

Kamila Pokorska-Niewiada, Sandra Watrak, Mikołaj Protasowicki

ZAWARTOŚĆ SKŁADNIKÓW MINERALNYCH W CZEKOLADACH MLECZNYCH

Katedra Toksykologii Wydziału Nauk o Żywności i Rybactwa
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
Kierownik: prof. dr hab. inż. *M. Protasowicki*

Oznaczono zawartość wybranych makroelementów (Ca, K, Mg, Na), mikroelementów (Cu, Fe, Mn, Zn) i pierwiastków toksycznych (Cd i Pb) w czekoladach mlecznych dostępnych na rynku polskim. Analizy wykonano przy zastosowaniu technik GF-AAS i ICP-AES.

Hasła kluczowe: GF-AAS, ICP-AES, mikroelementy, makroelementy, pierwiastki toksyczne.

Key words: GF-AAS, ICP-AES, microelements, macroelements, toxic elements.

Wyroby czekoladowe są źródłem wielu składników korzystnie oddziałujących na organizm, m.in. witamin, acylogliceroli, kwasów tłuszczowych, alkaloidów, oraz antyoksydantów. Wykazano także, że spożywanie czekolady może być wykorzystane w terapii hipotensyjnej stosowanej podczas leczenia nadciśnienia tętniczego (1). Czekolada może być również źródłem cennych składników mineralnych takich jak: magnez, cynk, selen, potas, miedź. Spożywanie czekolady działa antystresowo. Polecana jest dla rekonwalescentów w celu poprawy apetytu, jak i podczas chorób gardła oraz wzmoczonego wysiłku fizycznego i umysłowego (2). Spożycie czekolady z roku na rok rośnie, a miłośnikami czekolady częściej są kobiety niż mężczyźni. Popularność czekolady w dużym stopniu zależy od wieku konsumentów, natomiast najczęściej po nią sięgają ludzie młodzi (3). Celem pracy było określenia zawartości wybranych pierwiastków w czekoladach mlecznych dostępnych na rynku polskim.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 14 rodzajów czekolad mlecznych zakupionych w supermarketach na terenie miasta Szczecin. W celu przeprowadzenia analizy zawartości wybranych pierwiastków naważono ok. 0,5 g próbki z dokładnością do 0,001 g. Następnie mineralizowano je za pomocą 3 cm³ stężonego kwasu azotowego techniką mikrofalową w aparacie MDS 2000 firmy CEM. Po zakończonej mineralizacji próbki przenoszono ilościowo do uprzednio zważonych polietylenowych butelek i rozcieńczano do obj. 25 cm³. Otrzymane roztwory przechowywano w temperaturze pokojowej do czasu wykonania analiz. Oznaczenie zawartości makro- i mikroelementów wykonano metodą emisyjnej spektrometrii atomowej w plazmie

indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) w aparacie Jobin Yvon JY-24, natomiast kadm i ołów oznaczono metodą bezplamieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (GF-AAS) z elektrotermiczną atomizacją w kuwecie grafitowej w aparacie Perkin – Elmer ZL 4110. Analiza materiału odniesienia wykazała wysoką zgodność oznaczonych zawartości wybranych pierwiastków z wartościami referencyjnymi. Wartość odzysku dla badanych metali wynosiła 92,4–110,2 %.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń zawartości wybranych makroelementów w analizowanych czekoladach mlecznych zestawiono w tab. I, natomiast pozostałych pierwiastków w tab. II.

Tab e l a I. Zawartość podstawowych makroelementów w czekoladach mlecznych (mg/100 g)

Table I. Content of essentials macroelements in milk chocolates (mg/100 g)

Lp.	Ca	K	Mg	Na
1	96,4 ± 16,8	554,6 ± 64,4	49,0 ± 2,2	62,3 ± 15,4
2	222,4 ± 5,9	790,2 ± 31,6	100,9 ± 16,6	103,1 ± 8,8
3	120,7 ± 35,0	731,5 ± 64,4	51,5 ± 9,9	57,8 ± 4,9
4	105,2 ± 14,2	545,7 ± 125,7	110,2 ± 15,3	61,4 ± 5,0
5	161,5 ± 11,5	730,5 ± 29,7	176,2 ± 7,8	47,8 ± 0,4
6	163,0 ± 26,2	791,2 ± 48,5	162,5 ± 9,1	51,5 ± 3,1
7	118,3 ± 16,6	646,2 ± 50,7	135,7 ± 5,6	54,3 ± 7,9
8	113,9 ± 4,4	676,2 ± 72,3	111,4 ± 18,8	69,0 ± 11,4
9	163,9 ± 7,4	531,1 ± 91,4	119,4 ± 11,8	53,8 ± 2,0
10	194,1 ± 7,7	669,8 ± 110,0	152,3 ± 14,1	47,8 ± 7,2
11	156,0 ± 26,4	626,1 ± 46,7	124,3 ± 3,6	44,1 ± 9,9
12	181,3 ± 20,5	571,3 ± 88,5	110,6 ± 13,4	39,2 ± 7,9
13	167,6 ± 13,1	517,3 ± 77,3	87,4 ± 5,2	36,3 ± 10,4
14	155,3 ± 9,4	585,8 ± 75,9	115,0 ± 9,9	42,7 ± 6,5

1 – Tip; 2 – Terravita; 3 – Alpine Milk; 4 – Alpinella; 5 – Schogetten; 6 – Alpen Gold; 7 – Bąbolada; 8 – Duet; 9 – Goplana; 10 – Wedel-mleczna; 11 – Wawel-Jagiellońska; 12 – Gross; 13 – Bellarom; 14 – Wedel-Tatrzańska

Wapń w produktach spożywczych występuje naturalnie, ale może też być do nich dodawany (4). Ze wszystkich składników czekolady to mleko w proszku jest głównym źródłem tego pierwiastka. Średnia zawartość wapnia w analizowanych czekoladach wynosiła 146 mg/100 g produktu. Podobne wyniki uzyskali *Ieggli* i współprac. (5) analizując czekolady o różnej zawartości kakao. Nieco wyższe wyniki, bo 190 mg/100 g oraz 250 mg/100 g czekolady uzyskali *Steinberg* i współprac. (6) oraz *Ogunwolu* i współprac. (7). Potas wpływa na równowagę kwasowo-zasadową organizmu oraz reguluje czynności mięśni i nerwów (4). Najwyższą zawartość potasu w analizowanych czekoladach stwierdzono w czekoladzie Alpen Gold. Uzyskane wyniki są niemal dwukrotnie wyższe, niż podawane w dostępnych publikacjach (6, 7, 8, 9). Magnez uważa się za najbardziej pożądaną składnik czekolady. W organizmie jest on składnikiem kości i zębów oraz bierze udział w termoregulacji organizmu (4). Średnia zawartość magnezu w badanych produktach wynosiła 107,8 mg/100 g

czekolady. Wyniki badań własnych były niemal dwukrotnie wyższe, niż przedstawiane w literaturze zagranicznej (5, 10). Sód jest nie tylko naturalnym składnikiem żywności, ale również dodawany jest w czasie jej przemysłowego przetwarzania, i to zarówno ze względu na swoje cechy organoleptyczne, jak i na wykazywane właściwości konserwujące i funkcjonalne (4). Badane czekolady zawierały średnio 52,7 mg sodu/100 g produktu i wartości te są zbliżone do publikowanych przez innych autorów (5, 9).

Miedź jest pierwiastkiem biorącym udział w tworzeniu wiązań krzyżowych w kolagenie i elastynie, melaniny oraz w utrzymaniu struktury keratyny. Średnia zawartość miedzi w czekoladach wynosiła 3,37 mg/kg. Porównywalne zawartości tego pierwiastka podawali też inni autorzy (8). Żelazo w organizmie człowieka odpowiada przede wszystkim za procesy oddychania tkankowego. Badane czekolady mleczne zawierały średnio 39,27 mg/kg żelaza. Wartości te były podobne do podawanych dla różnych rodzajów czekolad dostępnych na rynku krajowym (3), jednak autorzy zagraniczni w czekoladach mlecznych stwierdzali zawartość żelaza na poziomie trzykrotnie niższym (6). Jednym z najcenniejszych mikroelementów jest cynk, który w organizmie człowieka pełni funkcje katalityczne, strukturalne oraz regulacyjne. Badane czekolady zawierały 8,21 mg tego pierwiastka w 1 kg produktu. Analizy wykonane przez innych autorów wykazują ponad dwukrotnie wyższe wartości (3, 6). W badanych czekoladach mlecznych zawartość manganu wahała się w granicach od 1,87 do 7,71 mg/kg. Dla porównania *leggli* i współpr. (5) w czekoladach mlecznych wykazali zawartość manganu w granicach od 0,2 do 5,2 mg/kg.

Tabela II. Zawartość mikroelementów i pierwiastków toksycznych w czekoladach mlecznych (mg/kg)

Table II. Content of microelements and toxic elements in milk chocolates (mg/kg)

Lp.	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb
1	1,98 ± 0,17	26,5 ± 4,9	2,15 ± 0,24	5,0 ± 0,7	0,009 ± 0,005	0,032 ± 0,006
2	2,21 ± 0,14	39,3 ± 2,8	2,26 ± 0,07	8,2 ± 1,9	0,006 ± 0,003	0,025 ± 0,005
3	3,23 ± 0,06	41,8 ± 1,5	3,64 ± 0,12	10,2 ± 1,6	0,008 ± 0,003	0,019 ± 0,004
4	2,32 ± 0,11	53,7 ± 12,5	3,19 ± 0,36	2,4 ± 0,1	0,008 ± 0,002	0,042 ± 0,011
5	4,42 ± 0,39	59,5 ± 2,1	5,60 ± 0,18	5,6 ± 0,1	0,009 ± 0,002	0,092 ± 0,010
6	4,24 ± 0,50	53,6 ± 8,0	4,80 ± 0,27	7,7 ± 2,7	0,007 ± 0,002	0,063 ± 0,013
7	3,22 ± 0,23	27,0 ± 1,8	5,19 ± 0,39	7,7 ± 0,5	0,004 ± 0,002	0,052 ± 0,016
8	2,45 ± 0,06	26,5 ± 4,5	4,98 ± 0,03	5,8 ± 0,4	0,004 ± 0,001	0,009 ± 0,006
9	4,22 ± 0,47	32,0 ± 3,1	7,02 ± 0,80	12,3 ± 1,9	0,008 ± 0,001	0,009 ± 0,003
10	4,52 ± 0,07	48,2 ± 7,2	7,26 ± 0,05	10,0 ± 0,7	0,006 ± 0,002	0,040 ± 0,005
11	4,18 ± 0,05	27,7 ± 0,6	6,85 ± 0,04	12,8 ± 0,3	0,009 ± 0,002	0,005 ± 0,002
12	3,58 ± 0,14	49,0 ± 5,0	4,14 ± 0,16	7,6 ± 0,7	0,011 ± 0,001	0,020 ± 0,008
13	3,04 ± 0,13	43,0 ± 9,8	3,77 ± 0,20	6,0 ± 0,3	0,012 ± 0,002	0,025 ± 0,006
14	3,51 ± 0,10	23,7 ± 3,3	5,02 ± 0,30	13,7 ± 2,9	0,008 ± 0,001	0,057 ± 0,003

1 – Tip; 2 – Terravita; 3 – Alpine Milk; 4 – Alpinella; 5 – Schogetten; 6 – Alpen Gold; 7 – Bąbolada; 8 – Duet; 9 – Goplana; 10 – Wedel-mleczna; 11 – Wawel-Jagiellońska; 12 – Gross; 13 – Bellarom; 14 – Wedel-Tatrzańska

Kadm i ołów należą do pierwiastków wysoce toksycznych i dlatego pomimo tak szerokiej gamy zalet wynikających ze spożycia czekolady należy zwrócić uwagę na fakt, że w swoim składzie czekolada zawiera pierwiastki, które zagrażają zdrowiu człowieka. Średnia zawartość kadmu w badanych czekoladach mlecznych wynosiła

0,008 mg/kg. Nieco wyższe zawartości tego pierwiastka podawali wcześniej inni autorzy, w czekoladach mlecznych 0,011 mg/kg (11) oraz 0,013 mg/kg w czekoladzie i wyrobach czekoladowych (12). Według niektórych danych zawartość kadmu w czekoladach mlecznych wynosiła od 0,008 do 0,041 mg/kg. Średnia zawartość ołowiu w analizowanych czekoladach mlecznych wynosiła 0,035 mg/kg. Nieznacznie wyższe zawartości ołowiu stwierdziła *Figurska-Ciura* (11). W czekoladach mlecznych pochodzących z krajów Unii Europejskiej zaobserwowano zawartość ołowiu na tym samym poziomie, natomiast w czekoladach importowanych spoza Unii Europejskiej ilości te były niższe (12).

WNIOSKI

1. Analizowane produkty mogą stanowić cenne źródło makro- i mikroelementów. W odniesieniu do norm żywienia (13) ustalono, że 100 g badanych czekolad dostarcza organizmowi człowieka 30% dziennej dawki magnezu, 17% potasu i 14% wapnia.

2. Badane czekolady mogą stanowić cenne źródło mikroelementów, zwłaszcza żelaza (49% zalecanej dawki dziennego spożycia żelaza dla kobiet do 50 roku życia) oraz miedzi (48%).

3. W świetle Rozporządzenia Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) (14) dotyczącego ustalenia wartości najniższych dawek wyznaczających $BMDL_{0,1}$ dla dzieci oraz $BMDL_{10}$ dla dorosłych, analizowane czekolady należy uznać za bezpieczne pod względem zawartości w nich ołowiu. Wartość tolerowanego tygodniowego pobrania kadmu TWI wynosząca 2,5 $\mu\text{g/kg}$ masy ciała (15) jest dużo wyższa, niż zawartość tego pierwiastka w badanym materiale.

K. Pokorska-Niewiada, S. Watrak, M. Protasowicki

CONTENT OF MINERAL ELEMENTS IN MILK CHOCOLATES

Summary

Concentrations of macroelements (Ca, K, Mg, Na), microelements (Cu, Fe, Mn, Zn) and toxic elements (Cd and Pb) were determined in milk chocolates. The analyses were performed by GF-AASi and ICP-AES techniques. The average contents of selected elements were as follows: 1464.2 mg/kg (Ca); 6307.0 mg/kg (K); 1078.5 mg/kg (Mg); 527.1 mg/kg (Na); 3.37 mg/kg (Cu); 39.27 mg/kg (Fe); 4.7 mg/kg (Mn); 8.21 mg/kg (Zn); 0.008 mg/kg (Cd); 0.035 mg/kg (Pb). The effects of eating chocolate are still arguable. The science is able to explain a lot of attributes which contribute to chocolate popularity. Although it does not seem reasonable to advertise chocolate as a healthy food, eating moderate amounts of chocolate can be good for our well-being.

PIŚMIENNICTWO

1. Hii C. L., Law C. L., Suzannah S., Misnawi M., Cloke M.: Polyphenols in cocoa (*Theobroma cacao* L.). *As. J. Food Ang-Ind.* 2009; 2(04): 702-722. – 2. Bonenberg K.: Prawda i legendy o tabliczce czekolady. *Aura*, 2007; 8: 34-35. – 3. Czerwińska D.: Kusząca tabliczka. Dlaczego warto jeść czekoladę. *Prze. Gast.* 2006; 1: 21-22. – 4. Gawęcki J., Hryniewiecki L.: Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu. *Wyd. Nauk. PWN*, Warszawa 2008. – 5. Ieggli C.V.S., Bohrer D., Nascimento P.C., Carvahlo L.M.: Determina-

tion of sodium, potassium, calcium, magnesium, zinc and iron in emulsified chocolate samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem.* 2011; 124: 1189-1193. – 6. *Steinberg F.M., Bearden M.M., Keen C.L.*: Cocoa and chocolate flavonoids: Implication for cardiovascular health. *J. Am. Diet. Assoc.* 2003; 103(2): 215-223. – 7. *Ogunwolu S.O., Akinwale T.O.*: Production and nutritional composition of non-conventional chocolate products in the tropics. *Nutr. Food Sci.* 2003; 33: 120-124. – 8. *Bruinsma K., Taren D. L.*: Chocolate: Food or drug?. *J. Amer. Diet. Ass.* 1999; 99(10): 1249-1256. – 9. *Pedro A.R. Nilva, Oliviera E, Cadore S.*: Study of the mineral content of chocolate flavoured beverages. *Food Chem.* 2004; 95: 94-100. – 10. *Yun-Jung Bae, Mi-Hyun Kim, Mi-Kyeong Chol.*: Analysis of Magnesium Contents in Commonly Consumed Foods and Evaluation of its Daily Intake in Korean Independent-Living Subjects. *Biol. Trace Elem. Res.* 2010, 135(1-3): 182-199.

11. *Figurska-Ciura D., Styczyńska M., Malicka A., Brużewicz Sz.*: Zawartość wybranych metali ciężkich oraz zanieczyszczeń mikrobiologicznych w wyrobach czekoladowych. *Acta Sci. Pol-Med. Veter.* 2006; 1(1): 57-63. – 12. *Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., Brulińska-Ostrowska E., Plewa M., Biernat U., Karłowski K.*: Monitoring zanieczyszczenia żywności pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia. Cz. I. Produkty zbożowe pszenne, warzywne, cukiernicze oraz produkty dla niemowląt i dzieci (rok 2004). *Roczn. PZH.* 2008; 59(3): 251-266. – 13. *Bulhak-Jachymczyk B., Jarosz M.*: Składniki mineralne w: Normy żywienia człowieka. Podstawy prewencji otyłości i chorób zakaźnych. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2008. – 14. Scientific Opinion on the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on lead in food. *The EFSA Journal* 2010; 8(4): 1570. – 15. Scientific Opinion on the Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the European Commission on cadmium in food. *The EFSA Journal* 2009; 980: 1-139.

Adres: 71-459 Szczecin, ul. Papieża Pawła VI 3