

ANDRZEJ KOT, STANISŁAW ZARĘBA

PRODUKTY ZBOŻOWE ŹRÓDŁEM ŻELAZA I MANGANU

CEREAL PRODUCTS AS A SOURCE OF IRON AND MANGANESE

Katedra i Zakład Bromatologii
Akademia Medyczna im. prof. *Feliksa Skubiszewskiego* w Lublinie
20-081 Lublin, ul. Staszica 4
Kierownik: prof. dr hab. *S. Zaręba*

Określono zawartość żelaza i manganu w zbożach i produktach zbożowych (mąkach żytnich i pszennych, pieczywie żytnim i pszenym). Oznaczenia przeprowadzono metodą AAS po uprzedniej mineralizacji na sucho. Stwierdzono różnicowane zawartości badanych pierwiastków w zależności od wymiału (mąki) i rodzaju zboża (pieczywo).

WSTĘP

Rola manganu i żelaza w organizmach żywych jest niezmiernie ważna, gdyż oba te pierwiastki biorą udział w procesach red-ox [4].

Mangan jest aktywatorem wielu enzymów jak kinazy, dekarboksylazy, hydrolazy, bierze udział w oddychaniu komórkowym. Jest antyoksydantem, wchodzi w skład dysmutazy nadtlenkowej, aktywuje glikotransferazy, które uczestniczą w wytwarzaniu protrombiny – niezbędnej w procesie krzepnięcia krwi [9, 15].

Główna rola żelaza to udział w procesach oddychania komórkowego i reakcjach, w których występuje transport elektronów [9]. Wchodzi w skład cytochromu, oksydaz, katalazy i peroksydazy, warunkuje prawidłową biosyntezę kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA) i podziały komórkowe [15].

Produkty zbożowe są dobrym źródłem żelaza i manganu, jak również stanowią znaczny udział w diecie (ponad 50%) i zawartość ich w tych produktach powinna być badana [2, 5]. Pierwiastki te jednak w różnym stopniu uwalniane są w procesie trawienia, w zależności od wyciągu mąki i technologii wypieku [12].

Celem podjętych badań było określenie zawartości manganu i żelaza w szerokim asortymencie produktów zbożowych. Dane te mogą być wykorzystywane do oceny spożycia żelaza i manganu z tą grupą środków spożywczych.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badany stanowiły próbki:

1. Ziaren pszenicy o różnej zawartości glutenu i czterech typów mąki pszennej (typ 450, 500, 550, 750), otrąb pszennych. Próbki pochodziły z młyna gospodarczego spod Lublina.

2. Czterech typów mąk pszennych (typ 550, 650, 850, 1850), dwu typów mąk żytnich (typ 720, 2000), pięciu asortymentów chleba pszennego (regionalny, wiejski, mieszany, graham, górski), ośmiu asortymentów chleba żytniego (słonecznikowy, maślany ze słonecznikiem, sojowy, razowy, pełnoziarnisty, żytnio-miodowy, sliwkowy, firmowy), pięciu asortymentów pieczywa pszennego zwykłego oraz czterech asortymentów pieczywa pszennego półcukierniczego. Próbkę pochodziły z dużej piekarni w Lublinie.

3. Trzech typów mąk pszennych (typ 500, 750, graham 1850), dwu typów mąk żytnich (typ 720 i 2000), jednego asortymentu chleba pszennego (wiejski), trzech asortymentów chleba żytniego (razowy z soją i słonecznikiem, zwykły, razowy), trzech asortymentów pieczywa pszennego zwykłego (bułka zwykła, bułka zwykła z makiem, bułka zwykła z kminkiem), pieczywa pszennego półcukierniczego (bułka maślana, bułka maślana z makiem, rogal maślany, chałka, pączek). Próbkę pochodziły z piekarni z Podkarpacia.

Do badań pobierano od 2 do 4 sztuk wyrobów jednostkowych, z których sporządzano średnią próbkę wg ogólnie przyjętych zasad. Odważano 10 równoległych próbek po 20 g i do tyglik kwarcowych i mineralizowano próbki na sucho w temperaturze 450°C. Popiół roztwarzano w kwasie chłorowodorowym Suprapur o stężeniu 6 mol/l i przenoszono za pomocą wody dejonizowanej do kolb miarowych o pojemności 50 ml. W przypadku niepełnej mineralizacji stosowano dodatkowo utlenienie 10% kwasem azotowym.

Oznaczenia manganu i żelaza przeprowadzono z roztworu wodnego metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FASA) [6, 10].

Przed przystąpieniem do badań wykonano badania odzysku, dodając znane zawartości manganu i żelaza do próbek przed mineralizacją. Uzyskany odzysk dla manganu wynosił w przypadku manganu średnio $97,0 \pm 3,2\%$, a w przypadku żelaza średnio $98,0 \pm 2,5\%$ przy RDS 2,5 i 3,8%.

Dokładność i precyzję metody sprawdzono poprzez wykonanie oznaczeń zawartości manganu i żelaza w materiale certyfikowanym Durum Wheat Flour RN 8436 dostępnym z NIST. Zawartość manganu wg certyfikatu w mące pszennej wynosiła $16,0 \pm 1,0$ mg/kg a zawartość oznaczona $15,9 \pm 1,1$ mg/kg. Zawartość żelaza wg certyfikatu wynosiła $41,5 \pm 4,0$ mg/kg a zawartość oznaczona $41,3 \pm 3,5$ mg/kg. Współczynnik zmienności (RSD) dla tych oznaczeń wahał się od 2,9% do 5,6%.

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabelach I-V przedstawiono wyniki zawartości manganu i żelaza w ziarnach pszenicy, otrębach, mąkach i pieczywie. Zawartości manganu w pszenicy wynosiły średnio od $24,6 \pm 1,3$ do $27,1 \pm 0,7$ mg/kg a w otrębach $84,5 \pm 1,0$ mg/kg. Podobne proporcje występowały w przypadku żelaza. Ziarna pszenicy zawierały żelazo w ilości od $24,2 \pm 2,5$ do $36,0 \pm 1,6$ mg/kg, a otręby $87,9 \pm 22,0$ mg/kg. Nieco wyższe zawartości żelaza w pszenicy i otrębach stwierdzał *Sobiech* i wsp. [13]. Podobne zawartości stwierdzano w Finlandii [16] i na Węgrzech [1]. Zawartość manganu w pszenicy była znacznie wyższa na terenach miedzionośnych [14]. Mangan i żelazo występowały w większych ilościach w pszenicy niskoglutenujowej.

Zawartość manganu w mąkach pszennych zawierała się w granicach od 2,0 mg/kg do 46,9 mg/kg, średnio $11,9 \pm 11,3$ a w mąkach żytnich od 10,9 do 63,1, średnio $29,5 \pm 19,0$ i była skorelowana z wymialem. Średnia zawartość żelaza w mąkach pszennych wynosiła $18,8 \pm 7,4$ a w mąkach żytnich $28,6 \pm 25,9$ mg/kg.

Chleby pszenne zawierały mangan w ilości od 6,2 do 20,0 mg/kg, średnio $10,9 \pm 4,0$ mg/kg, a żelaza od 6,2 do 29,1 mg/kg, średnio $15,1 \pm 6,0$ mg/kg. Ilości zarówno manganu jak i żelaza w chlebach były niższe niż w mąkach, z której te chleby były wypiekane. Średnia zawartość manganu w chlebach żytnich wynosiła $16,9 \pm 5,9$ mg/kg a żelaza $19,8 \pm 3,2$ mg/kg i była wyższa niż w mąkach.

Tabela I. Zawartość manganu i żelaza w pszenicy, otrębach (mg/kg), zakres, średnia \pm SD
Manganese and iron content in wheat, bran (mg/kg), range, mean \pm SD

L.p.	Nazwa produktu	Liczba próbek	Miejsce pochodzenia	Mangan	Żelazo
1	Pszenica wysokoglutynowa	20	Młyn w Dysie	23,1-26,2 24,6 \pm 1,3	20,0-28,1 24,2 \pm 2,5
2	Pszenica niskoglutynowa	20	Młyn w Dysie	26,2-27,5 27,1 \pm 0,7	34,2-37,5 36,0 \pm 1,6
3	Otręby	20	Młyn w Dysie	83,7-85,0 84,5 \pm 1,0	67,5-111,2 87,9 \pm 22,0

Tabela II. Zawartość manganu i żelaza w mące pszennej (mg/kg), zakres, średnia \pm SD
Manganese and iron content in wheat flours (mg/kg), range, mean \pm SD

L.p.	Nazwa produktu	Liczba próbek	Miejsce pochodzenia	Mangan	Żelazo
1	Mąka pszenna Typ 450	15	Młyn w Dysie	2,0-3,3 2,7 \pm 0,9	13,7-17,5 15,6 \pm 2,6
2	Mąka pszenna Typ 500	15	Młyn w Dysie	3,5-5,0 4,1 \pm 0,8	15,0-23,7 18,5 \pm 4,6
3	Mąka pszenna Typ 500	15	Piekarnie Nowa Dęba	4,4-4,7 4,6 \pm 0,2	10,0-13,7 12,1 \pm 1,9
4	Mąka pszenna Typ 550	15	Młyn w Dysie	3,7-5,0 4,3 \pm 0,6	15,0-15,6 15,3 \pm 0,4
5	Mąka pszenna Typ 550	15	Piekarnie Lublin	4,8-6,6 5,5 \pm 0,7	8,9-10,9 9,7 \pm 0,9
6	Mąka pszenna Typ 650	15	Piekarnie Lublin	8,7-12,5 11,3 \pm 2,1	12,7-17,5 15,8 \pm 2,7
7	Mąka pszenna Typ 750	15	Młyn w Dysie	15,0-15,6 15,3 \pm 0,4	25,0-26,2 25,6 \pm 0,9
8	Mąka pszenna Typ 750	15	Piekarnie Nowa Dęba	9,4-10,4 9,9 \pm 0,6	13,1-17,5 15,8 \pm 1,9
9	Mąka pszenna Typ 850	15	Piekarnie Lublin	8,0-12,5 9,4 \pm 2,1	14,4-16,6 15,2 \pm 1,0
10	Mąka pszenna Typ 1850	15	Piekarnie Lublin	31,6-33,0 32,3 \pm 1,0	30,8-34,7 32,5 \pm 1,6
11	Mąka pszenna Graham typ 1850	15	Piekarnie Nowa Dęba	26,9-46,9 37,2 \pm 11,2	29,1-32,5 30,4 \pm 1,6
	Mąki pszenne			2,0-46,9 11,9 \pm 11,3	8,9-34,7 18,8 \pm 7,4

Tabela III. Zawartość manganu i żelaza w mące żytniej (mg/kg), zakres, średnia \pm SD
Manganese and iron content in rye flours (mg/kg), range, mean \pm SD

L.p.	Nazwa produktu	Liczba próbek	Miejsce pochodzenia	Mangan	Żelazo
1	Mąka żytnia Typ 720	15	Piekarnia Lublin	10,9-11,2 11,1 \pm 0,2	10,2-11,9 11,0 \pm 0,9
2	Mąka żytnia Typ 720	15	Piekarnie Nowa Dęba	14,7-17,8 16,3 \pm 1,3	10,3-15,0 12,2 \pm 2,1
3	Mąka żytnia Typ 2000	15	Piekarnia Lublin	41,2-63,1 51,1 \pm 10,6	40,0-97,5 66,2 \pm 29,4
4	Mąka żytnia Typ 2000	15	Piekarnie Nowa Dęba	35,9-41,2 39,4 \pm 2,5	18,7-28,1 24,8 \pm 4,2
	Mąki żytnie			10,9-63,1 29,5 \pm 19,0	10,2-97,5 28,6 \pm 25,7

Tabela IV. Zawartość manganu i żelaza w chlebach pszennych (mg/kg), zakres, średnia \pm SD
Manganese and iron content in wheat breads (mg/kg), range, mean \pm SD

L.p.	Nazwa produktu	Liczba próbek	Miejsce pochodzenia	Mangan	Żelazo
1	Chleb regionalny	15	Piekarnia Lublin	6,2-6,9 6,6 \pm 0,4	10,0-10,0 10,0 \pm 0,0
2	Chleb wiejski	15	Piekarnia Lublin	7,5-8,4 7,9 \pm 0,4	6,2-12,2 9,3 \pm 2,5
3	Chleb mieszany	15	Piekarnia Lublin	10,9-11,2 11,1 \pm 0,1	19,2-29,1 22,9 \pm 3,9
4	Chleb Graham pszenny	15	Piekarnia Lublin	15,6-20,0 17,8 \pm 3,1	21,9-22,2 22,0 \pm 0,2
5	Chleb górski	15	Piekarnia Lublin	12,3-12,5 12,4 \pm 0,1	13,1-15,6 14,4 \pm 1,8
6	Chleb wiejski	15	Piekarnie Nowa Dęba	7,9-10,9 9,5 \pm 1,3	10,3-13,7 11,9 \pm 1,5
	Chleby pszenne			6,2-20,0 10,9 \pm 4,0	6,2-29,1 15,1 \pm 6,0

Generalnie obserwowano wyższe zawartości manganu i żelaza w produktach żywnościowych. Znaczny ubytek manganu i żelaza w mąkach w stosunku do ziaren wynika z tego, że pierwiastki te występują w okrywie nasiennej [8], w przeciwieństwie np. do kadmu czy chromu które są w miarę równomiernie rozłożone w ziarniaku. W obu przypadkach z punktu żywieniowego zjawisko jest niekorzystne, gdyż pierwiastki niezbędne są usuwane wraz z otrębami, a pierwiastki toksyczne przechodzą do mąki. Podobne obserwacje poczynił Brüggemann [3] i Varo [16].

Tabela V. Zawartość manganu i żelaza w chlebach żytnich (mg/kg), zakres, średnia \pm SD
 Manganese and iron contents in rye breads (mg/kg), range, mean \pm SD

L.p.	Nazwa produktu	Liczba próbek	Miejsce pochodzenia	Mangan	Żelazo
1	Chleb żytni słonecznikowy	15	Piekarnia Lublin	23,6-25,3 24,5 \pm 0,8	21,2-25,3 23,1 \pm 2,1
2	Chleb ze słonecznikiem maślany	15	Piekarnia Lublin	8,3-8,4 8,4 \pm 0,1	15,2-20,3 17,7 \pm 3,6
3	Chleb sojowy	15	Piekarnia Lublin	9,2-12,0 10,6 \pm 1,5	15,3-25,4 20,2 \pm 5,3
4	Chleb żytni razowy	15	Piekarnia Lublin	20,0-26,7 24,1 \pm 3,2	18,1-23,4 20,0 \pm 2,3
5	Chleb żytni pełnoziarnisty	15	Piekarnia Lublin	21,7-25,9 23,4 \pm 2,2	20,6-25,9 23,6 \pm 2,7
6	Chleb żytnio-miodowy	15	Piekarnia Lublin	17,2-21,9 19,0 \pm 2,3	19,7-24,4 21,6 \pm 2,2
7	Chleb śliwkowy	15	Piekarnia Lublin	14,1-14,4 14,2 \pm 0,2	19,1-21,2 20,2 \pm 1,5
8	Chleb żytni firmowy	15	Piekarnia Lublin	21,2-21,4 21,3 \pm 0,1	19,1-20,0 19,5 \pm 0,7
9	Chleb żytni razowy soja + słonecznik	15	Piekarnie Nowa Dęba	13,6-18,7 15,5 \pm 2,3	15,0-26,2 21,6 \pm 5,8
10	Chleb zwykły	15	Piekarnie Nowa Dęba	7,5-12,5 9,6 \pm 2,5	8,7-17,5 12,0 \pm 3,8
11	Chleb żytni razowy	15	Piekarnie Nowa Dęba	13,7-16,9 14,9 \pm 1,4	14,4-23,1 18,0 \pm 4,3
	Chleby żytnie			7,5-26,7 16,9 \pm 5,9	8,7-26,2 19,8 \pm 3,2

WNIOSKI

1. Ziarna pszenicy niskoglutenujowej zawierają więcej manganu i żelaza niż ziarna pszenicy wysokoglutenujowej.
2. Wyższe zawartości żelaza i manganu stwierdza się w produktach żytnich.
3. Zawartość żelaza i manganu w mąkach wzrasta wraz z wyciągiem.

A. Kot, S. Zaręba

CEREAL PRODUCTS AS A SOURCE OF IRON AND MANGANESE

Summary

Iron and manganese concentrations in wheat, wheat flours, rye flours, rye breads and wheat breads taken in Lublin province was determined. The study was performed in 1999-2003. Analyses were performed using flame AAS, after dry ashing of samples in quartz crucible pats at 450°C. Contents of the iron and manganese in the tested samples of wheat, wheat flours, rye flours, wheat breads and rye breads were respectively for Mn: 24,6-27,1 mg/kg, 2,0-46,9 mg/kg, 10,9-63,1 mg/kg, 6,2-20,0 mg/kg, 7,5-26,7mg/kg and for Fe: 24,2-36,0 mg/kg, 8,9-34,7 mg/kg, 10,2-97,5 mg/kg, 6,2-29,1 mg/kg, 8,7-26,2mg/kg.

PIŚMIENNICTWO

1. *Balint A., Kovacs G., Erdei L., Sutka J.*: Comparison of the Cu, Zn, Fe, Ca, and Mg contents of the grains of wild ancient and cultivated wheat species. *Cereal Research Communications*, 2001, 29, 375-382.
2. *Barylko-Pikielna N. Kierebiński Cz., Tyszkiewicz S.*: Ocena poziomu skażenia żywności jako skutku skażenia środowiska. *Ekspertyza*, Warszawa, 1985.
3. *Brüggeman J., Kumpulainen J. T.*: Spurenelementgehalte in deutschen Grundnahrungsmitteln aus Brotgetreide, Getreide Mehl und Brot. 1995, 49, 171-177.
4. *Friedrich M.*: Składniki mineralne w żywieniu ludzi i zwierząt, Wydawnictwo AR, Szczecin, 2002.
5. *Jorhem L., Sundström B. and Engman J.*: Cadmium and other Metals in Swedish Wheat and Rye Flours: Longitudinal Study 1983-1997. *J. of AOAC International* 2001, 84,6, 1984-1992.
6. *Jorhem L.*: Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron in foods by atomic absorption spectrometry after microwave digestion: NMKL Collaborative Study. *J. AOAC International*, 2000, 83, 1189-1203.
7. *Jorhem L., Sundström B.*: Level of Lead, Cadmium, Zinc, Copper, Nickel, Chromium, Manganese and Cobalt in Foods on the Swedish Market 1983-1990. *Journal of Food Composition and Analysis* 1993, 6, 223-241.
8. *Jurga R.*: Przetwórstwo zbóż. PWN Warszawa 1994.
9. *Nogowska M., Jelińska A. Muszalska J., Stanisław B.*: Funkcje biologiczne makro i mikroelementów, witaminy i mikroelementy. Wydawnictwo Kontekst, Poznań 2000.
10. *Official Methods of Analysis of AOAC International* 16th Edition Arlington 1995.
11. *Roth A. J., Gorrick M. D.*: Iron interactions and other biological reactions mediating the physiological and toxic actions of manganese. *Biochem. Pharmacol.* 2003, 66, 1-13.
12. *Skibniewska K., Fornal L., Sobieszynski M.*: Uwalnianie wybranych składników mineralnych z chlebów wypieczonych z mąki o różnym wyciągu. Materiały V Krajowego Kongresu Ekologicznego Ekomed „Degradacja środowiska przyrodniczego a zdrowie człowieka” Tarnów, 19-21. IX. 1998, 93-96.
13. *Sobiech E., Smoczyńska K., Markiewicz K.*: Badanie zawartości niezbędnych składników mineralnych i metali szkodliwych w ziarnie, mące i otrębach pszenicy różnych odmian. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2003, 36, 23-28.
14. *Stempin M., Kwapuliński J., Brodzak B., Trzcionka J., Ahmert B.*: Ocena kontaminacji metalami na terenach miedzionośnych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2002, 35, 275-282.
15. *Stryer L.*: *Biochemia*. PWN, Warszawa, 1999.
16. *Varo P., Nuurtamo M., Saari E., Koivistoinen P.*: Mineral Element Composition of Finnish Foods. IV Fours and Bakery Products. *Acta Agric. Scand.* 1980, Supl 22, 28-45.

Otrzymano: 2004.10.18