolic Syndrome Indicators among Chinese Adults: An Analysis of the China Nutritional Transition Cohort Survey 2015. *Nutrients* **2018**, *10*, 572. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
43. Zhang, Y.; Liu, Y.; Qiu, H. Association between Dietary Zinc Intake and Hyperuricemia among Adults in the United States. *Nutrients* **2018**, *10*, 568. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
44. Chung, M.; Tang, A.M.; Fu, Z.; Wang, D.D.; Newberry, S.J. Calcium Intake and Cardiovascular Disease Risk: An Updated Systematic Review and Meta-analysis. *Ann. Intern. Med.* **2016**, *165*, 856–866. [\[CrossRef\]](#)
45. Fassier, P.; Egnell, M.; Pouchieu, C.; Vasson, M.P.; Cohen, P.; Galan, P.; Kesse-Guyot, E.; Latino-Martel, P.; Hercberg, S.; Deschasaux, M.; et al. Quantitative assessment of dietary supplement intake in 77,000 French adults: Impact on nutritional intake inadequacy and excessive intake. *Eur. J. Nutr.* **2019**, *7*, 2679–2692. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
46. Shakur, Y.A.; Tarasuk, V.; Corey, P.; O'Connor, D.L. A comparison of micronutrient inadequacy and risk of high micronutrient intakes among vitamin and mineral supplement users and nonusers in Canada. *J. Nutr.* **2012**, *142*, 534–540. [\[CrossRef\]](#)

10. Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to the toxic elements among Polish residents



Article

Gluten-Free Cereals and Pseudocereals as a Potential Source of Exposure to Toxic Elements among Polish Residents

Joanna Bielecka , Renata Markiewicz-Żukowska * , Anna Puścion-Jakubik , Monika Grabia , Patryk Nowakowski , Jolanta Soroczyńska and Katarzyna Socha

Department of Bromatology, Faculty of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Medical University of Białystok, Mickiewiczza 2D Street, 15-222 Białystok, Poland; joanna.bielecka@umb.edu.pl (J.B.); anna.puscion-jakubik@umb.edu.pl (A.P.-J.); monika.grabia@umb.edu.pl (M.G.); patryk.nowakowski@umb.edu.pl (P.N.); jolasor@interia.pl (J.S.); katarzyna.socha@umb.edu.pl (K.S.)

* Correspondence: renmar@poczta.onet.pl

Abstract: Background: Nutritional food quality plays a crucial role in maintaining human health. However, food and drinking water, along with occupational exposure, are the main routes of exposure to toxic elements for humans. The main aim of this study was to determine the content of As, Cd, Pb and Hg in naturally gluten-free grains and products made from buckwheat, millet, maize, quinoa and oat. The safety of consumption of the products tested was also assessed. Methods: The contents of As, Cd and Pb were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). To measure Hg, an atomic absorption spectrometry method (AAS) with the amalgamation technique was applied. To assess the level of consumption of the tested products, an online survey was conducted. To estimate health risk, three indicators were used: the target hazard quotient (THQ), cancer risk (CR) and hazard index (HI). The research material obtained 242 different samples without replications. Results: The highest average content of As, Cd, Pb and Hg were observed for the following groups of products: oat (10.19 µg/kg), buckwheat (48.35 µg/kg), millet (74.52 µg/kg) and buckwheat (1.37 µg/kg), respectively. For six samples, exceedance of established limits was found—three in the case of Cd and three of Pb. Due to the lack of established limits, As and Hg content of the tested products was not compared. Generally, no increased health risks were identified. Conclusions: Based on the obtained results, the consumption of gluten-free cereals and pseudocereals available on the Polish market seems to be safe. However, there is a great need to establish maximum levels of the toxic elements, especially As and Hg in cereal products in European legislation.

Keywords: buckwheat; millet; maize; quinoa; oat; gluten-free grains; health risk; toxic elements; quality assessment



Citation: Bielecka, J.; Markiewicz-Żukowska, R.; Puścion-Jakubik, A.; Grabia, M.; Nowakowski, P.; Soroczyńska, J.; Socha, K. Gluten-Free Cereals and Pseudocereals as a Potential Source of Exposure to Toxic Elements among Polish Residents. *Nutrients* **2022**, *14*, 2342. <https://doi.org/10.3390/nu14112342>

Academic Editor: David S. Sanders

Received: 16 May 2022

Accepted: 1 June 2022

Published: 3 June 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Healthy eating and physical activity are key factors in maintaining human health. A proper diet should be based on minimally processed foods, which characterize similar nutritional values as the base material. Unprocessed foods, contrary to processed products, were found to have a low impact on glycemic response and greater satiety potential [1]. Sadler et al. have identified four main aspects of food processing: the extent of change (from the natural state), the nature of changes (e.g., addition food additives), place of processing (who and where it was done) as well as the purpose of processing. It seems to be rational to take all the mentioned aspects into consideration when assessing which products should be considered as processed [2]. Based on the classification made by Sadler et al., cereal and pseudocereal products can be categorized as unprocessed foods. Generally, they are characterized by a high content of carbohydrates, plant proteins, dietary fiber (especially whole grains) and also vitamins and minerals.

Buckwheat is a pseudocereal and belongs to the *Polygonaceae* family. Currently, two main species—common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) and Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn)—are cultivated and consumed worldwide. Buckwheat is characterized by high protein content with balanced amino acid composition, high content of minerals (e.g., magnesium, zinc and iron) and other biologically active phytochemicals (such as rutin) as well as dietary fiber [3]. It was observed that buckwheat consumption had a positive effect on the lipid profile—lowering the levels of total cholesterol, triglycerides and low-density lipoproteins and increasing the levels of high-density lipoproteins [4]. Consequently, the risk of occurrence of type 2 diabetes mellitus, cancer and cardiovascular disease was reduced [5].

Millet is the sixth most important cereal in the world. Pearl millet (*Pennisetum glaucum* (L.)) is the most commonly grown millet species, followed by foxtail millet (*Setaria italica*), proso millet (*Panicum miliaceum*) and finger millet (*Eleusine coracana*) [6]. Millet has a high nutritional value, contains plant protein with a balanced amino acid profile and fiber, and is a good source of micronutrients such as iron and zinc. It has the highest calcium content among all cereals (344 mg/100 g). Moreover, these grains have a low glycemic index; thus, it can be consumed by patients with insulin resistance [6]. Epidemiological data indicate that millet intake could be related to a lower risk of chronic diseases such as obesity and type 2 diabetes mellitus [7].

Maize, also called corn, is more often used for feed than for food in Europe; however, there are many products and dishes produced based on this crop. Many types of corn are actually cultivated, and one of the important differences between the selected species is the color of the grain (white, yellow, red and black). Maize is a rich source of carbohydrates, antioxidants (such as carotenoids and phenolic compounds, especially in colored species), minerals (potassium and sodium), B vitamins (B₁, B₂, B₃) and plant protein (with a high content of methionine and cysteine) [8].

Oat (*Avena Sativa* (L.)), as well as quinoa, is included in the group of functional grains. In this group, there are also classified lentils, chickpeas, amaranth, chia seeds, wild rice and flaxseeds. Generally, grains in this group are rich in protein, vitamins and minerals compared to white rice, barley and wheat. Oats contain 5–12% fat (75–80% unsaturated), which is higher than other cereals. Moreover, it contains great amounts of dietary fiber, especially β -glucan, which has the ability to lower cholesterol levels and has anti-diabetic properties. This grain is also a rich source of polyphenols such as caffeic, gallic, coumaric and vanillic acids [9].

Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) is characterized by high protein content and quality and is rich in lysine and methionine. The great nutritional value of this pseudocereal is due to considerable amounts of fiber, vitamins (especially B₆ and B₉), minerals (such as iron and calcium) and antioxidants. The most common color of grains is white; however, grey, black, yellow and red species are also possible. Quinoa consumption has a positive effect on human health, in particular on gastrointestinal, metabolic and cardiovascular functions [10].

Plants are very sensitive to environmental changes, especially stress factors, which include, among others, the influence of toxic elements. Arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg) and lead (Pb) are widespread in the environment due to natural processes as well as anthropogenic activities. These elements have no physiological role in the human organism. Even exposure to low levels of these contaminants could be harmful because of their ability to accumulate. Besides occupational exposure, food and drinking water are the main routes of exposure to these toxic elements for humans [11]. Koch et al., in their investigation, showed that cereals accounted for the largest percentage of overall Cd intake through diet among young Polish residents, accounting for 30.2% and 39.6% of the total daily intake of Cd among women and men, respectively. Cereals were also the main contributors of the total Hg intake, which was found to be 15.2% and 16.8% among women and men, respectively [12]. Similar observations were made by Kim et al. in their study. Cereals and bread contributed most (34%) to the overall Cd intake among the American

population [13]. A notably higher contribution to the daily Cd intake was observed for cereals and potatoes among Belgian residents (60%) [14].

As and Cd were classified by the International Agency for Cancer Research (IARC) in the first group of carcinogens (group 1A) for humans. As exposure may lead to the development of a number of cancers: lung, liver, skin, bladder and kidney, while Cd is related to the occurrence of liver, pancreas, kidney, urinary bladder and breast cancers. Cd exposure is a risk factor for osteoporosis and impairs the functioning of the immune system [15].

The IARC categorized Pb in the second group of carcinogens (2A) as probably having a cancerogenic effect on humans. The implications of Pb exposure include impairment in the functioning of kidneys, reproductive and nervous system. Pb is recognized to be a cause of hypertension and a risk factor for heart disease and stroke [15].

The target organs in the human body of toxic Hg influence are the brain and central and peripheral nervous system. In addition, this element could impair the functioning of the heart, lungs, immune system and kidneys [16].

The main aim of this investigation was to determine the content of toxic elements (As, Cd, Pb and Hg) in naturally gluten-free cereals and pseudocereals available on the Polish market. Moreover, the differences in the contents of the elements between the studied subgroups of the products were checked. Additionally, using a questionnaire survey, the safety of consumption of these products was estimated.

The novelty of this study includes the analysis of such a broad group of naturally gluten-free products. For the first time, twenty-four subgroups, which consisted of a minimum of five different samples without repetition (each one from a different producer), were taken into account.

2. Materials and Methods

2.1. Sample Collection

Our study material included samples of five groups: products based on buckwheat (*Fagopyrum* Mill), maize (*Zea mays*), millet (*Panicum miliaceum* L.), oat (*Avena sativa* L.) and quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd). Our strategy was to collect as many different types of products as possible to gather the most representative research material for the Polish market. Products were purchased from the local stores in Białystok (a city located in north-eastern Poland) as well as from online stores in April and May 2021. It was also important to obtain products based on the cereals and pseudocereals mentioned above without any additional ingredients. Finally, our research material consisted of 242 samples, and the details of the subgroups and number of samples collected are shown in Tables 1–5. Out of all studied products, 78 were from organic farming. None of the samples were replicated, so each product had a different producer. Moreover, we collected a minimum of 5 samples for every subgroup. Until analyses, products were stored in a cool and dry place in their original packages.

Table 1. The content of the toxic elements in buckwheat products.

Type of Product	As µg/kg	Cd µg/kg	Hg µg/kg	Pb µg/kg
	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)
	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)
Buckwheat groats (n = 17)	3.24 ± 3.57 (0–14.77)	55.85 ± 19.10 (27.94–91.84)	0.70 ± 0.44 (0.23–1.67)	34.91 ± 27.50 (4.57–110.32)
	2.54 (0–4.74)	53.60 (43.73–71.04)	0.53 (0.38–0.91)	38.03 (13.65–49.62)
Expanded buckwheat (n = 7)	44.84 ± 78.04 (0–206.49)	32.44 ± 10.84 (22.22–49.31)	1.44 ± 1.08 (0.85–3.88)	27.02 ± 50.86 (0–141.60)
	4.72 (4.14–88.87)	27.23 (24.02–43.96)	1.12 (0.97–1.15)	9.577 (0.42–15.72)

Table 1. Cont.

Type of Product	As µg/kg	Cd µg/kg	Hg µg/kg	Pb µg/kg
	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)
	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)
Flakes (n = 9)	2.98 ± 2.09 (0–5.84)	45.09 ± 24.22 (10.70–84.33)	1.91 ± 2.80 (0.42–9.34)	28.62 ± 16.03 (11.47–48.27)
	3.54 (1.99–4.65)	48.27 (26.67–52.92)	1.16 (0.94–1.27)	17.02 (15.82–43.99)
Flour (n = 12)	3.77 ± 4.69 (0–17.12)	43.21 ± 30.91 (0–126.34)	1.74 ± 3.20 (0.33–11.50)	66.70 ± 114.69 (14.69–423.42)
	3.79 (0–4.75)	32.00 (22.82–52.36)	0.56 (0.45–63.87)	19.28 (17.69–63.97)
Pasta (n = 7)	7.82 ± 7.75 (2.37–24.42)	37.22 ± 12.17 (22.55–56.55)	1.22 ± 0.64 (0.43–2.40)	25.91 ± 14.72 (14.57–47.85)
	5.11 (2.44–9.92)	35.12 (28.93–50.26)	1.14 (0.82–1.63)	18.58 (17.04–46.84)
Roasted buckwheat groats (n = 9)	2.77 ± 2.29 (0–5.28)	65.36 ± 20.52 (33.57–100.60)	1.67 ± 2.06 (0.29–6.05)	15.56 ± 15.59 (4.12–56.59)
	4.16 (0–4.71)	64.48 (61.70–74.77)	0.68 (0.33–2.20)	11.89 (10.23–11.99)
Total (n = 61)	8.53 ± 28.28 (0–206.49)	48.35 ± 23.31 (10.70–126.34)	1.37 ± 1.98 (0.23–11.50)	35.44 ± 56.93 (0–423.42)
	4.13 (1.82–4.90)	45.62 (28.93–61.70)	0.85 (0.46–1.17)	17.04 (11.99–46.84)

X—average; SD—standard deviation; Me—median; Q₁—lower quartile; Q₃—upper quartile.

Table 2. The content of the toxic elements in maize products.

Type of Product	As µg/kg	Cd µg/kg	Hg µg/kg	Pb µg/kg
	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)
	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)
Cakes (n = 9)	5.43 ± 6.58 (0–21.68)	11.20 ± 11.66 (3.43–39.76)	1.02 ± 0.63 (0.30–2.36)	73.70 ± 6.78 (66.0–87.64)
	2.55 (2.20–7.40)	7.12 (5.26–8.34)	0.90 (0.57–1.16)	74.53 (68.81–75.96)
Maize groats (n = 10)	10.27 ± 9.03 (2.40–30.68)	35.70 ± 15.32 (21.44–49.19)	0.88 ± 0.76 (0.25–2.45)	56.24 ± 24.62 (39.46–112.57)
	8.37 (4.04–12.22)	33.89 (21.44–49.19)	0.62 (0.31–1.24)	47.70 (40.62–60.65)
Crisps (n = 13)	2.63 ± 3.04 (0–11.28)	7.32 ± 3.38 (3.57–15.12)	1.80 ± 1.31 (0.43–4.27)	80.80 ± 24.41 (44.56–140.95)
	1.99 (0–3.62)	7.52 (4.62–8.24)	1.22 (0.92–2.42)	75.26 (64.84–89.66)
Flour (n = 11)	3.39 ± 2.23 (1.66–9.33)	5.30 ± 2.33 (1.66–9.69)	0.62 ± 0.63 (0.20–2.44)	65.04 ± 19.37 (34.92–93.17)
	2.79 (1.78–4.03)	5.53 (3.76–6.60)	0.42 (0.26–0.69)	64.36 (51.35–78.38)
Pasta (n = 8)	2.48 ± 1.83 (0–5.03)	6.33 ± 4.10 (2.90–15.17)	0.56 ± 0.61 (0.14–2.00)	74.34 ± 13.37 (60.05–96.52)
	2.38 (1.05–3.95)	5.11 (3.40–7.80)	0.40 (0.20–0.57)	70.22 (63.68–85.17)
Popcorn (n = 7)	4.66 ± 4.38 (0–10.74)	3.68 ± 2.21 (0–6.24)	2.34 ± 0.89 (1.16–3.88)	99.80 ± 22.34 (53.73–117.09)
	3.82 (0–10.36)	4.03 (1.91–5.37)	2.0 (1.92–3.09)	106.65 (88.52–114.70)
Total (n = 59)	3.63 ± 3.62 (0–21.69)	7.11 ± 7.37 (3.63–7.52)	1.11 ± 1.04 (0.09–4.27)	74.52 ± 24.02 (18.98–140.95)
	2.30 (1.66–4.12)	5.37 (3.62–7.52)	0.71 (0.40–1.47)	73.47 (61.97–87.83)

X—average; SD—standard deviation; Me—median; Q₁—lower quartile; Q₃—upper quartile.

Table 3. The content of the toxic elements in millet products.

Type of Product	As µg/kg	Cd µg/kg	Hg µg/kg	Pb µg/kg
	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)
	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)
Expanded millet groats (n = 6)	13.82 ± 17.04 (0–40.54)	32.44 ± 10.84 (22.22–49.31)	1.44 ± 1.08 (0.85–3.88)	27.03 ± 50.86 (0–141.60)
	4.72 (4.14–88.87)	27.23 (24.02–43.96)	1.12 (0.97–1.15)	9.56 (0.42–15.72)
Flakes (n = 15)	4.97 ± 3.29 (2.28–15.95)	35.00 ± 22.23 (7.22–68.80)	0.77 ± 0.64 (0.33–2.61)	58.04 ± 64.43 (20.67–281.32)
	4.39 (3.57–4.57)	25.02 (18.21–59.32)	0.46 (0.40–0.96)	33.07 (26.39–65.91)
Flour (n = 8)	5.61 ± 4.25 (1.77–14.71)	55.30 ± 25.03 (13.64–76.99)	0.52 ± 0.23 (0.01–0.71)	72.76 ± 22.96 (20.59–91.95)
	4.38 (2.47–7.34)	65.65 (34.65–75.56)	0.58 (0.46–0.68)	76.89 (69.24–88.64)
Millet groats (n = 18)	4.93 ± 2.24 (0–9.58)	24.55 ± 16.81 (5.70–70.92)	0.64 ± 0.49 (0.12–1.58)	58.48 ± 96.27 (20.67–436.83)
	4.66 (4.19–5.69)	20.74 (10.89–33.89)	0.45 (0.29–1.09)	24.47 (21.66–57.51)
Total (n = 47)	6.19 ± 6.95 (0–40.54)	33.14 ± 23.92 (5.70–83.71)	0.76 ± 0.61 (0.01–2.77)	57.56 ± 70.10 (19.74–436.83)
	4.55 (3.57–5.69)	22.86 (15.18–53.04)	0.55 (0.40–1.09)	32.90 (23.59–68.15)

X—average; SD—standard deviation; Me—median; Q₁—lower quartile; Q₃—upper quartile.

Table 4. The content of the toxic elements in oat products.

Type of Product	As µg/kg	Cd µg/kg	Hg µg/kg	Pb µg/kg
	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)	X ± SD (Min–Max)
	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)
Bran (n = 6)	10.11 ± 4.93 (5.46–18.27)	60.49 ± 45.64 (6.48–138.83)	1.07 ± 0.39 (0.51–1.66)	56.93 ± 15.96 (38.22–78.62)
	8.29 (6.65–13.69)	50.40 (34.58–68.44)	1.11 (0.83–1.23)	56.23 (43.86–68.43)
Flakes (n = 22)	10.20 ± 10.00 (1.78–44.11)	27.74 ± 19.32 (1.05–73.22)	1.11 ± 0.85 (0.19–3.57)	47.00 ± 8.88 (18.99–58.26)
	8.12 (2.57–12.84)	21.83 (15.74–31.02)	0.99 (0.42–1.38)	49.14 (18.99–58.26)
Flour (n = 9)	10.12 ± 3.68 (4.21–15.20)	19.98 ± 9.64 (10.11–41.67)	0.57 ± 0.35 (0.13–1.2)	56.74 ± 13.76 (40.97–86.60)
	10.51 (7.88–12.13)	19.93 (12.67–23.63)	0.47 (0.30–0.80)	55.44 (46.34–61.31)
Oat groats (n = 8)	10.27 ± 9.04 (2.40–30.68)	24.54 ± 16.81 (5.70–70.92)	0.88 ± 0.76 (0.25–2.45)	56.25 ± 24.63 (39.46–112.58)
	8.37 (0–3.70)	20.74 (21.44–49.19)	0.62 (0.31–1.24)	47.70 (40.62–60.65)
Total (n = 45)	10.19 ± 8.12 (1.78–44.11)	31.97 ± 24.92 (1.05–138.83)	0.96 ± 0.72 (0.13–3.57)	51.92 ± 0.72 (18.99–112.58)
	8.67 (4.49–12.84)	22.06 (17.94–41.67)	0.83 (0.42–1.20)	49.89 (43.07–55.09)

X—average; SD—standard deviation; Me—median; Q₁—lower quartile; Q₃—upper quartile.

2.2. Microwave Digestion of Samples

To determine the content of As, Cd and Pb, mineral microwave digestion in a close loop system was performed (Berghof, Speedwave, Eningen, Germany). First, samples were homogenized in a stainless-steel mill and weighted (0.2–0.3 g, with an accuracy of 1 mg) to the mineralization polytetrafluoroethylene vessels. Then, 4 mL of concentrated (69%) spectrally pure nitric (V) acid was added (Tracepur, Merck, Darmstadt, Germany). The analytical conditions of microwave digestion were the same as described previously [17]. The digested samples were quantitatively transferred into polypropylene vessels with ultra-pure water and stored at −20 °C until further analyses. For the determination of As, Cd and Pb, mineralizates were diluted 10 times with deionized water.

Table 5. The content of the toxic elements in quinoa grains.

Type of Product	As $\mu\text{g}/\text{kg}$	Cd $\mu\text{g}/\text{kg}$	Hg $\mu\text{g}/\text{kg}$	Pb $\mu\text{g}/\text{kg}$
	X \pm SD (Min–Max)	X \pm SD (Min–Max)	X \pm SD (Min–Max)	X \pm SD (Min–Max)
	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)	Me (Q ₁ –Q ₃)
Black quinoa (n = 7)	7.09 \pm 2.69 (4.13–9.88)	22.90 \pm 5.15 (17.25–32.12)	1.54 \pm 0.79 (0.44–2.45)	54.04 \pm 8.80 (34.26–58.37)
	8.66 (4.28–9.28)	22.69 (18.33–25.92)	1.86 (0.58–2.13)	57.71 (55.28–58.28)
Red quinoa (n = 7)	6.86 \pm 2.22 (4.09–9.33)	24.57 \pm 5.56 (17.22–31.10)	1.58 \pm 0.68 (0.81–2.70)	53.60 \pm 8.38 (34.75–58.35)
	7.80 (4.64–9.04)	24.95 (17.73–30.66)	1.57 (0.90–2.05)	56.39 (55.30–57.62)
Tricolor quinoa (n = 5)	9.10 \pm 4.02 (5.31–15.95)	27.88 \pm 4.55 (5.31–15.95)	0.72 \pm 0.67 (0.34–1.92)	55.50 \pm 1.12 (54.25–57.30)
	8.13 (7.65–8.45)	8.13 (7.65–8.45)	0.42 (0.41–0.49)	55.26 (55.07–55.59)
White quinoa (n = 11)	9.94 \pm 10.07 (1.98–38.15)	32.20 \pm 11.86 (10.03–53.44)	0.55 \pm 0.19 (0.24–0.99)	53.46 \pm 8.31 (37.69–65.62)
	7.46 (4.10–10.05)	33.72 (24.69–41.01)	0.52 (0.47–0.61)	54.55 (53.76–55.42)
Total (n = 30)	8.41 \pm 6.45 (1.98–38.15)	27.53 \pm 8.88 (10.03–53.44)	1.05 \pm 0.73 (0.24–2.70)	53.97 \pm 7.42 (34.26–65.62)
	7.90 (4.32–9.28)	25.50 (22.69–32.12)	0.70 (0.48–1.86)	55.36 (54.33–57.62)

X—average; SD—standard deviation; Me—median; Q₁—lower quartile; Q₃—upper quartile.

2.3. Toxic Elements Determination

2.3.1. Mercury

Hg content was determined using the atomic absorption spectrometry method (AAS) with the amalgamation technique in a single-purpose atomic absorption spectrometer (Advanced Mercury Analyzer AMA-254, Leco Corp, Altec Ltd., Prague, Czech Republic). Homogenized samples were weighted (100–110 mg, with an accuracy of 0.1 mg) to the cuvette then analyzed using a program dedicated to solid samples. The conditions of the analysis were the same as described previously [17].

2.3.2. Arsenic, Cadmium, Lead

To analyze the content of As, Cd and Pb, inductively coupled plasma-mass spectrometry was used (ICP-MS, NexION 300D, PerkinElmer, Waltham, MA, USA). As determination was performed with a kinetic energy discrimination (KED) chamber, while the standard mode was used for Cd and Pb. In the KED mode, polyatomic interferences were corrected through collisions and energy discriminations. Atomic mass units were 74.9216 for As, 109.903, 110.904, 112.905 and 113.904 for Cd, and 205.975, 206.976 and 207.977 for Pb. In both modes (KED and standard), each measurement was replicated 5 times with a dual detector calibration mode. Dwell time per amu and integration time were 50 ms and 1000 ms, respectively. The limits of detection for the methods used were 0.019 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for As, 0.017 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for Cd and 0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for Pb.

2.3.3. Accuracy Check of the Methods

To control the quality of the analyses, certified reference material (CRM) was used (corn flour INCT-CF-3, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland). CRM was analyzed at the beginning of the determination as well as every 10 samples. The results of the accuracy check were referred to the values declared by the manufacturer. Recovery for CRM was 101.5%, 99.4%, 100.6% and 99.2% for As, Cd, Pb and Hg, respectively. The precision was 2.4%, 3.4%, 3.1% and 1.9%, respectively.

2.4. Participants

An online survey was conducted to assess the level of consumption of the surveyed products among adult Polish residents. Participants were recruited as volunteers through a

social media platform between the 5th and 12th of April 2020. The survey was conducted through the Google questionnaire system and was anonymous; no personal data was collected. Each person was allowed to take part in the questionnaire only once. Finally, 168 participants took part in the survey, of which 141 (84%) were women and 27 (16%) were men. The average age of the studied group was 25 years, the average height was 1.69 ± 0.08 m (ranged from 1.5 to 1.99 m) and the average body mass was 65.4 ± 12.3 kg (between 41 and 120 kg).

2.4.1. Questionnaire

The original questionnaire was included as an attachment to the publication, see supplementary material File S1.

2.4.2. Health Risk Assessment

To assess the safety of the consumption of the studied products, health risk indicators such as target hazard quotient (THQ), hazard index (HI) and cancer risk (CR) were calculated. The following formulas were used:

$$\text{THQ} = (\text{FE} \times \text{DE} \times \text{LCons} \times \text{Cx}) / (\text{RfD} \times \text{BW} \times \text{T}) \times 10^{-3}$$

$$\text{HI} = \sum(\text{THQ As} + \text{THQ Cd} + \text{THQ Pb} + \text{THQ Hg})$$

$$\text{CR} = (\text{FE} \times \text{DE} \times \text{EDI} \times \text{Sf}) / \text{T} \times 10^{-3},$$

where FE is the frequency of exposure (365 days/year); DE is the duration of exposure (in this work, we have taken the average lifetime of 70 years); LCons is the average level of consumption; Cx is the concentration of the studied element in the sample; RfD is the oral reference dose for As $0.3 \mu\text{g}/\text{kg BW}/\text{day}$, for Cd and Pb $1 \mu\text{g}/\text{kg BW}/\text{day}$, and for Hg $0.3 \mu\text{g}/\text{kg BW}/\text{day}$; BW is the average body weight [18]; T is the overall time of exposure (FE \times DE); EDI is the estimated daily intake calculated by multiplying the average daily consumption (g/day) of the selected product and the measured concentration of the element ($\mu\text{g}/1000$ g); and Sf is the slope factor established by the United States Environmental Protection Agency for As— $1.5 \text{ mg}/\text{kg}/\text{day}$, for Cd— $6.3 \text{ mg}/\text{kg}/\text{day}$, and for Pb— $0.0085 \text{ mg}/\text{kg}/\text{day}$. The reference for the THQ is <1 ; if the value is higher than 1, it may suggest a potential risk of the toxic elements due to consumption of the studied products, while for the sum of THQ ($\sum\text{THQ}$), the limit is 4. The CR estimates the probability of the cancerogenic effect, and values higher than 10^{-4} indicate an increased risk. The average level of daily consumption of the studied products was assessed through an online survey. To estimate the selected health risk indicators, the products with the highest consumption rate such as buckwheat groats, roasted buckwheat groats, millet groats, millet flakes, popcorn and oat flakes were taken into account. The average daily intakes of the above-mentioned products among the study participants were 2.6 g, 3.8 g, 3.9 g, 4.0 g, 3.6 g and 16.6 g, respectively.

2.5. Comparison of Results with European Regulations

The obtained results were compared to the Commission Regulation No. 1881/2006, which sets the maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. The following maximum levels were set for cereal products: $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ for Cd and $200 \mu\text{g}/\text{kg}$ for Pb. Currently, no levels have been set for As and Hg content in cereals other than rice [19].

2.6. Statistical Analysis

The statistical analyses of the obtained results were performed using Statistica 13 software (TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA, USA). First, descriptive statistics were carried out. Parameters such as the average (X), standard deviation (SD), minimum (Min), maximum (Max), median (Me) as well as the lower and upper quartiles (Q_1 – Q_3) were indicated. To compare the content of the studied elements among the groups and

subgroups of products non-parametric tests (Kruskal–Wallis Analysis of Variance (ANOVA) and Mann–Whitney U test) were used. As a significant were considered differences at $p < 0.05$.

3. Results

The results of the analyses conducted in this study are shown in Tables 1–5. In this study, the highest As content was in oat products ($10.19 \pm 8.12 \mu\text{g}/\text{kg}$), while the greatest As level was in expanded buckwheat ($206.49 \mu\text{g}/\text{kg}$). However, As concentrations were lower than the limit of detection of the method used. The buckwheat products had the highest average level of Cd ($48.35 \pm 23.31 \mu\text{g}/\text{kg}$). Of all the products, considering the individual samples, oat flakes had the lowest Cd level ($1.05 \mu\text{g}/\text{kg}$), in contrast to oat bran, where the maximum Cd concentration was found ($138.83 \mu\text{g}/\text{kg}$). In addition to oat bran, two products—roasted buckwheat ($100.60 \mu\text{g}/\text{kg}$) and buckwheat flour ($126.34 \mu\text{g}/\text{kg}$)—exceeded the maximum levels according to EU legislation. Buckwheat products had the highest average Hg ($1.37 \pm 1.98 \mu\text{g}/\text{kg}$). Taking the products into account separately, buckwheat flour ($11.50 \mu\text{g}/\text{kg}$) had higher Hg concentrations than any other product, while the minimum content was in millet flour ($0.01 \mu\text{g}/\text{kg}$). For the last studied element, Pb, the highest content was observed among maize products ($74.52 \pm 24.02 \mu\text{g}/\text{kg}$), while one product of millet groats had the highest Pb concentration ($436.83 \mu\text{g}/\text{kg}$). Pb content in this sample was more than two times higher than the established limit, and a similar level was found in buckwheat flour ($423.42 \mu\text{g}/\text{kg}$). The exceedance of the limit was also observed for millet flakes ($281.32 \mu\text{g}/\text{kg}$). On the other hand, in one product of expanded buckwheat, the Pb level was below the limit of detection.

The health risk was assessed based on the equations described in the material and methods section (point Section 2.4.2). For the THQ, the reference is <1 , while for the total THQ ($\sum\text{THQ}$), the reference is <4 . In our investigation, the assessed values of the indicators were significantly lower than the limits established (Table 6). Similar results were obtained considering CR; the results for each element were lower than 10^{-4} .

Table 6. Health risk assessment.

Type of Product	Target Hazard Quotient (THQ)				
	As	Cd	Hg	Pb	$\sum\text{THQ}^1$
Buckwheat groats	4.03×10^{-4}	2.09×10^{-3}	1×10^{-4}	3.7×10^{-4}	2.95×10^{-3}
Roasted buckwheat groats	4.96×10^{-4}	3.51×10^{-3}	3×10^{-4}	2.4×10^{-4}	4.55×10^{-3}
Millet groats	9.21×10^{-4}	1.38×10^{-3}	1.2×10^{-4}	9.4×10^{-4}	3.35×10^{-3}
Millet flakes	9.37×10^{-4}	1.98×10^{-3}	1.5×10^{-4}	9.4×10^{-4}	4×10^{-3}
Popcorn	7.95×10^{-4}	1.9×10^{-4}	4×10^{-4}	1.46×10^{-3}	2.84×10^{-3}
Oat flakes	8.08×10^{-3}	6.59×10^{-3}	8.8×10^{-4}	3.10×10^{-3}	1.87×10^{-2}
Cancer Risk (CR)	3.7×10^{-7}	6.8×10^{-5}	-	1.5×10^{-7}	-

¹ $\sum = (\text{THQ As}) + (\text{THQ Cd}) + (\text{THQ Hg}) + (\text{THQ Pb})$.

The results of the statistical analysis are presented in Tables 7 and 8. The p -values were put in the superscript or in the brackets. Many statistically significant differences were found regarding the content of tested elements in the study material, which could indicate that some types of grains have a greater ability to accumulate some heavy metals. No differences were found for Hg content among the tested groups. Among the organic and conventional products, differences were found only for Hg between buckwheat groats (buckwheat groats vs. roasted buckwheat groats).

Table 7. Statistically significant differences between the groups of products tested.

Group of Products	Maize	Millet	Quinoa	Oat
Buckwheat	Cd ^{0.001} , Pb ^{0.001}	Cd ^{0.01} , Pb ^{0.001}	As ^{0.001} , Cd ^{0.05} , Pb ^{0.001}	As ^{0.001} , Cd ^{0.01} , Pb ^{0.001}
Maize	-	As ^{0.01} , Cd ^{0.001} , Pb ^{0.001}	As ^{0.001} , Cd ^{0.001} , Pb ^{0.05}	As ^{0.001} , Cd ^{0.001} , Pb ^{0.001}
Millet	As ^{0.01} , Cd ^{0.001} , Pb ^{0.001}	-	-	As ^{0.05}

Table 8. Statistically significant differences between the subgroups of products tested.

As	Cd	Pb	Hg
Buckwheat groats-Oat groats (0.05)	Buckwheat groats-Millet groats (0.01)	Expanded buckwheat-Expanded millet (0.05)	Buckwheat pasta-Corn pasta (0.05)
Corn groats-Oat groats (0.05)	Buckwheat groats-Corn groats (0.001)	Buckwheat flakes-Oat flakes (0.05)	White quinoa-Red quinoa (0.05)
Buckwheat flakes-Oat flakes (0.05)	Corn groats-Oat groats (0.05)	Buckwheat pasta-Corn pasta (0.01)	Conventional buckwheat groats-Organic buckwheat groats (0.05)
Buckwheat pasta-Corn pasta (0.05)	Buckwheat pasta-Corn pasta (0.01)	Buckwheat flour-Millet flour (0.05)	
Buckwheat flour-Oat flour (0.01)	Buckwheat flour-Corn flour (0.001)		
Corn flour-Oat flour (0.01)	Millet flour-Corn flour (0.001)		

p-values in brackets.

4. Discussion

In this investigation, such a broad group of naturally gluten-free products was analyzed for the first time. The dietary intake of toxic elements such as As, Cd, Pb, and Hg, according to the opinion of the European Food Safety Authority, is a major health care problem [20]. Since 2010, naturally gluten-free grains have gained popularity. The United Nations General Assembly declared 2013 as the 'International Year of Quinoa' [21]. In 2020, the value of the global quinoa market amounted to about USD 72 billion. This market is estimated to reach over USD 149 billion by 2026. A higher interest in implementing quinoa into a daily diet is observed especially in Europe and in the US. In 2017, the US buckwheat production volume amounted to about 83 thousand metric tons. Production increased to approximately 86.4 thousand metric tons by 2020 [22]. Naturally gluten-free grains are highly recommended for individuals suffering from gluten-related disorders such as coeliac disease. Laheri and Soon demonstrated that, in a group of patients with coeliac disease, rice, quinoa and maize are the most popular alternative grains. A higher intake of those grains was reported among females [23]. On the other hand, Nikniaz et al. showed inadequate and low whole-grain intake among Azerbaijani-Iranian coeliac patients [24]. It was demonstrated that plants have several protective mechanisms against the accumulation of toxic elements. However, non-essential elements could use different transporters for their transport and uptake into plants. Toxic elements such as Cd and Hg have a negative effect on plant growth and the activity of antioxidant enzymes such as superoxide dismutase [25]. In general, the results of this study indicate that elements such as Cd and Pb tend to accumulate in greater amounts than As and Hg in the studied material. Mitrus and Horbowicz have found that common buckwheat is a type of plant that has a natural ability to accumulate Pb [26]. Taking into account soil contamination, in 2014, approximately 19.4% of the farmland in China was reported as being contaminated by toxic and potentially toxic elements [27]. The regions with the highest content of Cd in the soil were concentrated in Guizhou, Chongqing, Guangxi, Hubei, Hunan and Jiangxi. Generally, areas located in southern China are characterized by higher As, Cd, Pb and Hg

content compared to northern regions of China [28]. The anthropometric sources of soil pollution include, among others, usage of chemicals or fertilizers, industrial activities and land application of sewage sludge. On the other hand, natural sources of contaminants include, for example, volcanic eruptions or the release of toxic elements from rocks. Jo and Todorov analyzed the concentration of selected elements in brown rice grains and in bran when 30%, 50%, 70% and 100% of the grain was polished. Even in the first step of polishing (30%), the content of heavy metals was different between the grains and bran (As 221 vs. 598 µg/kg, Cd 14 vs. 23 µg/kg, Hg 4.1 vs. 8.3 µg/kg and Pb 4 vs. 17 µg/kg, respectively). After the complete removal of the bran, the following concentrations were observed: As 205 vs. 599 µg/kg, Cd 12 vs. 22 µg/kg, Hg 3.2 vs. 7.1 µg/kg and Pb 3 vs. 11 µg/kg in the grains and the bran, respectively [29]. To the best of our knowledge, there is no similar research on cereals such as buckwheat, quinoa, maize or oat. In this investigation, six of the samples exceeded the maximum levels established in European legislation—three for Cd and three for Pb. Many statistically significant differences were found in the content of toxic elements between the groups and subgroups tested.

4.1. Arsenic

Food and drinking water, alongside industrial exposure, are the main sources of exposure to As for humans. As levels in food are different depending on the food type, growing conditions (such as type of soil, water, geochemical activity conditions and use of As pesticides) and processing techniques. There is no known physiological function of As for humans. Among cereals, rice has a greater ability to accumulate As and other toxic elements due to its cultivation in flooded soil under reducing conditions. However, there is still limited data regarding the content of As in other types of cereals such as buckwheat, millet, quinoa and oat. In one of the available research papers, the average As content in maize produced in China was 60 µg/kg (30–1300 µg/kg). The results were substantially higher when compared to the results of the present study [30]. However, other Chinese researchers have found that none of the studied maize samples exceeded the established limit for As, and that the average content was 14 µg/kg [31]. In another study, Gu et al. showed that As content in oat and quinoa was 27 µg/kg and 28 µg/kg, respectively [32]. Those results were similar to those obtained in this investigation. A considerably higher As level in quinoa was determined by Bolaños et al. (150 µg/kg) [33].

4.2. Cadmium

Cd is widely distributed on the earth and is characterized by a high soil-to-plant transfer and is present in most human foodstuffs. In the study by Lian-Xin et al., Cd levels in buckwheat were higher than in this investigation and ranged from 50 to 285 µg/kg [34]. Lower results were obtained in the research conducted by Gu et al.; the Cd content in oat and quinoa was 13 µg/kg and 49 µg/kg, respectively [32]. A comparable Cd concentration in quinoa grains was reported by Bolaños et al. (40 µg/kg) [33]. Similar results to this work were presented by Bratovic and Saric; the Cd content in white quinoa grains was 26 µg/kg [35]. Vollmannová et al. reported a higher Cd content in quinoa grains; in their research, the Cd concentration ranged from 90 to 190 µg/kg, while in buckwheat, it was between 50 and 90 µg/kg [36]. Cd levels in maize (100 µg/kg) that were more than ten times higher than obtained in this study (7.11 µg/kg) were determined by Chinese researchers [31].

4.3. Lead

The results of research conducted in China showed nearly 1000 times higher Pb content in buckwheat than in this study (from 790 to 4765 µg/kg) [37]. While Turkish researchers reported significantly lower Pb content in buckwheat (190 µg/kg), it was still three times higher than in our research [38]. Additionally, high Pb levels (ranging from 100 to 400 µg/kg) in buckwheat were observed by Slovakian researchers [36]. Considerably high amounts of Pb (1154 µg/kg) were determined in maize available on the Nigerian

market [39]. The other research conducted by Larsen et al. also found particularly high Pb levels in Ghanaian maize (2218 µg/kg) and millet (2278 µg/kg) [40]. Other Chinese research showed that the average Pb content in maize was 100 µg/kg, ranging from 20 to 800 µg/kg [30]. In the study conducted by Zheng et al., the average Pb level in maize was 230 µg/kg, and 27% of all the studied samples exceeded the established Pb limits [31]. Similar results to those obtained in this research were shown by Gu et al.; the Pb level in oat was 44 µg/kg, while in quinoa it was 31 µg/kg [32]. In a study conducted by Slovakian researchers, a considerably higher Pb concentration in quinoa was reported—between 330 to 560 µg/kg [36]. In the research carried out by Bolaños et al., the Pb levels in quinoa were lower than the limit of quantification of the method used [33].

4.4. Mercury

It has been demonstrated that the Hg content in roots is positively correlated with the Hg content in soil [34]. Similar levels of Hg contamination in maize were found in the investigation carried out by Peng et al. The average Hg content was 1.61 µg/kg, ranging from 1.25 to 2.25 µg/kg [30]. In the investigation carried out by Gu et al., the Hg content in oat and quinoa samples was below the limit of detection of the applied method [32]. The Hg content in maize grown in areas surrounding coal-fired power plants ranged from low levels of 0.55 to nearly forty times higher (21.02 µg/kg) [41]. Zheng et al. determined average Hg content in maize samples comparable with this research (1.4 µg/kg) [31]. A summary of the results obtained by other authors is presented in Table 9.

Table 9. Results obtained by other authors.

As	Cd	Hg	Pb
Maize: 60 µg/kg (30–1300 µg/kg) China [30]	Buckwheat: 50–285 µg/kg China [34]	Maize: 1.61 µg/kg (1.25–2.25 µg/kg) China [30]	Maize: 100 µg/kg (20 to 800 µg/kg) China [30]
Maize: 14 µg/kg China [31]	Maize: 100 µg/kg China [31]	Maize: 1.4 µg/kg China [31]	Maize: 230 µg/kg China [31]
Quinoa: 27 µg/kg Oat: 28 µg/kg Korea [32]	Quinoa: 49 µg/kg Oat: 13 µg/kg Korea [32]	Oat: <LOD Quinoa: <LOD Korea [32]	Oat: 44 µg/kg Quinoa: 31 µg/kg Korea [32]
Quinoa: 150 µg/kg Argentina [33]	Quinoa: 40 µg/kg Argentina [33]	Maize: 0.55–21.02 µg/kg China [41]	Quinoa: <LOQ Argentina [33]
	Quinoa: 26 µg/kg [35]		Maize: 2218 µg/kg Millet: 2278 µg/kg Ghana [40]
	Quinoa: 90–190 µg/kg Buckwheat: 50–90 µg/kg Slovakia [36]		Quinoa: 330–560 µg/kg Buckwheat: 100–400 µg/kg Slovakia [36]
			Buckwheat: 190 µg/kg Turkey [38]
			Buckwheat: 790–4765 µg/kg China [34]
			Maize: 1154 µg/kg Nigeria [39]

LOD—limit of detection; LOQ—limit of quantification.

4.5. Health Risk

Currently, there are a few studies available concerning the health risk assessment for toxic elements such as As, Cd, Pb and Hg as a result of the consumption of naturally gluten-free grains. In the research by Zheng et al., the values of THQ of As, Cd, Pb and Hg, taking into account the consumption of maize and the other grains among the Chinese

population, were 0.049, 1.03, 0.46 and 0.16, respectively. These findings were considerably higher than those observed in this study [31]. Gu et al. assessed the THQ values for oat consumption among the residents of South Korea, and obtained the following values for As, Cd and Pb: 1.4×10^{-6} , 2.1×10^{-7} and 1.8×10^{-7} [32]. These results were lower than in this investigation. No increased risk due to maize and millet consumption was also observed among the Nigerian population. The calculated THQ for both grains was lower than 1 [40].

5. Conclusions

Based on the obtained results, naturally gluten-free products available on the Polish market seem to be safe to consume. However, the average daily intake of the tested products among the study participants was rather low. The questionnaire survey was essential in determining whether these products were being consumed. In order to assess the health risk more accurately, it seems necessary to conduct an investigation based on a dietary interview. There is also a great need to establish maximum levels of the toxic elements, especially As and Hg in cereal products in European legislation. Monitoring the content of toxic elements in foodstuff should be a key part of food quality assessment. Moreover, for future research, we see a need to carry out an investigation that looks at the combination of grains eaten in various regions and to determine the health risks.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/nu14112342/s1>, File S1: questionnaire.

Author Contributions: Conceptualization, J.B., R.M.-Ż. and K.S.; methodology, J.B., R.M.-Ż. and K.S.; software, J.B., P.N., M.G. and K.S.; validation, J.B., R.M.-Ż. and K.S.; formal analysis, R.M.-Ż., A.P.-J. and K.S.; investigation, J.B., R.M.-Ż., J.S. and K.S.; resources, A.P.-J., R.M.-Ż., J.S. and K.S.; data curation, J.B., P.N. and M.G.; writing—original draft preparation, J.B. and R.M.-Ż.; writing—review and editing, K.S.; visualization, A.P.-J., P.N. and M.G.; supervision, R.M.-Ż. and K.S.; project administration, J.B., R.M.-Ż. and K.S.; funding acquisition, J.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This manuscript was funded by Medical University of Białystok (SUB/3/DN/22/001/2216).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: The participants of the study were informed of completing the anonymous questionnaire, which did not contain personally identifiable information, was tantamount to consenting to participation in the study.

Data Availability Statement: The data is available from the authors.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Fardet, A. Minimally processed foods are more satiating and less hyperglycemic than ultra-processed foods: A preliminary study with 98 ready-to-eat foods. *Food Funct.* **2016**, *7*, 2338–2346. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Sadler, C.; Grassby, T.; Hart, K.H.; Raats, M.; Sokolović, M.; Timotijević, L. Processed food classification: Conceptualisation and challenges. *Trends Food Sci. Technol.* **2021**, *112*, 149–162. [[CrossRef](#)]
- Wijngaard, H.H.; Arendt, E.K. Buckwheat. *Cereal Chem.* **2006**, *83*, 391–401. [[CrossRef](#)]
- Hosaka, T.; Sasaga, S.; Yamasaka, Y.; Nii, Y.; Edazawa, K.; Tsutsumi, R.; Shuto, E.; Okahisa, N.; Iwata, S.; Tomotake, H.; et al. Treatment with buckwheat bran extract prevents the elevation of serum triglyceride levels and fatty liver in KK-Ay mice. *J. Med. Investig.* **2014**, *61*, 345–352. [[CrossRef](#)]
- Stringer, D.M.; Taylor, C.G.; Appah, P.; Blewett, H.; Zahradka, P. Consumption of buckwheat modulates the post-prandial response of selected gastrointestinal satiety hormones in individuals with type 2 diabetes mellitus. *Metabolism* **2016**, *62*, 1021–1031. [[CrossRef](#)]
- Boncompagni, E.; Orozco-Arroyo, G.; Cominelli, E.; Gangashetty, P.I.; Grando, S.; Kwaku, Z.T.T.; Dominati, M.G.; Nielsen, E.; Sparvoli, F. Antinutritional factors in pearl millet grains: Phytate and goitrogens content variability and molecular characterization of genes involved in their pathways. *PLoS ONE* **2018**, *13*, e0198394. [[CrossRef](#)]
- Kaur, P.; Purewal, S.S.; Sandhu, K.S.; Kaur, M.; Salar, R.K. Millets: A cereal grain with potent antioxidants and health benefits. *J. Food Meas. Charact.* **2019**, *13*, 793–806. [[CrossRef](#)]

8. Revilla, P.; Alves, M.L.; Andelković, V.; Balconi, C.; Dinis, I.; Mendes-Moreira, P.; Redaelli, R.; Ruiz de Galarreta, J.I.; Vaz Patto, M.C.; Žilić, S.; et al. Traditional Foods From Maize (*Zea mays* L.) in Europe. *Front. Nutr.* **2022**, *8*, 683399. [CrossRef]
9. Kim, I.-S.; Hwang, C.-W.; Yang, W.-S.; Kim, C.-H. Multiple Antioxidative and Bioactive Molecules of Oats (*Avena sativa* L.) in Human Health. *Antioxidants* **2021**, *10*, 1454. [CrossRef]
10. Navruz-Varli, S.; Sanlier, N. Nutritional and health benefits of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *J. Cereal Sci.* **2016**, *69*, 371–376. [CrossRef]
11. Jaishankar, M.; Tseten, T.; Anbalagan, N.; Mathew, B.B.; Beeregowda, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol.* **2014**, *7*, 60–72. [CrossRef] [PubMed]
12. Koch, W.; Czop, M.; Ilowiecka, K.; Nawrocka, A.; Wiącek, D. Dietary Intake of Toxic Heavy Metals with Major Groups of Food Products—Results of Analytical Determinations. *Nutrients* **2022**, *14*, 1626. [CrossRef] [PubMed]
13. Kim, K.; Melough, M.M.; Vance, T.M.; Noh, H.; Koo, S.I.; Chun, O.K. Dietary Cadmium Intake and Sources in the US. *Nutrients* **2019**, *11*, 2. [CrossRef]
14. Vromman, V.; Waegeneers, N.; Cornelis, C.; De Boosere, I.; Van Holderbeke, M.; Vinkx, C.; Smolders, E.; Huyghebaert, A.; Pussemier, L. Dietary cadmium intake by the Belgian adult population. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **2010**, *27*, 1665–1673. [CrossRef]
15. International Agency for Research on Cancer. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*; IARC: Lyon, France, 2020.
16. EFSA. EFSA Panel on contaminants in the food chain (CONTAM), Scientific opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA J.* **2012**, *10*, 2985.
17. Bielecka, J.; Markiewicz-Żukowska, R.; Nowakowski, P.; Grabia, M.; Puścion-Jakubik, A.; Mielcarek, K.; Gromkowska-Kepka, K.J.; Soroczyńska, J.; Socha, K. Content of Toxic Elements in 12 Groups of Rice Products Available on Polish Market: Human Health Risk Assessment. *Foods* **2020**, *9*, 1906. [CrossRef]
18. Mielcarek, K.; Nowakowski, P.; Puścion-Jakubik, A.; Gromkowska-Kepka, K.J.; Soroczyńska, J.; Markiewicz-Żukowska, R.; Naliwajko, S.K.; Grabia, M.; Bielecka, J.; Żmudzińska, A.; et al. Arsenic, cadmium, lead and mercury content and health risk assessment of consuming freshwater fish with elements of chemometric analysis. *Food Chem.* **2022**, *379*, 132167. [CrossRef]
19. Commission Regulation (EC). No 1881/2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. 2006. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1881-20220101> (accessed on 11 April 2022).
20. EFSA. Metals as Contaminants in Food. Available online: <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/metals-contaminants-food> (accessed on 5 April 2022).
21. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available online: <https://www.fao.org/quinoa/en/> (accessed on 15 May 2022).
22. The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies. Available online: <https://www.statista.com/> (accessed on 15 May 2022).
23. Laheri, Z.; Soon, J.M. Awareness of alternative gluten-free grains for individuals with coeliac disease. *Br. Food J.* **2018**, *120*, 2793–2803. [CrossRef]
24. Nikniaz, Z.; Mahdavi, R.; Nikniaz, L. Comparison of diet quality between celiac patients and non-celiac people in East Azerbaijan-Iran. *Nutr. J.* **2020**, *19*, 44. [CrossRef]
25. Rellán-Álvarez, R.; Ortega-Villasante, C.; Álvarez-Fernández, A.; del Campo, F.F.; Hernández, L.E. Stress Responses of *Zea mays* to Cadmium and Mercury. *Plant Soil* **2006**, *279*, 41–50. [CrossRef]
26. Mitrus, J.; Horbowicz, M. Impact of short-term exposure to lead and cadmium of common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seedlings grown in hydroponic culture. *J. Elem.* **2020**, *25*, 633–644.
27. Qu, C.; Shi, W.; Guo, J.; Fang, B.; Wang, S.; Giesy, J.P. China's Soil Pollution Control: Choices and Challenges. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 13181–13183. [CrossRef] [PubMed]
28. Zhang, Q.; Wang, C. Natural and Human Factors Affect the Distribution of Soil Heavy Metal Pollution: A Review. *Water Air Soil Pollut.* **2020**, *231*, 350. [CrossRef]
29. Jo, G.; Todorov, T.I. Distribution of nutrient and toxic elements in brown and polished rice. *Food Chem.* **2019**, *289*, 299–307. [CrossRef]
30. Peng, M.; Zhao, C.; Ma, H.; Yang, Z.; Yang, K.; Liu, F.; Li, K.; Yang, Z.; Tang, S.; Guo, F.; et al. Heavy metal and Pb isotopic compositions of soil and maize from a major agricultural area in Northeast China: Contamination assessment and source apportionment. *J. Geochem. Explor.* **2020**, *208*, 106403. [CrossRef]
31. Zheng, S.; Wang, Q.; Yuan, Y.; Sun, W. Human health risk assessment of heavy metals in soil and food crops in the Pearl River Delta urban agglomeration of China. *Food Chem.* **2020**, *316*, 126213. [CrossRef] [PubMed]
32. Gu, S.Y.; Shin, H.C.; Kim, D.J.; Park, S.U.; Kim, Y.K. The content and health risk assessment of micro and toxic elements in cereals (oat and quinoa), legumes (lentil and chick pea), and seeds (chia, hemp, and flax). *J. Food Compos. Anal.* **2021**, *99*, 103881. [CrossRef]
33. Bolaños, D.; Marchevsky, E.J.; Camiña, J.M. Elemental Analysis of Amaranth, Chia, Sesame, Linen, and Quinoa Seeds by ICP-OES: Assessment of Classification by Chemometrics. *Food Anal. Methods* **2016**, *9*, 477–484. [CrossRef]
34. Lian-xin, P.; Yan-fei, H.; Yuan, L.; Zhi-feng, Z.; Lu-yang, L.; Gang, Z. Evaluation of Essential and Toxic Element Concentrations in Buckwheat by Experimental and Chemometric Approaches. *J. Integr. Agric.* **2014**, *13*, 1691–1698.

35. Bratovcic, A.; Saric, E. Determination of essential nutrients and cadmium in the white quinoa and amaranth seeds. *Croatian J. Food Sci. Technol.* **2019**, *11*, 135–139. [[CrossRef](#)]
36. Vollmannová, A.; Margitanová, E.; Kujovský, M.; Čičová, I. Risk of cadmium and lead transfer from the soil into seeds of chosen minor plants. *Environ. Prot. Nat. Resour.* **2013**, *2*, 17–20.
37. Rothenberg, S.E.; Du, X.; Zhu, Y.G.; Jay, J.A. The impact of sewage irrigation on the uptake of mercury in corn plants (*Zea mays*) from suburban Beijing. *Environ. Pollut.* **2007**, *149*, 246–251. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Unal, H.; Izli, G.; Izli, N.; Asik, B.B. Comparison of some physical and chemical characteristics of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grains. *CyTA. J. Food* **2017**, *15*, 257–265.
39. Salihu, S.O.; Jacob, J.O.; Kolo, M.T.; Osundiran, B.J.; Emmanuel, J. Heavy Metals in Some Fruits and Cereals in Minna Markets, Nigeria. *Pak. J. Nutr.* **2014**, *13*, 722–727. [[CrossRef](#)]
40. Larsen, K.V.; Cobbina, S.J.; Ofori, S.A.; Addo, D. Quantification and health risk assessment of heavy metals in milled maize and millet in the Tolon District, Northern Ghana. *Food Sci. Nutr.* **2020**, *8*, 4205–4213. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Li, R.; Wu, H.; Ding, J.; Fu, W.; Gan, L.; Li, Y. Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46545. [[CrossRef](#)]

11. Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej

mgr Joanna Bielecka
Imię i nazwisko autora

Białystok, 15.05.2023

Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie autora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Nowakowski P., Soroczyńska J., Socha K. *Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents*. *Nutrients*, 2022: 14, 11. doi: 10.3390/nu14112342
2. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Mielech A., Soroczyńska J., Socha K. *Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products*. *Foods*, 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251
3. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępa K., Soroczyńska J., Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment*. *Foods*, 2020: 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzących w skład mojej rozprawy doktorskiej polegał na opracowaniu koncepcji, metodologii i planu badań, walidacji metod badawczych, administrowaniu projektami, przeprowadzeniu części eksperymentalnej, interpretacji wyników, analizie statystycznej, przygotowaniu manuskryptów oraz pozyskaniu źródeł finansowania, co określam jako 70% udziału w przygotowaniu w/w publikacji.


Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

12. Oświadczenia współautorów rozprawy doktorskiej

dr hab. Renata Markiewicz-Żukowska

Imię i nazwisko współautora

Białystok, 15.05.2023r.

**Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku**
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., **Markiewicz-Żukowska R.**, Puścion-Jakubik A., Grabia M., Nowakowski P., Soroczyńska J., Socha K. *Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents*. *Nutrients*, 2022: 14, 11. doi: 10.3390/nu14112342

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w opracowaniu koncepcji, metodologii badań, walidacji metod badawczych, udziale w oznaczeniach pierwiastków oraz nadzorze merytorycznym w przygotowaniu manuskryptu.

2. Bielecka J., **Markiewicz-Żukowska R.**, Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Mielech A., Soroczyńska J., Socha K. *Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products*. *Foods*, 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w opracowaniu koncepcji, udziale w oznaczeniach pierwiastków oraz nadzorze merytorycznym w przygotowaniu manuskryptu.

3. Bielecka J., **Markiewicz-Żukowska R.**, Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępka K., Soroczyńska J., Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment*. *Foods*, 2020: 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w opracowaniu koncepcji, walidacji metod badawczych oraz nadzorze merytorycznym w przygotowaniu manuskryptu.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.

Renata Markiewicz-Żukowska

Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorских zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

dr hab. Katarzyna Socha
Imię i nazwisko współautora

Białystok, 15.05.2023 r.

Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Nowakowski P., Soroczyńska J., **Socha K.** *Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents.* *Nutrients*, 2022: 14, 11. doi: 10.3390/nu14112342

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w opracowaniu koncepcji, metodologii badań, walidacji metod badawczych oraz udziale w oznaczeniach pierwiastków.

2. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Mielech A., Soroczyńska J., **Socha K.** *Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products.* *Foods*, 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w opracowaniu metodologii badań oraz walidacji metod badawczych.

3. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępka K., Soroczyńska J., **Socha K.** *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment.* *Foods*, 2020: 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w opracowaniu metodologii badań, walidacji metod badawczych oraz wizualizacji danych.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.

KIEROWNIK
Zakładu Bromatologii

dr hab. farm. Katarzyna Socha
Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

dr n. farm. Jolanta Soroczyńska
Imię i nazwisko współautora

Białystok, 15.05.2023

Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Nowakowski P., **Soroczyńska J.**, Socha K. *Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents*. *Nutrients*, 2022: 14, 11. doi: 10.3390/nu14112342

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w przygotowaniu materiałów i prób badawczych oraz oznaczeniach pierwiastków.

2. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Mielech A., **Soroczyńska J.**, Socha K. *Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products*. *Foods*, 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w opracowaniu metodologii badań oraz przygotowaniu materiałów i prób badawczych oraz oznaczeniach pierwiastków.

3. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępka K., **Soroczyńska J.**, Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment*. *Foods*, 2020: 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w przygotowaniu materiałów i prób badawczych oraz oznaczeniach pierwiastków.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopismach naukowych.


Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

mgr Monika Grabia
Imię i nazwisko współautora

Białystok, 09.05.2023

Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., **Grabia M.**, Nowakowski P., Soroczyńska J., Socha K. *Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents*. *Nutrients*, 2022: 14, 11. doi: 10.3390/nu14112342

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w analizie statystycznej wyników oraz wizualizacji wyników.

2. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., **Grabia M.**, Mielech A., Soroczyńska J., Socha K. *Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products*. *Foods*, 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w walidacji zastosowanych metod badawczych.

3. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., **Grabia M.**, Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępka K., Soroczyńska J., Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment*. *Foods*, 2020: 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w przygotowaniu prób i oznaczeniach pierwiastków oraz analizie wyników.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.



Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

Dr n. farm. Anna Puścion-Jakubik

Imię i nazwisko współautora

Białystok, 9.05.2023.

**Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku**
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., **Puścion-Jakubik A.**, Grabia M., Nowakowski P., Soroczyńska J., Socha K. *Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents*. *Nutrients*, 2022: 14, 11. doi: 10.3390/nu14112342

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w analizie wyników oraz przygotowaniu prób do oznaczeń.

2. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., **Puścion-Jakubik A.**, Grabia M., Mielech A., Soroczyńska J., Socha K. *Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products*. *Foods*, 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w analizie wyników.

3. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., **Puścion-Jakubik A.**, Mielcarek K., Gromkowska-Kępka K., Soroczyńska J., Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment*. *Foods*, 2020: 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w analizie wyników.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.


Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

dr Patryk Nowakowski
Imię i nazwisko współautora

Białystok, 15.05.2023

Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
Z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., Grabia M., **Nowakowski P.**, Soroczyńska J., Socha K.. *Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents*. *Nutrients*, 2022 : 14, 11, 14 pp., doi: 10.3390/nu14112342.
2. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., **Nowakowski P.**, Puścion-Jakubik A., Grabia M., Mielech A., Soroczyńska J., Socha K. *Identifying the food sources of selected minerals for the adult european population among rice and rice products*. *Foods*, 2021 : 10, 6, 14 pp. doi: 10.3390/foods10061251
3. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., **Nowakowski P.**, Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępka K., Soroczyńska J., Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment*. *Foods*, 2020 : 9, 12, 24 pp. doi: 10.3390/foods9121906.

Wchodzących w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w przygotowaniu materiałów i prób badawczych oraz oznaczeniach pierwiastków.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.



Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

dr n. farm. Krystyna Gromkowska-Kępa
Imię i nazwisko współautora

Białystok, 15.05.2023r.

Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
Miejsce pracy/afiliacja

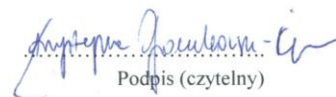
Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., **Gromkowska-Kępa K.**, Soroczyńska J., Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment.* Foods, 2020; 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w przygotowaniu materiałów i prób badawczych oraz oznaczeniach pierwiastków.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.


Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

mgr Anita Żmudzińska (Mielech)

Imię i nazwisko współautora

Białystok, 09.05.2023 r

**Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku**
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Grabia M., **Mielech A.**, Soroczyńska J., Socha K. *Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products*. Foods, 2021: 10, 1251. doi: 10.3390/foods10061251

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w analizie danych.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.

Żmudzińska Anita
Podpis (czytelny)
(Mielech)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

mgr Konrad Mielcarek
Imię i nazwisko współautora

Białystok, 15.05.2023r.

Zakład Bromatologii
Wydział Farmaceutyczny
z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej
Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
Miejsce pracy/afiliacja

Oświadczenie współautora

Oświadczam, iż mój udział w przygotowaniu publikacji:

1. Bielecka J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., **Mielcarek K.**, Gromkowska-Kępa K., Soroczyńska J., Socha K. *Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment.* Foods, 2020; 9, 12. doi: 10.3390/foods9121906

wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Bieleckiej polegał na udziale w przygotowaniu materiałów i prób badawczych oraz oznaczeniach pierwiastków.

Jednocześnie wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy przez Panią mgr Joannę Bielecką jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie cyklu prac opublikowanych w czasopiśmie naukowych.



Podpis (czytelny)

*W przypadku prac dwu- lub wieloautorskich zaleca się złożenie oświadczenia przez współautora wskazujące na jego merytoryczny (a NIE procentowy) wkład w powstanie pracy [np. twórca hipotezy badawczej, pomysłodawca badań, wykonanie specyficznych badań (np. przeprowadzenie konkretnych doświadczeń, opracowanie i zebranie danych, wykonanie zestawień statystycznych itp.), wykonanie analizy wyników, przygotowanie manuskryptu artykułu, i inne]. Określenie wkładu danego współautora powinno być na tyle precyzyjne, aby umożliwić dokładną ocenę jego udziału i roli w powstaniu każdej pracy.

13. Dorobek naukowy

Łączna wartość Impact Factor całego dorobku naukowego:	118,15
Łączna ilość punktów MNiSW całego dorobku naukowego:	2260
Index Hirsha:	7
Łączna liczba cytowań:	125

Wykaz publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

Łączna wartość Impact Factor dla cyklu publikacji:	16,617
Łączna ilość punktów MNiSW dla cyklu publikacji:	340

1. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Nowakowski P., Soroczyńska J., Socha K. Gluten-free cereals and pseudocereals as a potential source of exposure to toxic elements among Polish residents. *Nutrients* 2022: 14, 11, 14, doi: 10.3390/nu14112342.
2. **Bielecka, J.**, Markiewicz-Żukowska, R., Nowakowski, P., Puścion-Jakubik, A., Grabia, M., Mielech, A., Soroczyńska, J., Socha, K. Identifying the food sources of selected minerals for the adult European population among rice and rice products. *Foods* 2021: 10, 1251, doi: 10.3390/foods10061251.
3. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., Gromkowska-Kępa Krystyna, Soroczyńska J., Socha K. Content of toxic elements in 12 groups of rice products available on polish market: human health risk assessment. *Foods* 2020: 9, 12, 24, doi:10.3390/foods9121906.

Wykaz innych publikacji naukowych

Łączna wartość Impact Factor innych publikacji:	101,53
Łączna ilość punktów MNiSW innych publikacji:	1920

1. **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Soroczyńska J., Nowakowski P., Grabia M., Mielcarek K., Przebierowska K., Kotowska K., Socha K. Assessment of the safe consumption of nuts in terms of the content of toxic elements with chemometric analysis. *Nutrients* 2021: 13, 10, 18, doi: 10.3390/nu13103606.
2. Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Grabia M., Mielech A., Markiewicz-Żukowska R., Mielcarek K., Moskwa J., Naliwajko S., Soroczyńska J., Gromkowska-Kępa K., Nowakowski P., Socha K. Consumption of food supplements during the three COVID-19 waves in Poland - focus on zinc and vitamin D. *Nutrients* 2021: 13, 10, doi: 10.3390/nu13103361.
3. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R. The influence of nutritional and lifestyle factors on glioma incidence. *Nutrients* 2020: 12, 6, doi:10.3390/nu12061812.
4. Mielcarek K., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Gromkowska-Kępa K., Soroczyńska J., Markiewicz-Żukowska R., Naliwajko S., Grabia M., **Bielecka J.**, Żmudzińska A., Moskwa J., Karpińska E., Socha K. Arsenic, cadmium, lead and mercury content and health risk assessment of consuming freshwater fish with elements of chemometric analysis. *Food Chemistry* 2022: 379, 132167, doi:10.1016/j.foodchem.2022.132167.
5. Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Perkowski J., Nowakowski P., **Bielecka J.**, Soroczyńska J., Kańgowski G., Bołtryk J. M., Socha K. Nuts as a dietary enrichment with selected minerals - content assessment supported by chemometric analysis. *Foods* 2022: 11, 20, 3152, doi:10.3390/foods11203152.
6. Puścion-Jakubik A., Pienkiewicz M., Steckiewicz K., Stypułkowska A., Grabia M., **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Socha K. Use of hand creams during the period of frequent disinfection in COVID-19 pandemic - preference survey and evaluation of mercury contamination. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2022: 19, 20, doi:10.3390/ijerph192013025.
7. Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., Soroczyńska J., Teper D., Socha K. Comparative analysis of antioxidant properties of honey from Poland, Italy, and Spain based on the declarations of producers and their results of melissopalynological analysis. *Nutrients* 2022: 14, 13, doi:10.3390/nu14132694.
8. Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Socha K. Effects of dietary intervention and education on selected biochemical parameters and nutritional habits of young soccer players. *Nutrients* 2022: 14, 18, doi: 10.3390/nu14183681.
9. Żmudzińska A., Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Grabia M., Soroczyńska J., Mielcarek K., Socha K. Health safety assessment of ready-to-eat products consumed by children aged 0.5-3 years on the Polish market. *Nutrients* 2022: 14, 11, doi: 10.3390/nu14112325.

10. Gromkowska-Kępa K. J., Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Naliwajko S. K., Moskwa J., Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Grabia M., Mielcarek K., Soroczyńska J., Socha K. Chemical composition and protective effect of young barley (*Hordeum vulgare* L.) dietary supplements extracts on UV-treated human skin fibroblasts in in vitro studies. *Antioxidants* 2021: 10, 9, doi: 10.3390/antiox10091402.
11. Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Naliwajko S. K., Gromkowska-Kępa K. J., Moskwa J., Grabia M., Mielech A., **Bielecka J.**, Karpińska E., Mielcarek K., Nowakowski P., Socha K. Intake of antioxidant vitamins and minerals in relation to body composition, skin hydration and lubrication in young women. *Antioxidants* 2021: 10, 7, doi: 10.3390/antiox10071110.
12. Nowakowski P., Markiewicz-Żukowska R., Gromkowska-Kępa K., Naliwajko S., Moskwa J., **Bielecka J.**, Grabia M., Borawska M., Socha K. Mushrooms as potential therapeutic agents in the treatment of cancer: Evaluation of anti-glioma effects of *Coprinus comatus*, *Cantharellus cibarius*, *Lycoperdon perlatum* and *Lactarius deliciosus* extracts. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 2021: 133, doi: 10.1016/j.biopha.2020.111090.
13. Nowakowski P., Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Mielcarek K., Grabia M., Socha K. Treasures from the forest: evaluation of mushroom extracts as anti-cancer agents. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 2021: 143, doi:10.1016/j.biopha.2021.112106.
14. Puścion-Jakubik A., Mielech A., Abramiuk D., Iwaniuk M., Grabia M., **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Socha K. Mercury content in dietary supplements from Poland containing ingredients of plant origin: a safety assessment. *Frontiers in Pharmacology* 2021: 12, doi: 10.3389/fphar.2021.738549.
15. Grabia M., Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Mielech A., Nowakowski P., Socha K. Adherence to mediterranean diet and selected lifestyle elements among young women with type 1 diabetes mellitus from northeast poland: a case-control COVID-19 survey. *Nutrients* 2021: 13, 4, doi: 10.3390/nu13041173.
16. Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Nowakowski P., Gromkowska-Kępa K., Mielcarek K., Socha K. The nutritional and health effects of the COVID-19 pandemic on patients with diabetes mellitus. *Nutrients* 2020: 12, 10, doi:10.3390/nu12103013.
17. **Bielecka J.**, Gromkowska-Kępa K., Chimkowska D., Futyma K., Fiuk I., Nowakowski P., Markiewicz-Żukowska R. Ocena wiedzy o naturalnych substancjach słodzących i częstości ich spożycia wśród studentów. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 2018: 51, 2, s. 154-160.
18. **Bielecka J.**, Futyma K., Chimkowska D. Zespół jelita nadwrażliwego w świetle najnowszych doniesień naukowych - wpływ diety na poprawę jakości życia pacjentów. *Jakość życia w naukach medycznych i społecznych*. T. 1. Praca zbior. pod red. Beaty Kowalewskiej, Barbary Jankowiak, Hanny Rolka, Elżbiety Krajewskiej-Kuśak. Białystok, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, 2017, s. 181-190.
19. Grabia M., **Bielecka J.**, Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Zaparcia u osób starszych - rola diety i farmaceuty. XIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Gerontologicznego "Kobieta i Mężczyzna 65+". Warszawa, 17-18 listopada 2017. s. 47.
20. **Bielecka J.**, Chimkowska D., Futyma K. Nietypowy obraz kliniczny niedokrwistości u dzieci. *Zdrowie psychofizyczne człowieka. Pielęgnacja*,

- choroby, profilaktyka. Praca zbiorowa. Red. Klaudia Pujer. Wrocław, Exante, 2017, s. 27-39.
21. Chimkowska D., Futyma K., **Bielecka J.** Wpływ regularnego wysiłku fizycznego na jakość życia człowieka. Jakość życia w naukach medycznych i społecznych. T. 1. Praca zbior. pod red. Beaty Kowalewskiej, Barbary Jankowiak, Hanny Rolka, Elżbiety Krajewskiej-Kułąk, Białystok, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, 2017, s. 371-379.
 22. Futyma K., **Bielecka J.**, Chimkowska D. Jakość życia kobiet w okresie okołomenopauzalnym. Sytuacje trudne w ochronie zdrowia. T. 2. Praca zbiorowa. Red. Agnieszka Lankau, Dorota Kondzior, Elżbieta Krajewska-Kułąk. Białystok, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, 2017, s. 661-670.
 23. Chimkowska D., Futyma K., **Bielecka J.** Plejotropowe działanie witaminy D u dorosłych w medycynie klinicznej. Zdrowie psychofizyczne człowieka. Pielęgnacja, choroby, profilaktyka. Praca zbiorowa. Red. Klaudia Pujer, Wrocław, Exante, 2017, s. 89-101.
 24. Chimkowska D., Futyma K., **Bielecka J.** Wpływ niedoborów pokarmowych u kobiet ciężarnych na rozwój płodu oraz przebieg ciąży. Zdrowie psychofizyczne człowieka. Pielęgnacja, choroby, profilaktyka. Praca zbiorowa. Red. Klaudia Pujer. Wrocław, Exante, 2017, s. 77-88.

Komunikaty zjazdowe z konferencji zagranicznych

1. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Soroczyńska J., Socha K. Content of toxic elements in naturally gluten-free grains available on the Polish market: health risk assessment. 5th Edition of Innovations in Food Science and Human Nutrition (IFHN-2022), Barcelona, 20-21.09.2022.
2. Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Mielech A., Bossowski A., Socha K. Modern glycemc monitoring systems and prevalence of metabolic syndrome among adolescents with type 1 diabetes mellitus. 5th Edition of Innovations in Food Science and Human Nutrition (IFHN-2022), Barcelona, 20-21.09.2022.

Polskie komunikaty zjazdowe

1. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Grabia M., Soroczyńska J., Socha K. Zawartość cynku, miedzi i selenu w wybranych produktach zbożowych naturalnie bezglutenowych. II Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Żywność i żywienie w pigułce", Gdańsk, 22.04.2023.
2. Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Perkowski J., Iwaniuk M., Grabia M., Socha K. Ocena zawartości wybranych mikroelementów w jajach kurzycy. XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej "Quo vadis nauka, quo vadis analityka?". Łódź, 19-23.06.2022.
3. Falkowska M., **Bielecka J.**, Perkowski J., Markiewicz-Żukowska R., Socha K. Kasze jako niedoceniane źródło cynku w diecie. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Żywność i żywienie w pigułce". Gdańsk, 09.04.2022.
4. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Grabia M., Puścion-Jakubik A., Nowakowski P., Soroczyńska J., Żmudzińska A., Socha K. Wykorzystanie metody ICP-MS w ocenie bezpieczeństwa spożycia produktów ryżowych. "Konwersatorium

- Spektrometrii Atomowej" - XVI Konwersatorium Absorpcji Atomowej, XI Konwersatorium Optycznej Spektrometrii Emisyjnej, VIII Konwersatorium Spektrometrii Mas, III Konwersatorium Rentgenowskiej Spektrometrii Fluorescencyjnej, Białystok, 6-8.09.2021.
5. Puścion-Jakubik A., Teper D., Markiewicz-Żukowska R., Soroczyńska J., **Bielecka J.**, Grabia M., Mielech A., Moskwa J., Naliwajko S., Mielcarek K., Nowakowski P., Socha K. Zastosowanie ICP-MS i ASA z techniką amalgamacji do oceny bezpieczeństwa spożycia miodów pszczelich pod względem zawartości pierwiastków toksycznych. "Konwersatorium Spektrometrii Atomowej" - XVI Konwersatorium Absorpcji Atomowej, XI Konwersatorium Optycznej Spektrometrii Emisyjnej, VIII Konwersatorium Spektrometrii Mas, III Konwersatorium Rentgenowskiej Spektrometrii Fluorescencyjnej, Białystok, 6-8.09.2021.
 6. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Mielech A., Gromkowska-Kępa K., Soroczyńska J., Socha K. Possibilities of using rice products as a source of essential elements in the diet of seniors. International Scientific Conference of the Polish Society of Nutritional Sciences (PTNŻ) of the "Dilemmas of Human Nutrition Sciences - Today and Tomorrow" series. Nutrition and Quality of Life of the Elderly. Warszawa, 23-24.06.2021.
 7. Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Mielech A., Nowakowski P., Gromkowska-Kępa K., Mielcarek K., Socha K. Polypragmasy in the elderly and drug-food interactions. W: International Scientific Conference of the Polish Society of Nutritional Sciences (PTNŻ) of the "Dilemmas of Human Nutrition Sciences - Today and Tomorrow" series. Nutrition and Quality of Life of the Elderly. Warszawa, 23-24.06.2021.
 8. Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Moskwa J., Grabia M., Gromkowska-Kępa K., Mielech A., **Bielecka J.**, Naliwajko S., Mielcarek K., Nowakowski P., Borawska M. H., Socha K. Possibilities of using bee honey in the treatment of diseases of old age - a review of the literature. International Scientific Conference of the Polish Society of Nutritional Sciences (PTNŻ) of the "Dilemmas of Human Nutrition Sciences - Today and Tomorrow" series. Nutrition and Quality of Life of the Elderly. Warszawa, 23-24.06.2021.
 9. Mielech A., Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Grabia M., Gromkowska-Kępa K., Nowakowski P., Socha K. Vitamins in Alzheimer's Disease. International Scientific Conference of the Polish Society of Nutritional Sciences (PTNŻ) of the "Dilemmas of Human Nutrition Sciences - Today and Tomorrow" series. Nutrition and Quality of Life of the Elderly. Warszawa, 23-24.06.2021.
 10. Mielech A., Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Grabia M., Socha K. Diagnostyka i dietoterapia insulinooporności w różnych grupach wiekowych. VII Ogólnopolska Konferencja Studentów Medycyny Laboratoryjnej i Młodych Diagnostów "Wschodząca Diagnostyka". Białystok, 5.06.2021.
 11. Grabia M., **Bielecka J.**, Mielech A., Markiewicz-Żukowska R. Problematyka diagnostyki zespołu metabolicznego u dzieci i młodzieży z cukrzycą typu 1. VII Ogólnopolska Konferencja Studentów Medycyny Laboratoryjnej i Młodych Diagnostów "Wschodząca Diagnostyka". Białystok, 5.06.2021.
 12. Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., Socha K., Soroczyńska J., **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Żmudzińska A., Polkowska A., Zasił A., Bossowski A. Ocena parametrów związanych ze statusem antyoksydacyjnym u młodzieży z cukrzycą typu 1. XXIV Naukowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego "Salus aegroti suprema lex", on-line, 22-24.09.2021.
 13. Żmudzińska A., Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Grabia M., Mielcarek K.,

- Nowakowski P., Socha K. Zawartość związków polifenolowych w produktach spożywanych przez dzieci w wieku 0,5-3 lat. XXIV Naukowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego "Salus aegroti suprema lex", on-line, 22-24.09.2021.
14. Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Nowakowski P., Socha K. Czy problem nadwagi dotyczy dzieci i młodzieży z cukrzycą typu 1? XXVIII Ogólnopolskie Sympozjum Bromatologiczne. "Innowacyjne podejście do bezpiecznej żywności i racjonalnego żywienia". Gdańsk 28-29.09.2020.
 15. Gromkowska-Kępa K., Nowakowski P., Moskwa J., Naliwajko S., Puścion-Jakubik A., Mielcarek K., **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. Ocena wpływu ekstraktów z młodego jęczmienia na przeżywalność fibroblastów skóry ludzkiej w badaniach *in vitro*. XXVIII Ogólnopolskie Sympozjum Bromatologiczne. "Innowacyjne podejście do bezpiecznej żywności i racjonalnego żywienia". Gdańsk 28-29.09.2020.
 16. Mielcarek K., Nowakowski P., Socha K., Soroczyńska J., Puścion-Jakubik A., Gromkowska-Kępa K., **Bielecka J.**, Borawska Maria. Ocena zawartości arsenu w rybach słodkowodnych z regionu Warmii i Mazur. XXVIII Ogólnopolskie Sympozjum Bromatologiczne. "Innowacyjne podejście do bezpiecznej żywności i racjonalnego żywienia". Gdańsk 28-29.09.2020.
 17. **Bielecka J.**, Markiewicz-Żukowska R., Grabia M., Gromkowska-Kępa K., Mielcarek K., Nowakowski P., Socha K. Ocena zawartości rtęci w wybranych produktach bezglutenowych. XXVIII Ogólnopolskie Sympozjum Bromatologiczne. "Innowacyjne podejście do bezpiecznej żywności i racjonalnego żywienia". Gdańsk 28-29.09.2020.
 18. **Bielecka J.**, Gromkowska-Kępa K. J., Chimkowska D., Fiuk I., Futyma K. What is the knowledge and popularity of synthetic sweeteners in the diets of students of Medical University of Białystok? 13th BIMC Białystok International Medical Congress for Young Scientists, Białystok, 17-19.05.2018.
 19. **Bielecka J.**, Chimkowska D., Fiuk I., Futyma K., Gromkowska-Kępa K. Artificial sweeteners in the diet of pharmacy and dietetics students at Medical University of Białystok. Bukovinian International Medical Congress BIMCO Journal, Chernivtsi 4-6.04.2018.
 20. Grabia M., Nowakowski P., **Bielecka J.**, Naliwajko S. K., Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R. Ocena żywieniowych czynników ryzyka chorób sercowo-naczyniowych wśród studentek Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku w odniesieniu do składu ciała. I Ogólnopolski Kongres Medycyny Stylu Życia, Warszawa, 21-22.04.2018.
 21. Grabia M., Nowakowski P., **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Dietetyczne i farmakologiczne możliwości łagodzenia zaparc u osób w wieku podeszłym. Ogólnopolska Konferencja Naukowa Studenckiej Sekcji Polskiego Towarzystwa Farmakologicznego "Postępy farmakoterapii personalizowanej seniorów", Białystok, 25-26.05.2018.
 22. **Bielecka J.**, Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Gromkowska-Kępa K. J., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Łagodzenie działań niepożądanych leków stosowanych przez seniorów poprzez modyfikacje dietetyczne. Ogólnopolska Konferencja Naukowa Studenckiej Sekcji Polskiego Towarzystwa Farmakologicznego "Postępy farmakoterapii personalizowanej seniorów", Białystok, 25-26.05.2018.
 23. Nowakowski P., Gromkowska-Kępa K. J., Mielcarek K., **Bielecka J.** Rtęć - oznaczenie zawartości oraz identyfikacja źródeł narażenia z żywności. V Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych "Wkraczając w świat nauki 2018", Wrocław, 20-21.09.2018.
 24. **Bielecka J.**, Gromkowska-Kępa K. J., Grabia M., Naliwajko Sylwia K., Puścion-

- Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R. Ocena spożycia wybranych składników mineralnych z dietą a stan mineralny kości. VIII Ogólnopolska Konferencja Dietetyki - Congressus Dietetica, Choroby autoimmunizacyjne i alergię towarzyszące, Łódź, 6-7.04.2018.
25. **Bielecka J.**, Gromkowska-Kępa K. J., Futyna K., Chimkowska D., Fiuk I., Nowakowski P., Markiewicz-Żukowska R. Ocena wiedzy o naturalnych substancjach słodzących i częstości ich spożycia wśród studentów. XXVI Ogólnopolskie Sympozjum Bromatologiczne, "Żywność i żywienie człowieka - kierunki rozwoju", Białystok, 13-15.09.2018.
 26. Nowakowski P., Gromkowska-Kępa K. J., **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Postępowanie dietetyczne u osób z niedoborem żelaza w organizmie. XXVI Ogólnopolskie Sympozjum Bromatologiczne, "Żywność i żywienie człowieka - kierunki rozwoju", Białystok, 13-15.09.2018.
 27. **Bielecka J.** Intake of selected nutrients with diet and analysis of bone mineral content. 12th BIMC Białystok International Medical Congress for Young Scientists, Białystok, 20-22.04.2017.
 28. Nowakowski P., Gromkowska-Kępa K., **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Niedobór żelaza w organizmie - diagnostyka, zapobieganie i leczenie. IV Ogólnopolska Konferencja Studentów Medycyny Laboratoryjnej i Młodych Diagnostów "Wschodząca Diagnostyka", Białystok, 8.04.2017.
 29. **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Gromkowska-Kępa K. J., Naliwajko S. K., Mielcarek K., Markiewicz-Żukowska R. Wykorzystanie metody bioimpedancji w diagnostyce stanu odżywienia studentek. IV Ogólnopolska Konferencja Studentów Medycyny Laboratoryjnej i Młodych Diagnostów "Wschodząca Diagnostyka", Białystok, 8.04.2017.
 30. **Bielecka J.**, Puścion-Jakubik A., Naliwajko S. K., Karpińska E., Moskwa J., Markiewicz-Żukowska R. Spożycie podstawowych składników odżywczych a skład ciała studentek kosmetologii Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku. VII Ogólnopolska Konferencja Dietetyki - Congressus Dietetica, Łódź, 17-18.03.2017.
 31. Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., **Bielecka J.**, Gromkowska-Kępa K. J., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Rola diety w ograniczaniu działań niepożądanych wybranych leków przyjmowanych przez osoby starsze. XIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Gerontologicznego "Kobieta i Mężczyzna 65+". Warszawa, 17-18.11.2017.
 32. **Bielecka J.**, Nowakowski P., Naliwajko S. K., Puścion-Jakubik A., Grabia M., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Znaczenie żywienia w terapii nadciśnienia tętniczego u osób starszych. XIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Gerontologicznego "Kobieta i Mężczyzna 65+". Warszawa, 17-18.11.2017.
 33. Markiewicz-Żukowska R., **Bielecka J.**, Naliwajko S. K., Karpińska E., Puścion-Jakubik A., Borawska M. H. Zastosowanie metody bioimpedancji elektrycznej w ocenie stanu odżywienia osób starszych. XIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Gerontologicznego "Kobieta i Mężczyzna 65+". Warszawa, 17-18.11.2017.
 34. Grabia M., **Bielecka J.**, Nowakowski P., Puścion-Jakubik A., Markiewicz-Żukowska R., Borawska M. H. Zaparcia u osób starszych - rola dietetyka i farmaceuty. XIII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Gerontologicznego "Kobieta i Mężczyzna 65+". Warszawa, 17-18.11.2017.

Zakończone granty krajowe

- Współwykonawca w badaniach przedwdrożeniowych „Przekąski dla insulinoopornych” w ramach projektu „Inkubator Innowacyjności 4.0”, Kierownik projektu: dr n. farm. Anna Puścion- Jakubik.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/3/DN/21/001/2216, Kierownik: Joanna Bielecka, Całkowita zawartość polifenoli oraz pierwiastków antyoksydacyjnych w naturalnie bezglutenowych produktach zbożowych pochodzących z upraw konwencjonalnych oraz ekologicznych.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- Kierownik: SUB/3/DN/22/001/2216, Joanna Bielecka, Ocena zawartości kadmu i ołowiu w kakao i produktów wytwarzanych na bazie kakao dostępnych w sprzedaży detalicznej w Polsce.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/2/DN/22/005/2216, Kierownik: Monika Grabia, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Wpływ wysiłku fizycznego na potencjał antyoksydacyjny organizmu młodych sportowców.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/2/DN/21/003/2216, Kierownik: Monika Grabia, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Wpływ interwencji i edukacji żywieniowej na stan odżywienia i markery ryzyka żywieniowego u młodych sportowców.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/2/DN/20/002/2216, Kierownik: Monika Grabia, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Ocena stanu odżywienia, statusu redoks i sposobu żywienia u dzieci i młodzieży z cukrzycą typu 1.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/1/DN/19/001/2216, Kierownik projektu: dr hab. Katarzyna Socha, Współkierownik projektu: dr hab. Renata Markiewicz-Żukowska, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Ocena bezpieczeństwa spożywania produktów bezglutenowych pod względem zawartości pierwiastków toksycznych.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/2/DN/21/004/2216. Kierownik projektu: dr hab. Renata Markiewicz-Żukowska, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Ocena możliwości wykorzystania grzybów jadalnych jako naturalnego źródła wybranych czynników immunomodulujących.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/2/DN/22/002/2216. Kierownik projektu: dr hab. Renata Markiewicz-Żukowska, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Ocena zawartości cynku, selenu i żelaza w różnych rodzajach jaj w aspekcie wykorzystania ich jako źródła składników mineralnych w diecie, z uwzględnieniem standardów żywieniowych.
- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku- SUB/2/DN/22/005/2216. Kierownik projektu: dr Anna Puścion-Jakubik, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Ocena zawartości białka w produktach

przeznaczonych dla niemowląt i małych dzieci – opracowanie nowej kalibracji do metody NIR.

- Projekt naukowy z subwencji Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku-SUB/2/DN/22/003/2216. Kierownik projektu: dr hab. Katarzyna Socha, Współkierownik: dr Justyna Moskwa, Współwykonawca: Joanna Bielecka, Ocena biodostępności pierwiastków (cynku i seleny) w orzechach jadalnych w modelu *in vitro*.

Studia podyplomowe

- Czerwiec 2021: ukończenie studiów podyplomowych na kierunku Menedżer Jakości i Bezpieczeństwa Żywności na Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w Olsztynie

Stypendia Krajowe

- Stypendium Rektora Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku 2022/2023 za uzyskanie wyróżniających wyników w nauce oraz osiągnięcia naukowe, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku

Wykaz innych aktywności naukowych, popularyzacyjnych i organizacyjnych

- Lipiec 2022: prowadzenie warsztatów edukacyjnych w ramach półkolonii letnich „Baw się na zdrowie” w Białymstoku
- Maj- czerwiec 2022: prowadzenie warsztatów edukacyjnych o tematyce zdrowego odżywiania na zlecenie Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa
- 21. luty 2020 r.: przeprowadzenie zajęć edukacyjnych z zakresu prawidłowego odżywiania w Szkole Podstawowej nr 5 im. W. Broniewskiego w Białymstoku
- Członkostwo w Polskim Towarzystwie Nauk Żywnościowych
- Członek Komitetu Organizacyjnego XXVI Ogólnopolskiego Sympozjum Bromatologicznego w 2018 r.