

ZBIGNIEW MARZEC

## PRODUKTY ZBOŻOWE JAKO ŹRÓDŁO SELENU W KRAJOWYCH RACJACH POKARMOWYCH

CEREAL PRODUCTS AS A SOURCE OF SELENIUM IN POLISH FOOD RATIONS

Katedra i Zakład Bromatologii  
Akademia Medyczna w Lublinie  
20–081 Lublin, ul. Staszica 4  
Kierownik: prof. dr hab. S. Zaręba

*Przeprowadzono badania zawartości selenu w rynkowych produktach zbożowych oraz całodobowych racjach pokarmowych. W analizie zastosowano metodę spektrofluorymetryczną z wykorzystaniem 2,3-diaminonaftalenu. Oceniono ilościowy udział selenu pochodzącego z różnych grup produktów spożywczych w całodobowej puli tego pierwiastka.*

### WSTĘP

Selen jest pierwiastkiem niezbędnym dla prawidłowego przebiegu wielu procesów fizjologicznych w organizmie człowieka. Jednak ich przebieg jest optymalny tylko w przypadku, kiedy zapotrzebowanie na ten pierwiastek jest pokrywane w pewnych granicach, ponieważ niedobór, jak i nadmiar mogą prowadzić do licznych schorzeń. Największe ilości selenu są pobierane przez człowieka z żywnością i dlatego istotnym zagadnieniem pozostaje ustalenie, jakie grupy produktów w całodobowych racjach pokarmowych (CRP) są głównym źródłem tego biopierwiastka.

Wcześniejsze badania wskazywały, że pobranie selenu z CRP wahało się w granicach od 47 µg do 290 µg, wartości średnie mieściły się w przedziale 72 µg – 184 µg, a głównym źródłem tego pierwiastka były produkty zbożowe [7–9]. Ponieważ dane krajowe wykorzystywane w szacowaniu pobrania selenu pochodziły z lat 80-tych dlatego w świetle nowszych doniesień koniecznym wydawało się przeprowadzenie ich aktualizacji [3, 12, 14].

### MATERIAŁ I METODYKA

Badaniami objęto:

- zboża: pszenicę i żyto, pszenicę Durum
- semolinę
- mąki: pszenną tortową typ 450, krupczatkę, wrocławską, poznańską typ 500, luksusową typ 550, pszenne typ 650, 750, 850, żytnie: typ 720, żytnią razową, żytnią 2000, oraz otręby pszenne,

- pieczywo – chleby mieszane, mazowiecki, regionalny, żytni-pytłowy, pełnoziarnisty, Graham, familijny, ze słonecznikiem; bułki zwykłe, wrocławskie, grahamki oraz pszenne pieczywo tostowe
- makarony – różne formy zarówno bezjajeczne, jak i z dodatkiem jaj
- całodobowe racje pokarmowe odtworzone w Instytucie Żywności i Żywienia w Warszawie na podstawie danych GUS o spożyciu produktów spożywczych w 1996 roku
- CRP spożywane przez osoby dorosłe z terenu województwa lubelskiego w 1998 roku.

Badane zboża pochodziły z Lubelli S.A. oraz od rolników z Lubelszczyzny. Próbki amerykańskiej i kanadyjskiej pszenicy Durum oraz semoliny dostarczyła również wymieniona firma. Producentami mąk były Zakłady Zbożowe w Lublinie, Słupsku, Rolimpex-Białoleka i „BIO” w Pokrzydowie. Makarony zostały wyprodukowane przez firmy: Lubella S.A., „AS”-Niemce, EMKO, Jagodex, Pol-Mak, Danuta S.A. Pieczywo pochodziło z sieci handlu detalicznego, a jego producentami były lubelskie i podlubelskie piekarnie, również one dostarczyły do badań niektóre typy mąk, jako, że są one niedostępne w sieci handlu detalicznego. Makarony również pochodziły z sieci handlu detalicznego na terenie Lublina i były pobierane z różnych partii produkcyjnych.

Odtworzone – średnie – krajowe racje pokarmowe otrzymano w postaci zhomogenizowanej i zamrożonej z IŻŻ w Warszawie. Całodobowe racje pokarmowe od osób indywidualnych pobierano metodą podwójnej porcji, ważono je (jeśli było to możliwe również poszczególne składniki dań), homogenizowano i z jednorodnych próbek wykonywano naważki analityczne.

Uśrednione próbki o masach od 0,5 do 3,0 g mineralizowano w bloku aluminiowym mieszaniną kwasów azotowego (V), siarkowego (VI) i chlorowego (VII) zgodnie z metodyką opisaną w oficjalnych metodach AOAC [10]. Zawartość selenu oznaczono metodą spektrofotometryczną wykorzystując 2,3-diaminonaftalen, z którym Se (IV) tworzy nafto-[2,3-d]-2-seleno-1,3-diazol (piazoselenol) emitujący promieniowanie mierzone przy długości fali 525 nm (długość fali wzbudzającej 366 nm). Oznaczenia wykonywano po ekstrakcji piazoselenolu do cykloheksanu i usunięciu wody z fazy organicznej. Pomiary natężenia promieniowania fluorescencji wykonywano w spektrofotometrze Cecil 6600 CE z użyciem odpowiedniego filtra.

Badane produkty zbożowe pobierane były do badań w ilości od sześciu do dziewięciu prób, z różnych partii produkcyjnych (daty produkcji różniły się minimum o 2 tygodnie) od grudnia 1998 roku do kwietnia 1999 roku, również racje pokarmowe pochodziły z 1998 roku.

Do obliczeń pobrania selenu z racjami pokarmowymi posługiwano się programem FOOD opracowanym w IŻŻ, opartym na krajowej bazie danych oraz wynikami z niniejszej pracy.

W celu zwalidowania stosowanej metodyki posługiwano się certyfikowanymi materiałami odniesienia oraz własnym materiałem o znanej zawartości selenu.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Analizując materiały referencyjne Wheat flour NBS 1567a, Durum wheat flour 8436 USA/Canada C 11, diety ARC/CL FD Total diet reference material HDP uzyskano wartości odzysku w graniach od 86,3% do 95,4%, średni błąd metody 10,1%, współczynnik zmienności od 6,5% do 10,9%. Certyfikowane zawartości selenu dla wymienionych materiałów wynosiły odpowiednio:  $1,10 \pm 0,2$  ng/g;  $1,23 \pm 0,09$  ng/g,  $0,181 \pm 0,017$  ng/g, a oznaczone  $0,98 \pm 0,15$  ng/g;  $1,11 \pm 0,10$  ng/g i  $0,168 \pm 0,03$  ng/g. Analizując własny materiał składający się z mleka w proszku i mąki fortyfikowany selenem w ilości 250 ng/g uzyskano w dwu seriach po 10 powtórzeń następujące średnie parametry metody: odzysk 90,4% – 91,1%;  $x \pm s$  –  $245 \pm 10,3$  ng/g i  $247 \pm 14,6$  ng/g;  $x \pm \mu$  –  $245 \pm 19,6$  ng/g i  $247 \pm 27,7$  ng/g przy sumarycznej zawartości selenu  $271 \pm 5$  ng/g.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że otrzymane wyniki oznaczeń i powtarzalność metody pozwala stosować ją do oznaczania śladowych ilości selenu w badanym materiale.

Wyniki oznaczeń zawartości selenu w krajowych zbożach – życie i pszenicy są zbliżone do siebie, ale prawie dziesięciokrotnie niższe w stosunku do importowanej z USA i Kanady pszenicy Durum. Zawartość selenu w semolinie niewiele odbiega od jego ilości w zbożu, z którego była produkowana, co znajduje odbicie w zawartości selenu w makaronach wytwarzanych na bazie tego surowca.

Tabela I. Zawartość selenu w zbożach i mąkach  
Selenium content in cereals and flours

Lp.	Produkt	Pochodzenie	Zakres i średnia zawartość selenu w $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	Pszenica krajowa	PZZ Lublin indywidualni producenci	17,0 – 112; 53,0 $\pm$ 31,0
2	Żyto	Indywidualni producenci	10,0 – 72,0; 46,0 $\pm$ 17,3
3	Pszenica Durum	Kanada, USA	206 – 707; 484 $\pm$ 191
4	Semolina	PZZ Lublin	144 – 625; 430 $\pm$ 170
5	Mąka tortowa typ 450	PZZ Lublin	9,0 – 36,0; 22,9 $\pm$ 8,9
6	Mąka krupczatka, wrocławska, poznańska typ 500	PZZ Lublin PZZ Słupsk Rolimpex IŻŻ Warszawa	8,0 – 37,1; 23,3 $\pm$ 8,8 8,6 – 62,6; 26,9 $\pm$ 20,5 8,1 – 40,9; 27,4 $\pm$ 11,6 7,6 – 43,6; 29,4 $\pm$ 11,9
7	Mąka pszenna typ 550	PZZ Lublin IŻŻ Warszawa	8,9 – 34,4; 24,5 $\pm$ 9,9 9,5 – 46,0; 31,3 $\pm$ 12,7
8	Mąka pszenna typ 650	IŻŻ Warszawa	19,0 – 47,0; 28,0 $\pm$ 10,1
9	Mąka pszenna typ 750	Piekarnie lubelskie	13,0 – 60,0; 33,0 $\pm$ 14,8
10	Mąka pszenna typ 850	Piekarnie lubelskie	14,0 – 46,0; 30,0 $\pm$ 10,5
11	Mąka pszenna Graham	Piekarnie lubelskie	25,5 – 55,4; 44,0 $\pm$ 11,1
12	Otręby pszenne	PZZ Lublin	17,0 – 88,0; 51,0 $\pm$ 12,1
13	Mąka żytnia typ 720	Piekarnie lubelskie, IŻŻ W-wa	16,0 – 53,0; 30,0 $\pm$ 12,1
14	Mąka żytnia typ 1850	BIO Pokrzydowo	10,8 – 47,8; 37,7 $\pm$ 12,9
16	Mąka żytnia typ 2000	Piekarnie lubelskie, IŻŻ W-wa	18,2 – 77,0; 43,0 $\pm$ 17,5

Porównując otrzymane w niniejszej pracy wyniki oznaczeń selenu w krajowych mąkach z danymi z lat osiemdziesiątych należy stwierdzić, że są one przeciętnie ok. trzykrotnie niższe [9], natomiast są zbliżone do danych publikowanych przez Szurlej i wsp. [14], ale dużo niższe niż w pracy Gawłoskiej i Mastowskiej [4].

Ilości selenu w pieczywie dostępnym na lubelskim rynku wahały się w granicach od ok. 26  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do 51  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i były (średnio) wyższe niż w pracy Szurlej i wsp., ale znacznie niższe niż w publikacji Gawłoskiej i Mastowskiej [4].

Na tle doniesień z innych krajów zawartości selenu w tej pracy są zbliżone do wyników uzyskanych w Słowacji [6], niższe niż we Francji i USA [11, 13], podobne jak w Niemczech [1] lub niższe (zboża, mąki) [2].

Oceniając poziomy selenu w makaronach zauważa się ich bardzo duże zróżnicowanie wynoszące (średnio) od 57,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do 397  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Wydaje się, że istotny wpływ na zawartość selenu w tej grupie produktów mają surowce, jakich użyto do produkcji makaronu, semolina oraz jaja podwyższają zawartość tego pierwiastka w gotowym wyrobie, natomiast zastosowanie mąki (grysiu) z pszenicy o niskiej zawartości selenu obniża istotnie poziom tego pierwiastka.

Tabela II. Zawartość selenu w pieczywie  
Selenium content in bakery products

Lp.	Produkt	Zakres i średnia zawartość pierwiastka w $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	Chleb mieszany mazowiecki	14,8 – 46,0      33,3 $\pm$ 10,2
2	Chleb mieszany regionalny	19,0 – 50,8      35,7 $\pm$ 11,0
3	Chleb żytni pyłowy	11,0 – 34,7      25,9 $\pm$ 7,1
4	Chleb żytni pełnoziarnisty	11,9 – 35,4      27,6 $\pm$ 8,2
5	Chleb Graham	26,9 – 53,0      44,5 $\pm$ 9,4
6	Chleb rodzinny	28,4 – 66,3      51,0 $\pm$ 12,0
7	Chleb ciemny ze słonecznikiem	27,4 – 55,5      42,7 $\pm$ 9,8
8	Pszenne pieczywo tostowe	17,3 – 45,9      29,9 $\pm$ 10,4
9	Bułka wrocławska	36,8 – 55,7      45,2 $\pm$ 8,4
10	Bułka zwykła	19,5 – 40,2      35,5 $\pm$ 5,7
11	Bułka Grahamka	20,2 – 46,8      38,6 $\pm$ 9,9

Analiza pobrania selenu z całodobowymi racjami pokarmowymi pobieranymi od osób dorosłych w 1998 roku wykazała, że wynosi ono średnio 60,4  $\pm$  24,1  $\mu\text{g}/\text{dobę}$  (dla kobiet 56,0  $\pm$  14,0  $\mu\text{g}/\text{dobę}$ , dla mężczyzn 67,0  $\pm$  24,0  $\mu\text{g}/\text{dobę}$ ). Wyniki obliczeń na podstawie danych literaturowych wykazały średnie pobranie 91  $\mu\text{g}/\text{dobę}$ , a po uwzględnieniu danych z niniejszej pracy wynik metody obliczeniowej wynosił 69,6  $\mu\text{g}/\text{dobę}$  i nie odbiegał tak drastycznie od wartości analitycznych.

Postępując analogicznie z dietami odtworzonymi w Instytucie Żywności i Żywienia w Warszawie na podstawie danych o spożyciu żywności pochodzących z badań budżetów gospodarstw domowych GUS w 1996 roku [15], uzyskano wartość obliczoną 78,6  $\mu\text{g}/\text{dobę}$ , a oznaczoną 37,9  $\mu\text{g}/\text{dobę}$ . Po uwzględnieniu nowych danych dotyczących produktów zbożowych, średnie oszacowane pobranie selenu uległo znacznemu obniżeniu do poziomu 50,6  $\mu\text{g}/\text{dobę}$ .

Duże różnice między zawartością selenu w racjach spożywanych przez osoby z terenu województwa lubelskiego i średnimi racjami odtworzonymi wynikają m.in. z faktu znacznej różnicy mas, ponieważ średnia masa tych racji wynosiła odpowiednio: 2366 g i 1430 g. Należy jednak podkreślić, że różnica mas w rzeczywistości jest mniejsza, ponieważ wynika również ze specyfiki odtwarzania racji pokarmowych,

Tabela III. Zawartość selenu w makaronach  
Selenium content in noodles

Lp.	Produkt	Pochodzenie	Zakres i średnia zawartość selenu w µg/kg
1	Makaron extra różne formy	Lubella S.A.	140 – 476; 283 ± 88
2	Krajanka, nitka	AS.S.C. Niemce	26,0 – 152; 103 ± 58,0
3	Makaron 4-jajeczny Babuni	AS.S.C. Niemce	28,0 – 94,0; 78,0 ± 31,0
4	Krajanka, świderki	EMKO	193 – 305; 231 ± 44,0
5	Krajanka, muszelki, świderki 2-jajeczny	Jagodex	32,0 – 263; 148 ± 74,0
6	Krajanka 4-jajeczny	POL-Mak	35,2 – 155; 77,6 ± 39,1
7	Świderki, łazanki 4-jajeczny	Danuta S.A.	150 – 471; 338 ± 59,0
8	Makaron różne formy	Danuta S.A.	177 – 528; 397 ± 104
9	Zacierki 1-jajeczny	Ludwin	42,0 – 74,0; 57,5 ± 11,5
10	Spaghetti, różne formy małe	Włochy	140 – 248; 195 ± 25,5

które zawierają większą zawartość suchej masy w stosunku do diet domowych pobieranych metodą podwójnej porcji.

Analizując strukturę pobrania selenu z poszczególnymi grupami produktów spożywczych ustalono, że wg wcześniejszych danych najwięcej tego pierwiastka – odpowiednio – do racji domowych i odtwarzanych wnoszą: produkty zbożowe 37,2% i 47,8%; mięso i jego przetwory 19,6% i 16,5%; warzywa i ich przetwory 12,7% i 11,5%; mleko i jego przetwory 7,1% i 6,5%; jaja 6,6% i 4,1%; owoce i ich przetwory 7,3% i 2,7%; ryby 4,0% i 4,1% oraz pozostałe produkty 5,6% i 7,0%. Po uwzględnieniu nowych danych zawartości selenu w zbożach i ich przetworach struktura pobrania tego pierwiastka z oboma rodzajami racji pokarmowych uległa zmianie i kształtuje się następująco: mięso i jego przetwory 27,2% i 25,7%; produkty zbożowe 18,0% i 20,6%; warzywa i ich przetwory 16,2% i 17,5%; produkty mleczne 9,4% i 9,5%; jaja 9,1% i 6,3%; owoce i ich przetwory 7,9% i 4,1%; ryby 5,6% i 6,4%; pozostałe produkty 7,1% i 9,9%.

Interesujący jest niski udział selenu wnoszonego do CRP z rybami, w których zawartość tego pierwiastka jest z reguły bardzo wysoka, wynika to jednak z małej konsumpcji tej grupy produktów w Polsce, ponieważ w ok. 81% badanych racji ryby w ogóle nie występują. Według danych fińskich udział selenu z ryb w racjach pokarmowych w tym kraju wynosił 31,7% [16], należy jednak podkreślić, że w przypadku wystąpienia ryb w krajowych racjach pokarmowych wnoszą one do nich od 13,2% do 49,5% całodobowej jego ilości.

Pobranie selenu z racjami odtworzonymi wynoszące ok. 38 µg/dobę należy uznać za niskie w świetle danych FAO/WHO, jak i krajowych zaleceń żywieniowych opracowanych przez Ziemiańskiego i wsp. [17]. Natomiast spożycie selenu z domowymi CRP wynoszące przeciętnie ok. 60 µg wydaje się być odpowiednie i jest zbliżone do opisywanego w pracy Jędrzejczak, które wynosiło 31 µg/dobę, ale obejmowało tylko porcje obiadowe, które wnoszą około połowy dobowej ilości selenu [5].

## WNIOSKI

1. Ocena zawartości selenu w krajowych produktach zbożowych oraz jego pobrania z racjami pokarmowymi, w świetle istniejących danych wymaga dalszych badań.

2. Produkty zbożowe stanowią istotne źródło selenu w CRP, ale szacowanie pobrania na podstawie danych z piśmiennictwa wymaga aktualizacji bazy krajowych wyników – która jest w trakcie opracowywania – w celu uzyskiwania rezultatów zbliżonych do uzyskiwanych na drodze analizy.

3. Na podstawie przeprowadzonych badań wydaje się, że spożycie selenu z CRP nie wymaga suplementacji, chociaż jest znacznie niższe niż w latach wcześniejszych.

Z. Marzec

## CEREAL PRODUCTS AS A SOURCE OF SELENIUM IN POLISH FOOD RATIONS

## Summary

The aim of the study was to update the data concerning the level of selenium in cereal products and to determine its uptake with daily food rations and percentage of cereal products in the 24-hour pool of selenium ingested.

Selenium was determined fluorometrically after the reaction of Se (IV) with 2,3-diaminonaphthalene and extraction of naphtho-[2,3-d]-2-seleno-1,3-diazole to cyclohexane.

Compared to the results found several years ago, the selenium levels observed in cereals, flour and bakery products were significantly lower. The mean levels of selenium in the above – mentioned products ranged from 22,9 µg/kg to 53,0 µg/kg and were markedly lower compared with pasta which reach to level 528 µg/kg, especially when pasta was made from semoline or contained eggs.

The average daily intake of selenium with reconstructed rations was 37,9 µg while with home made rations 60,4 µg. The values calculated on the basis of the data collected in the 80-ties were significantly stray to analytical results, and those based on our findings was comparable.

The percentage of the most important products in the daily selenium pool changed significantly after taking into account these new results because according to the data from 80-ties, the major sources of selenium in home and reconstructed rations were cereal products which share to 48%. According to the new results the main source of selenium in daily rations were meat one its products about 26% and cereal products somewhat less than 20%.

## PIŚMIENICTWO

1. Brus A., Becker K.W., Bergmann H., Machelett B., Meyer B.: Aspekte der Verteilung des Selens in Böden und Getreide. Mengen und Spurenelemente 17 Arbeitstagung. 1997 Jena.
2. Brüggeman J., Kumpulainen J.: Spurenelementgehalte in Deutschen Grundnahrungsmitteln aus Brotgetreide. Bericht 45. Tagung für Getreidechemie 1994, 82–98, Granum-Verlag, Detmold 1995, 98.
3. Bryłka J., Jędrzejczak R., Weryńska M.: Badania zawartości selenu w dietach studentów. Żywność, Żywnienie a Zdrowie 1998, 1, 66–72.
4. Gawłowska A., Masłowska J.: Badanie śladowych zawartości selenu w produktach zbożowych. Bromat. Chem. Toksykol. 2001, 34, 43–48.
5. Jędrzejczak R., Bryłka J., Wieczorek G.: Badania zawartości selenu i rtęci w obiadach studentów. Sympozjum Żywność-Lek-Zdrowie. Łódź 2000, 76–77.
6. Kadrabova J., Madaric A., Ginter E.: Determination of the Daily Selenium Intake in Slovakia. Biol. Trace. Elem. Res. 1998, 61, 277–286.

7. Marzec Z.: Ocena pobrania chromu, niklu i seleniu z całodziennymi racjami pokarmowymi. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1998, 31, 129–133.
8. Marzec Z.: Analityczna i obliczeniowa ocena pobrania chromu, niklu i seleniu z całodziennymi racjami pokarmowymi osób dorosłych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1999, 32, 185–189.
9. Marzec Z., Kunachowicz H., Iwanow K., Rutkowska U.: Tabele zawartości pierwiastków śladowych w produktach spożywczych. *Prace IŻŻ.* 60, W-wa 1992.
10. Official Methods of Analysis of AOAC International, Cunniff P. AOAC International. Arlington USA 1995, 16 ed.
11. Pennington J.A.T., Young B.: Iron, Zinc, Copper, Manganese, Selenium and Iodine in Foods from the United States Total Diet Study. *J. Food Compos. Anal.* 1990, 3, 166–184.
12. Pfanhauser W.: Das Essentielle Spurenelement Selen. Bedeutung, Wirkung und Vorkommen in der Nahrung. *Ernährung Nutrition* 1992, 16, 642–646.
13. Simonoff M., Simonoff G., Conri C., Cornaille B.: Selenium in Food and Nutrition in France. Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology. W. de Gruyter, Berlin – New York 1988.
14. Szurlej K.J., Zachara B.A.: Zawartość seleniu w artykułach spożywczych i przyjmowanym pożywieniu przez dorosłych mieszkańców regionu Kujawsko-Pomorskiego – Badania wstępne. *Zeszyty naukowe PAN. Arsen i selen w środowisku, problemy ekologiczne i metodyczne.* 1994, 8, 104–109.
15. Wojtasik A., Ratkowska B., Marzec Z., Izdebska A., Iwanow K., Kunachowicz H.: Ocena spożycia seleniu z dietą w świetle aktualnych danych o zawartości tego składnika w produktach żywnościowych. *Żyw. Człow. Metab. Supplement.* 2001, 28, 438–447.
16. Varo P., Koivistoinen P.: Mineral element composition of Finnish foods. XII General discussion and nutritional evaluation. *Acta Agr. Scand.* 1980, Suppl. 22, 165–171.
17. Ziemiański Ś., Bułhak-Jachymczyk B., Budzyńska-Topolowska J., Panczenko-Kresowska B., Wartanowicz M.: Normy żywienia dla ludności w Polsce. *Nowa Medycyna.* 1998, 4, 1–27.

Otrzymano: 2001.12.21