

KATARZYNA OGNIK, ELŻBIETA RUSINEK, IWONA SEMBRATOWICZ, JERZY TRUCHLIŃSKI,  
MAŁGORZATA ADAMCZYK

## ZAWARTOŚĆ MIEDZI, CYNKU, ŻELAZA I MANGANU W WYBRANYCH SERACH

### CONTENTS OF COPPER, ZINC, IRON AND MANGANESE IN SELECTED CHEESES

Katedra Biochemii i Toksykologii  
Akademia Rolnicza w Lublinie  
20-950 Lublin, ul Akademicka 13  
Kierownik: prof. dr hab. *J. Truchliński*

*Metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) oznaczono zawartość miedzi, cynku, żelaza i manganu w wybranych serach topionych i serach podpuszczkowych dojrzewających półtwardych i miękkich, wyprodukowanych latem w 2005 roku przez różne Spółdzielnie Mleczarskie rozmieszczone na terenie całej Polski. Średnie zawartości badanych pierwiastków śladowych w serach nie stanowiły zagrożenia dla zdrowia człowieka.*

**Słowa kluczowe:** miedź, cynk, żelazo, mangan, sery

**Key words:** copper, zinc, iron, manganese, cheeses

#### WSTĘP

Dla organizmu człowieka niezbędnych jest około 15 składników mineralnych, będących ważnymi elementami struktur fizjologicznych i biorących udział w różnych przemianach biochemicznych. Składniki mineralne powinny być dostarczone wraz z pożywieniem w odpowiednich ilościach i proporcjach. Zarówno ich nadmiar jak i niedobór w diecie może spowodować zaburzenia procesów metabolicznych.

Jakość serów topionych i dojrzewających w większym stopniu niż jakość innych produktów mleczarskich, zależy od jakości mikrobiologicznego mleka, czasu jego magazynowania i wstępnej obróbki, a także higieny produkcji. Ważne jest również, aby jakość serów nie budziła zastrzeżeń, gdyż są pełnowartościowym produktem mleczarskim zarówno dla dorosłych jak i dla dzieci [1 - 4, 7].

Celowe zatem było oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków śladowych (miedź, cynk, żelazo i mangan) w serach topionych i podpuszczkowych dojrzewających półtwardych i miękkich.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki serów topionych, podpuszczkowych dojrzewających półtwardych i podpuszczkowych dojrzewających miękkich, wyprodukowanych przez kilka Spółdzielni Mleczarskich rozmieszczonych na terenie Polski, w województwach:

- lubelskie: SM w Białej Podlaskiej ( ser Salami ), SM w Rykach (ser Rycki Edam)
- mazowieckie: Bel Polska, Chorzele (ser Bel), SM Rolmlecz w Radomiu (ser Gouda), ZM w Baranowie (ser Valbon)
- opolskie: Z. P. U. Jal w Kępnie k/Opola (ser Jal)
- podlaskie: TMT w Łomży (ser Tesco), SM Mlekovita - Wysokie Mazowieckie (ser Mlekovita), Polser - Siemiatycze (ser Mozzarella), SM Mlekoop w Grajewie (ser Edam), Agrohurt Dojrzewalnia serów- Mońki (ser Zamojski), Polser - Siemiatycze (ser Camembert)
- śląskie: Sertop - Tychy (ser Sertop ), Temar w Katowicach (ser Mabelle)
- wielkopolskie: Hochland - Kaźmierz (ser Hochland), SM Lazur - Nowe Skalmierzyce (ser Lazur), Mleczarnia Turek - Turek (ser Turek), Napoleon - Sieraków (ser Napoleon).

Produkty do badań zakupiono latem 2005 r. w sklepach handlu detalicznego. Z każdej próbki odważono po 3g do oznaczania zawartości badanych pierwiastków. Surowiec spalono w piecu w temp. 450°C – 600°C, a następnie roztrawiano w 6N kwasie solnym. Zastosowano technikę mineralizacji na sucho.

W otrzymanym mineralizacie oznaczono zawartość badanych pierwiastków śladowych techniką płomieniową, metodą ASA, przy użyciu spektrometru UNICAM 939. Miedź oznaczano przy  $\lambda = 324,8$  nm, cynk przy  $\lambda = 213,9$  nm, żelazo przy  $\lambda = 248,3$  nm, mangan przy  $\lambda = 279,5$  nm. Zakres analityczny dla Cu, Zn, Fe, Mn był zawarty odpowiednio w przedziale (0-1mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>), (0-2 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>), (0-10 mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>), (0-1mg<sup>l</sup><sup>-1</sup>). Przedstawione wyniki stanowią średnią arytmetyczną uzyskaną z ośmiu pomiarów (cztery próbki x 2 powtórzenia).

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programu Statistica, wersja 5. Istotność różnic między średnimi wyznaczono testem analizy wariancji jednoczynnikowej ANOVA, przyjmując poziom istotności 0,05.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Dopuszczalny poziom badanych pierwiastków śladowych (miedzi, cynku, żelaza i manganu), w serach podpuszczkowych dojrzewających i serach topionych nie został określony w aktualnie obowiązującym Rozporządzeniu Komisji (WE) z 2006 roku [5].

Zawartości miedzi i cynku w badanych serach przedstawiono w tabeli I.

W zawartości miedzi w badanych grupach serów nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic, ale nieco większą średnią zawartością miedzi charakteryzowały się sery topione i podpuszczkowe dojrzewające półtwarde w porównaniu z serami pleśniowymi (Tab. I). Najwyższą zawartość miedzi w grupie serów topionych odnotowano w serze Mlekovita (2,29 mg kg<sup>-1</sup> s. m.), znacznie niższą (średnio o 62,9%, 63,3% i 66,8%) stwierdzono natomiast w serach Bel, Hochland i Jal. Średnia zawartość miedzi w serach podpuszczkowych dojrzewających półtwardych kształtowała się w granicach od 0,40 mg kg<sup>-1</sup> s. m., (w serze Edam) do 1,3 mg kg<sup>-1</sup> s. m., (w serze Rycki Edam). W serach „pleśniowych” Valbon i Camembert zawartość miedzi była na zbliżonym poziomie - 1,025±0,03 mg kg<sup>-1</sup> s. m., natomiast ilość tego pierwiastka w serze Lazur, Turek, Napoleon była odpowiednio niższa o około 23,5%, 33,3% i 40,2%. Najniższy poziom miedzi odnotowano w serze Mabelle (0,18 mg kg<sup>-1</sup> s. m.), (Tab. I).

Tabela I. Zawartość miedzi i cynku w badanych serach (mg kg<sup>-1</sup> s. m.) ( $\bar{X}\pm SD$ )  
 Contents of copper and zinc in tested cheese (mg kg<sup>-1</sup> dry mass) ( $\bar{X}\pm SD$ )

Nazwa grupy	Nazwa sera	Miedź	Cynk
Sery topione	Mlekovita	1,39-3,57 $\bar{X}2,29\pm 0,91$	0,58-1,48 $\bar{X}1,14\pm 0,39$
	Tesco	0,66-2,44 $\bar{X}1,43\pm 0,91$	4,66-7,95 $\bar{X}5,92\pm 1,49$
	Sertop	0,66-1,98 $\bar{X}1,32\pm 0,64$	4,65-8,39 $\bar{X}6,60\pm 1,78$
	Jal	0,61-0,89 $\bar{X}0,76\pm 0,11$	5,96-9,04 $\bar{X}7,67\pm 1,33$
	Hochland	0,46-1,27 $\bar{X}0,84\pm 0,37$	1,98-3,62 $\bar{X}2,69\pm 0,71$
	Bel	0,59-1,05 $\bar{X}0,85\pm 0,21$	0,22-0,41 $\bar{X}0,33\pm 0,08$
Średnio		1,25±0,58	4,06 <sup>a</sup> ±3,07
Sery podpuszczkowe dojrzewające półtwarde („zółte”)	Gouda	0,65-0,76 $\bar{X}0,65\pm 0,09$	0,42-0,73 $\bar{X}0,57\pm 0,13$
	Mozarella	1,09-1,55 $\bar{X}1,30\pm 0,19$	0,62-0,81 $\bar{X}0,71\pm 0,09$
	Salami	0,75-1,65 $\bar{X}1,06\pm 0,42$	1,07-1,93 $\bar{X}1,46\pm 0,36$
	Rycki edam	1,12-1,56 $\bar{X}1,37\pm 0,18$	0,32-0,59 $\bar{X}0,48\pm 0,12$
	Edam	0,23-0,55 $\bar{X}0,40\pm 0,13$	0,21-0,55 $\bar{X}0,39\pm 0,15$
	Zamojski	0,56-1,31 $\bar{X}0,79\pm 0,35$	0,45-0,58 $\bar{X}0,51\pm 0,07$
Średnio		0,93±0,38	0,69 <sup>b</sup> ±0,39
Sery podpuszczkowe dojrzewające miękkie („pleśniowe”)	Lazur	0,45-0,97 $\bar{X}0,78\pm 0,24$	0,12-0,33 $\bar{X}0,22\pm 0,11$
	Mabelle	0,12-0,25 $\bar{X}0,18\pm 0,05$	0,04-0,06 $\bar{X}0,04\pm 0,009$
	Turek	0,14-1,02 $\bar{X}0,68\pm 0,42$	0,08-0,27 $\bar{X}0,18\pm 0,09$
	Valbon	0,45-1,78 $\bar{X}1,00\pm 0,62$	0,38-0,69 $\bar{X}0,47\pm 0,14$
	Napoleon	0,22-0,93 $\bar{X}0,61\pm 0,33$	0,25-0,48 $\bar{X}0,36\pm 0,09$
	Camembert	0,56-1,38 $\bar{X}1,05\pm 0,34$	1,52-2,52 $\bar{X}1,90\pm 0,46$
Średnio		0,72±0,32	0,53 <sup>b</sup> ±0,68

a, b - wartości oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie,  $p\leq 0,05$

a, b - values marked with different letters differ significantly at  $p\leq 0.05$

Wyniki określające średnią zawartość cynku w badanych serach wskazują na dosyć zbliżoną jego zawartość w serach podpuszczkowych półtwardych i miękkich (0,53-0,69 mg kg<sup>-1</sup> s. m.). Natomiast poziom tego metalu w serach topionych (4,06 mg kg<sup>-1</sup> s. m) był istotnie ( $p \leq 0,05$ ) wyższy, jednak zróżnicowanie wyników w poszczególnych próbkach serów topionych było bardzo duże (Tab. I). Dla przykładu zawartość cynku stwierdzono w serze Jal (7,67 mg kg<sup>-1</sup> s. m.) i serze Sertop (6,60 mg kg<sup>-1</sup> s. m.) była aż około 20-krotnie większa niż w serze Bel (0,33 mg kg<sup>-1</sup> s. m.). Średnia zawartość cynku w serach podpuszczkowych dojrzewających półtwardych mieściła się w stosunkowo wąskich granicach od 0,39 mg kg<sup>-1</sup> s. m. (w serze Edam) do 0,71 mg kg<sup>-1</sup> s. m. (w serze Mozzarella). Wyższą zawartość tego metalu stwierdzono jedynie w próbach sera Salami (Tab. I). Znaczne zróżnicowanie zawartości cynku stwierdzono w serach „pleśniowych”. Szczególne duże różnice zaznaczyły się pomiędzy próbkami sera Camembert, który cechował się najwyższą zawartością tego metalu a serem Mabelle, w którym zawartość cynku była aż około 48-razy mniejsza.

Zawartość żelaza i manganu w badanych serach przedstawiono w tabeli II.

Stwierdzono, że średnia zawartość żelaza w serach topionych (4,89 mg kg<sup>-1</sup> s. m.), była istotnie ( $p \leq 0,05$ ) wyższa w porównaniu do serów podpuszczkowych dojrzewających półtwardych i „pleśniowych”. Spośród serów topionych najwyższą zawartość żelaza stwierdzono w serze Sertop (9,51 mg kg<sup>-1</sup> s. m.), najmniejszą zaś w serze Hochland (2,62 mg kg<sup>-1</sup> s. m.) i Bel (2,54 mg kg<sup>-1</sup> s. m.) (Tab. II). W grupie serów podpuszczkowych dojrzewających największą zawartość żelaza stwierdzono w serze Mozzarella - 4,99 mg kg<sup>-1</sup> s. m. (ser półtwardy) oraz Valbon - 4,24 mg kg<sup>-1</sup> s. m. (ser miękki). Znacznie niższy poziom tego pierwiastka odnotowano w serze dojrzewającym półtwardym Edam (1,30 mg kg<sup>-1</sup> s. m.) oraz w serze dojrzewającym miękkim Mabelle (0,69 mg kg<sup>-1</sup> s. m.), w którym zawartość żelaza była najniższa.

W przypadku manganu najszą zawartością tego pierwiastka charakteryzowały się sery „pleśniowe” (0,42 mg kg<sup>-1</sup> s. m.). Istotnie większą koncentrację odnotowano zaś w serach podpuszczkowych dojrzewających półtwardych (1,02 mg kg<sup>-1</sup> s. m.) oraz topionych (0,82 mg kg<sup>-1</sup> s. m.), (Tab. II). Najmniejsze zróżnicowanie wyników dotyczących zawartości żelaza w poszczególnych próbach stwierdzono w grupie serów topionych, w których wahała się ona w wąskich granicach (0,75-0,90 mg kg<sup>-1</sup> s. m.). Dość duże różnice pomiędzy badanymi próbkami zaznaczyły się również wśród serów podpuszczkowych dojrzewających półtwardych. Stwierdzono, że zawartość manganu w serze Rycki Edam (2,11 mg kg<sup>-1</sup> s. m) była 6-krotnie wyższa niż w serze Edam (0,35 mg kg<sup>-1</sup> s. m). Spośród wszystkich badanych próbek serów najmniejszą zawartość tego metalu odnotowano w serze „pleśniowym” Mabelle (0,26 mg kg<sup>-1</sup> s. m).

W dostępnym piśmiennictwie jest niewiele danych na temat zawartości analizowanych metali w serach dojrzewających półtwardych i miękkich. Uzyskane w prezentowanej pracy wyniki zawartości cynku i żelaza w serach dojrzewających były odpowiednio około 24-krotnie i 7-krotnie niższe, a manganu około 4-krotnie wyższe w porównaniu do badań *Popko i Popko* [4]. Przyczyną zwiększonej zawartości manganu w badanych produktach mlecznych wydaje się być zarówno proces technologiczny produkcji serów, jak i stosowana aparatura [4]. Zbliżone zawartości, do tych jakie uzyskano w badaniach własnych odnotowali *Szkoda i Żmudzki* [6] w serach twardych dla żelaza (4,34 mg kg<sup>-1</sup> s. m) i cynku (0,37 mg kg<sup>-1</sup> s. m). Jednak stwierdzali oni wielokrotnie wyższe zawartości miedzi (38,78 mg kg<sup>-1</sup> s. m) w badanych produktach.

Tabela II. Zawartość żelaza i manganu w badanych serach (mg kg<sup>-1</sup> s. m.) ( $\bar{x}\pm SD$ )  
 Contents of iron and manganese in tested cheese (mg kg<sup>-1</sup> dry mass) ( $\bar{x}\pm SD$ )

Nazwa grupy	Nazwa sera	Żelazo	Mangan
Sery topione	Mlekovita	3,45-4,52 $\bar{x}3,99\pm 0,44$	0,56-1,06 $\bar{x}0,90\pm 0,23$
	Tesco	3,28-6,36 $\bar{x}4,72\pm 1,38$	0,58-1,05 $\bar{x}0,77\pm 0,19$
	Sertop	7,36-12,8 $\bar{x}9,51\pm 2,32$	0,61-1,22 $\bar{x}0,90\pm 0,24$
	Jal	5,61-6,45 $\bar{x}5,98\pm 0,35$	0,56-0,92 $\bar{x}0,76\pm 0,15$
	Hochland	2,03-3,12 $\bar{x}2,62\pm 0,54$	0,45-1,39 $0,82\pm 0,40$
	Bel	2,14-3,05 $\bar{x}2,54\pm 0,41$	0,52-1,27 $\bar{x}0,75\pm 0,35$
Średnio		4,89 <sup>a</sup> $\pm 2,61$	0,82 <sup>a</sup> $\pm 0,07$
Sery podpuszczkowe dojrzewające półtwarde (żółte <sup>o</sup> )	Gouda	0,95-2,89 $\bar{x}1,93\pm 0,89$	0,56-1,04 $\bar{x}0,80\pm 0,20$
	Mozarella	4,56-5,41 $\bar{x}4,99\pm 0,36$	0,69-1,36 $\bar{x}1,11\pm 0,29$
	Salami	1,65-4,18 $\bar{x}3,19\pm 1,09$	0,56-1,68 $\bar{x}1,05\pm 0,46$
	Rycki edam	2,74-3,65 $\bar{x}3,40\pm 0,44$	0,96-3,88 $\bar{x}2,11\pm 1,32$
	Edam	0,75-2,03 $\bar{x}1,30\pm 0,60$	0,29-0,41 $\bar{x}0,35\pm 0,05$
	Zamojski	1,62-3,56 $\bar{x}2,66\pm 0,81$	0,45-1,07 $\bar{x}0,67\pm 0,27$
Średnio		2,91 <sup>b</sup> $\pm 1,28$	1,02 <sup>a</sup> $\pm 0,60$
Sery podpuszczkowe dojrzewające miękkie („pleśniowe <sup>o</sup> )	Lazur	1,45-2,36 $\bar{x}1,96\pm 0,40$	0,12-0,44 $\bar{x}0,28\pm 0,14$
	Mabelle	0,45-1,11 $\bar{x}0,69\pm 0,29$	0,18-0,36 $\bar{x}0,26\pm 0,07$
	Turek	2,27-3,18 $\bar{x}2,66\pm 0,38$	0,25-0,50 $\bar{x}0,41\pm 0,11$
	Valbon	3,36-5,56 $\bar{x}4,24\pm 0,96$	0,45-0,65 $\bar{x}0,56\pm 0,09$
	Napoleon	1,47-3,25 $\bar{x}2,35\pm 0,76$	0,25-0,56 $\bar{x}0,42\pm 0,13$
	Camembert	3,53-4,89 $\bar{x}3,93\pm 0,64$	0,36-0,77 $\bar{x}0,56\pm 0,18$
Średnio		2,64 <sup>b</sup> $\pm 1,31$	0,42 <sup>b</sup> $\pm 0,13$

a, b - wartości oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie,  $p\leq 0,05$

a, b - values marked with different letters differ significantly at  $p\leq 0.05$

## WNIOSKI

1. Średnia zawartość żelaza i cynku była istotnie wyższa w serach topionych, w porównaniu do serów podpuszczkowych półtwardych i miękkich, natomiast manganu w serach podpuszczkowych dojrzewających półtwardych w porównaniu do pozostałych.
2. Przeprowadzona ocena zawartości miedzi, cynku, żelaza i manganu w serach pozwala na stwierdzenie, że badane produkty zawierają niskie, nie budzące zastrzeżeń zdrowotnych, stężenia oznaczanych metali.

K. Ognik, E. Rusinek, I. Sembratowicz, J. Truchliński, M. Adamczyk

ZAWARTOŚĆ MIEDZI, CYNKU, ŻELAZA I MANGANU  
W WYBRANYCH SERACH

Streszczenie

Metodą ASA oznaczono zawartość wybranych pierwiastków śladowych (miedzi, cynku, żelaza i manganu) w serach topionych, podpuszczkowych dojrzewających półtwardych i miękkich zakupionych latem 2005r. w sklepach handlu detalicznego. Produkty te były wyprodukowane przez kilka Spółdzielni Mleczarskich, rozmieszczonych na terenie Polski, w województwach: lubelskim, mazowieckim, opolskim, podlaskim, śląskim i wielkopolskim. Poziom cynku i żelaza w serach topionych był istotnie ( $p \leq 0,05$ ) wyższy, w stosunku do serów podpuszczkowych dojrzewających miękkich i półtwardych. Najwyższe zawartości cynku i żelaza stwierdzono w próbkach serów Sertop i Jal, natomiast najniższe w serze Mabelle. W przypadku manganu największą zawartość stwierdzono w serze Rycki Edam, natomiast najniższą w serze Mabelle. Jednak zawartości miedzi, cynku, żelaza i manganu w próbkach wszystkich analizowanych grupach serów można uznać za niskie, nie stanowiące zagrożenia dla konsumenta.

K. Ognik, E. Rusinek, I. Sembratowicz, J. Truchliński, M. Adamczyk

CONTENTS OF COPPER, ZINC, IRON AND MANGANESE  
IN SELECTED CHEESES

Summary

Contents of trace elements (copper, zinc, iron, and manganese) were determined in melted cheeses, mold-ripening semi-hard and soft types purchased in 2005 at local shops. The AAS technique was used. Material for study was produced by different Dairy Centers all over Poland in Lublin, Mazowsze, Opole, Podlasie, Silesia, and Wielkopolska regions. Zinc and iron levels in melted cheeses were significantly higher ( $p \leq 0.05$ ) as compared to mold-ripening soft and semi-hard cheeses. The highest zinc and iron concentrations were found in the samples of Sertop and Jal cheese. The lowest contents were found in Mabelle cheese. Rycki Edam cheese was characterized by highest level of manganese, and Mabelle – by the lowest. However, copper, iron, and manganese contents in all cheese samples could be considered as low and not hazardous for consumer's.

## PIŚMIENICTWO

1. *Cichosz G.*: Biotechnologiczne uwarunkowania procesu dojrzewania sera. *Przeł. Mlecz.* 1999, 4, 101-104.
2. *Czech A., Rusinek E., Bartoszek D.*: Zawartość pierwiastków śladowych w wybranych warzywach z rejonu Lubelszczyzny. *Roczn. PZH* 2006, 57, 57-64.
3. *Pietrzak M., Szajner P.*: Przetwórstwo mleka w Polsce. *Przem. Spoż.*, 2006, 3, 13-16.
4. *Popko R., Popko H.*: Badania zawartości metali w mleku i przetworach mlecznych. *Przeł. Mlecz.*, 1994, 11, 272-275.
5. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006r ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. Urz. UE* L 364/5 z dnia 20.12.2006
6. *Szkoda J., Żmudzki J.*: Zawartość pierwiastków toksycznych w mleku krowim i serach. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 4, 375-380.
7. *Wojciechowska - Mazurek M., Kamińska M., Zawadzka T.*: Metody atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej oznaczania zawartości ołowiu, kadmu, miedzi i cynku w mleku i przetworach mlecznych. *Roczn. PZH* 1985, 36, 202-206.

Otrzymano: 2007.01.25

