

OCENA ZAWARTOŚCI SKŁADNIKÓW ANTYODŻYWCZYCH W PIWIE NA PRZYKŁADZIE KWASU SZCZAWIOWEGO

THE EVALUATION OF ANTI-NUTRITIVE COMPONENTS IN BEER ON THE EXAMPLE OF OXALIC ACID

Agnieszka Salamon, Elżbieta Baca, Krzysztof Baranowski, Dorota Michałowska

Zakład Technologii Piwa, Słodu i Żywności Prozdrowotnej
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Warszawa

Słowa kluczowe: *piwo, kwas szczawiowy, szczawiany, substancje antyodżywcze*

Key words: *beer, oxalic acid, oxalate, anti-nutritive substances*

STRESZCZENIE

Wprowadzenie. Produkty spożywcze zawierają w swoim składzie substancje antyodżywcze, które ograniczają lub uniemożliwiają wykorzystanie składników odżywczych. Kwas szczawiowy, obok fitynianów i błonnika pokarmowego, występuje naturalnie w żywności pochodzenia roślinnego, do której należy piwo. Negatywne działanie kwasu szczawiowego polega na obniżaniu biodostępności wapnia i magnezu, i zaburzeniu metabolizmu wchłaniania przez organizm ww. pierwiastków z pożywienia. Nadmiar kwasu szczawiowego i jego soli w diecie przyczynia się do powstawania niektórych chorób, takich jak kamica szczawianowa, osteoporoza, zapalenie stawów. Z uwagi na moczopędne działanie piwa, spożywanie jego w umiarkowanych ilościach jest zalecane jako środek profilaktyczno-wspomagający schorzenia układu moczowego.

Cel badań. Celem badań było określenie i porównanie zawartości kwasu szczawiowego w wybranych piwach dostępnych na polskim rynku.

Materiał i metoda. Do badań użyto 57 próbek piwa, które podzielono na trzy grupy w zależności od stężenia alkoholu deklarowanego przez producentów (1 grupa – poniżej 5,5% obj., 2 grupa - od 5,5 do 6,5 % obj., 3 grupa – powyżej 6,5 % obj.). Próbkę piwa po zakwaszeniu do pH 2,0 kwasem solnym o stężeniu 1 mol/l w celu rozkładu nierozpuszczalnych szczawianów wapnia inkubowano w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut, a następnie filtrowano. Zawartość kwasu szczawiowego oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją konduktometryczną.

Wyniki. Stężenie kwasu szczawiowego w zbadanych próbkach piwa wahało się w zakresie 1,8-30,3 mg/l. Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy stężeniem kwasu szczawiowego w trzech grupach piwa o różnej zawartości alkoholu. Na podstawie średnich zawartości kwasu szczawiowego w poszczególnych grupach badanego piwa daje się zaobserwować dodatni trend wzrostu stężenia kwasu szczawiowego w piwie wraz z rosnącą zawartością alkoholu.

Wnioski. Bardzo niskie zawartości kwasu szczawiowego pozwalają zakwalifikować piwo do produktów spożywczych o niskiej zawartości kwasu szczawiowego i bezpiecznych dla zdrowia konsumenta.

ABSTRACT

Background. Food in its composition contains anti-nutritional substances that reduces or prevents the use of valuable nutrients. The oxalic acid, as phytate and dietary fiber, occurs naturally in foods of plant origin, to which the beer is classified. The negative effect of oxalic acid is reducing the bioavailability of calcium and magnesium, and disorder of metabolism of the body's absorption of these elements from the diet. The excess of oxalic acid and its salt in the diet contributes to the formation of certain diseases, such as oxalate urolithiasis, osteoporosis, arthritis, etc. Due to the diuretic effect of beer, drinking moderate amounts of it is recommended as a preventive and support urinary tract disorders.

Objective. The aim of this study was to determine and comparison the oxalic acid content in selected beers available on the Polish market.

Material and method. Fifty seven samples of beer were used for this study. These samples were divided into three groups depending on the alcohol concentration declared by the producers (1st group – below 5.5% vol., 2nd group - from 5.5 to 6.5% vol., 3rd group – above 6.5% vol.). The beer samples were incubated in the ultrasonic bath for 15 minutes following pH adjustments up to pH = 2 with the 1 mol/L hydrochloric acid to transform calcium oxalates into soluble form, then filtered. The oxalic acid concentration was measured by high performance liquid chromatography (HPLC) with conductivity detection.

Adres do korespondencji: Agnieszka Salamon, Zakład Technologii Piwa, Słodu i Żywności Prozdrowotnej,
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, 02-532 Warszawa, ul. Rakowiecka 36,
tel. 22 606 36 23, fax 22 849 04 26, e-mail: salamon@ibprs.pl

Results. The concentration of oxalic acid in tested samples of beer ranged from 1.8 to 30.3 mg/L. No considerable differences between the concentration of oxalic acid in the three tested group of beer with the various content of the alcohol were found. Basing on the average concentrations of the oxalic acid in the different groups of the tested beers the positive trend in oxalic acid concentration related to the increase of alcohol could be observed.

Conclusions. The very low concentration of oxalic acid allows to classify beer as food product safe for the human health in terms of low oxalates content.

WSTĘP

Produkty spożywcze, obok cennych składników odżywczych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu, zawierają liczne związki naturalne, które mogą wywierać negatywny wpływ na organizm. Występujące w żywności substancje antyodżywcze ograniczają lub uniemożliwiają wykorzystanie cennych składników odżywczych. Kwas szczawiowy, obok kwasu fitynowego, tanin i błonnika pokarmowego, w sposób naturalny znajduje się w produktach spożywczych pochodzenia roślinnego, i ze względu na zdolność do tworzenia kompleksów z makroelementami, uznawany jest za czynnik antyodżywczy [5, 13, 19]. Negatywne właściwości kwasu szczawiowego związane są z obniżaniem biodostępności związków mineralnych, głównie wapnia i magnezu, oraz zaburzeniami metabolizmu wchłaniania przez organizm tych pierwiastków dostarczanych z pożywieniem. Nadmiar kwasu szczawiowego i jego soli w diecie może prowadzić do powstawania kamicy szczawianowej układu moczowego, odwapnienia kości, zapalenia stawów, a nawet zaburzeń kurczliwości mięśni i pracy serca. W związku z tym, kwas szczawiowy może stanowić pewnego rodzaju zagrożenie dla zdrowia człowieka [4, 19].

Do produkcji piwa stosowane są surowce roślinne, dlatego w swoim składzie piwo zawiera kwas szczawiowy jako ich metabolit. W świecie roślinnym występuje on głównie w postaci rozpuszczalnych soli potasu i sodu oraz w formie wolnej, a tylko 10-20 % występuje w formie nierozpuszczalnego szczawianu wapnia. Sole nierozpuszczalne są metabolicznie nieaktywne, czynne biochemicznie są tylko połączenia rozpuszczalne [6, 19]. W diecie człowieka szczawiany rozpuszczalne podawane nawet w małych ilościach, wpływają ujemnie na bilans wapnia w ustroju [6]. Antyodżywcze działanie kwasu szczawiowego uwarunkowane jest nie tylko bezwzględną obecnością jonów szczawianowych w pożywieniu, ale także stosunkiem tego kwasu do pierwiastków, z którymi tworzy nierozpuszczalne sole [5, 17, 19].

Dostępne źródła piśmiennictwa [17] podają, że dopuszczalne dzienne spożycie (ADI) szczawianów w diecie dorosłej osoby wynosi ok. 250 mg/dzień. W krajach Zachodniej Europy średnie spożycie szczawianów z dietą wynosi od 100 do 150 mg/dzień. Należy uwzględnić fakt, że ok. 50 % szczawianów wapnia

z pożywienia rozpuszcza się w żołądku, a wchłanianie jonów wapnia i kwasu szczawiowego do krwiobiegu i narządów wewnętrznych następuje w górnym odcinku jelita cienkiego. Pewna ilość tego kwasu przechodzi do tkanki mięśniowej i kości, a reszta ulega częściowemu utlenieniu lub wydaleniu z moczem [19]. Nadmierne wydalanie szczawianów z moczem, powyżej 60 mg na dobę, przyczynia się do krystalizacji szczawianu wapnia w drogach moczowych, dlatego jedną z najpopularniejszych odmian kamicy nerkowej jest kamica wapniowo-szczawianowa, którą stwierdzano w 80 % przypadków osób dotkniętych tą chorobą [16].

Ze względu na moczopędne działanie piwa, wielu nefrologów i urologów zaleca jego picie w umiarkowanych ilościach przy niektórych schorzeniach nerek [20]. Należy jednak pamiętać, że tylko rozsądne spożywanie piwa jest bezpieczne dla zdrowia i tylko wówczas może być zalecane jako środek profilaktyczno-wspomagający schorzenia układu moczowego.

Celem podjętych badań była ocena porównawcza zawartości kwasu szczawiowego w wybranych piwach, jednym z najpopularniejszych napojów niskoalkoholowych. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane do pogłębienia stanu wiedzy i podniesienia świadomości konsumentów na temat poziomu występowania kwasu szczawiowego w dostępnych na rynku wyrobach przemysłu piwowarskiego.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiło 57 próbek piwa o różnej zawartości alkoholu, które zakupiono losowo w sklepach i hipermarketach sprzedaży detalicznej na terenie Warszawy w okresie od stycznia 2009 do lipca 2010 roku.

Oznaczenie kwasu szczawiowego w piwie wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją konduktometryczną bez tłumienia przewodnictwa według modyfikacji metody 3.10.2 opisanej w III tomie zbioru metod Środkowoeuropejskiego Analitycznego Komitetu Piwowarskiego (MEBAK). Do analizy zastosowano chromatograf cieczowy (Waters, USA) wyposażony w: zintegrowany moduł separacyjny Waters 2695 (odgazowywacz eluentu, pompa, automatyczny podajnik próbek i układ dozowania), piec kolumny sterowany za pomocą detektora refraktometrycznego Waters 2414 i detektor konduktometryczny Waters 432

oraz oprogramowanie Empower2. Do rozdziału stosowano kolumnę IC-Pak A HR (75 mm×4,6 mm×6 µm) z przedkolumną (Waters, USA). Przepływ fazy ruchomej w warunkach izokratycznych wyniósł 1,0 ml/min. Fazę ruchomą stanowił wodny roztwór mieszaniny borowo-glukonowej z dodatkiem modyfikatora – acetonitrylu (pH ok. 8,5). Rozdział chromatograficzny wykonano w temperaturze 35°C. Czas analizy wyniósł 16 min.

Przygotowanie próbek do analizy polegało na inkubacji próbki piwa zakwaszonej do pH 2,0 w łaźni ultradźwiękowej przez 15 minut, którą w dalszej kolejności filtrowano przez filtr strzykawkowy GHP o średnicy porów 0,45 µm (Waters, USA). Zastosowanie roztworu kwasu solnego o stężeniu 1 mol/l umożliwiło rozkład nierozpuszczalnych szczawianów wapnia w środowisku kwaśnym. Podobny sposób postępowania przy przygotowaniu próbki stosowali również inni autorzy [6, 12, 17, 19]. Każde oznaczenie wykonano w dwóch równoległych powtórzeniach dla każdej próbki piwa.

Do oznaczenia stężenia kwasu szczawiowego w analizowanych próbkach piwa stosowano metodę wzorca zewnętrznego. Podstawowy roztwór wzorcowy przygotowano z dwuwodnego kwasu szczawiowego (Fluka, Schwajcaria) w wodzie dejonizowanej. Aniony szczawianowe identyfikowano po czasie retencji w warunkach analizy. Liniowość wykresu wzorcowego uzyskano w zakresie 0,5-60 mg/l, powtarzalność metody wyniosła poniżej 10 %, a odzysk kształtował się na poziomie ok. 90 %.

Wyniki opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego Statistica 6.0 (StatSoft, USA). Wyniki przedstawiono jako średnią (\bar{X}) i odchylenie standardowe (SD) oraz współczynnik zmienności (RSD). W celu oceny istotności różnic pomiędzy dwiema grupami niezależnymi, przy założonym rozkładzie normalnym, stosowano analizę wariancji przy poziomie ufności 95 %.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość kwasu szczawiowego oznaczoną w 57 próbkach piwa o różnej zawartości alkoholu przedstawiono w tabelach 1-3.

Stężenie kwasu szczawiowego w analizowanych piwach wyniosło średnio 11,9 mg/l. Największą jego zawartość stwierdzono w próbce piwa jasnego mocnego o zawartości alkoholu 7,0 % obj. (Tab. 3), natomiast najmniejszą ilość oznaczono w piwie smakowym o deklarowanym na opakowaniu stężeniu alkoholu 4,5 % obj. (Tab. 1).

Zawartość kwasu szczawiowego w badanych 18 próbkach piwa z grupy piw jasnych o zawartości alkoholu poniżej 5,5 % obj. (Tab. 1) była bardzo zróżnicowana i wahała się od 1,8 do 19,4 mg/l. Najmniejsze stężenie jonów szczawianowych otrzymano w próbce piwa

Tabela 1. Porównanie stężenia kwasu szczawiowego w wybranych próbkach piwa jasnego o zawartości alkoholu poniżej 5,5 % obj.

Comparison of concentration of oxalic acid in selected samples of lager beer with an alcohol content below 5.5% vol.

L.p.	Opis próbek piwa	Średnia ± SD, mg/l	RSD, %
1	piwo bezalkoholowe alk. max. 0,5% obj.	8,4 ± 0,64	7,6
2	piwo aromatyzowane imbirowe alk. 4,2 % obj.	8,3 ± 0,10	1,2
3	piwo aromatyzowane malinowe alk. 4,5 % obj.	1,8 ± 0,08	4,4
4	piwo jasne alk. 4,8 % obj. I	5,7 ± 0,03	0,5
5	piwo jasne alk. 4,8 % obj. II	15,3 ± 1,60	10,5
6	piwo jasne alk. 4,8 % obj. III	9,5 ± 0,81	8,5
7	piwo jasne alk. 4,8 % obj. IV	5,7 ± 0,01	0,1
8	piwo jasne alk. 5,0 % obj. I	9,7 ± 0,23	2,4
9	piwo jasne alk. 5,0 % obj. II	5,0 ± 0,15	3,0
10	piwo jasne alk. 5,0 % obj. III	7,6 ± 0,28	3,7
11	piwo jasne alk. 5,0 % obj. IV	6,4 ± 0,20	3,1
12	piwo jasne alk. 5,0 % obj. V	4,7 ± 0,01	0,3
13	piwo jasne alk. 5,0 % obj. VI	2,6 ± 0,02	0,8
14	piwo jasne alk. 5,0 % obj. VII	2,5 ± 0,19	7,8
15	piwo jasne alk. 5,0 % obj. VIII	3,7 ± 0,21	5,6
16	piwo jasne alk. 5,0 % obj. IX	2,9 ± 0,16	5,4
17	piwo jasne pils alk. 5,0 % obj. I	19,4 ± 0,64	3,3
18	piwo jasne pils alk. 5,0 % obj. II	16,9 ± 0,38	2,3

aromatyzowanego z dodatkiem zaprawy malinowej. W przypadku typowych piw jasnych, najmniejszą ilość kwasu szczawiowego stwierdzono jednej z dziewięciu próbek piwa o zawartości alkoholu 5,0 % obj., która wyniosła 2,5 mg/l, zaś największe stężenia na poziomie 16,9-19,4 mg/l, oznaczono w dwóch próbkach piwa jasnego pils. Piwa te cechują się szlachetną goryczką chmielową, która nadaje piwu przyjemny smak i aromat. Generalnie, piwa typu pilzneńskiego są mocniej chmielone i przez to posiadają wyższy poziom goryczki w porównaniu do typowych piw jasnych, co nie zawsze odpowiada preferencjom konsumentów, poszukujących na rynku mniej gorzkiego napoju [10].

Z przeprowadzonych badań 19 próbek piwa jasnego pełnego o stężeniu alkoholu od 5,5 do 6,5 % obj. (Tab. 2) wynika, że najwięcej kwasu szczawiowego stwierdzono w próbce piwa o zawartości alkoholu 5,6 % obj. i w piwie niepasteryzowanym o zawartości 6,2 % obj. alkoholu, czyli odpowiednio 17,7 i 17,2 mg/l. W próbce piwa ciemnego o stężeniu alkoholu 6,5 % obj. deklarowanym przez producenta stwierdzono najmniejszą zawartość kwasu szczawiowego - 2,7 mg/l.

W przypadku 20 analizowanych próbek piwa mocnego o zawartości alkoholu powyżej 6,5 % obj. (Tab. 3), średnia zawartość kwasu szczawiowego była największa w porównaniu do dwóch pozostałych grup piwa i wyniosła 17,4 mg/l. Najmniejsze stężenie (3,7

Tabela 2. Porównanie stężenia kwasu szczawowego w wybranych próbkach piwa pełnego o zawartości alkoholu od 5,5 % do 6,5 % obj.

Comparison of concentration of oxalic acid in selected samples of lager beer with an alcohol content ranging from 5.5% to 6.5% vol.

L.p.	Opis próbek piwa	Średnia ± SD, mg/l	RSD, %
1	piwo jasne alk. 5,5 % obj. I	6,9 ± 0,15	2,1
2	piwo jasne alk. 5,5 % obj. II	6,5 ± 0,04	0,5
3	piwo jasne pełne alk. 5,6 % obj. I	6,7 ± 0,08	1,2
4	piwo jasne pełne alk. 5,6 % obj. II	13,7 ± 0,06	0,5
5	piwo jasne pełne alk. 5,6 % obj. III	17,7 ± 0,47	2,6
6	piwo jasne pełne alk. 5,6 % obj. IV	17,1 ± 0,28	1,7
7	piwo jasne pełne alk. 5,7 % obj. I	6,7 ± 0,11	1,6
8	piwo jasne pełne alk. 5,7 % obj. II	13,9 ± 0,85	6,1
9	piwo jasne pełne alk. 5,7 % obj. III	10,9 ± 0,12	1,1
10	piwo jasne pełne alk. 5,7 % obj. IV	9,2 ± 0,38	4,2
11	piwo jasne pełne alk. 5,7 % obj. V	5,7 ± 0,17	3,0
12	piwo jasne pełne alk. 5,7 % obj. VI	4,9 ± 0,21	4,3
13	piwo jasne pełne alk. 6,0 % obj. I	7,5 ± 0,30	4,1
14	piwo jasne pełne alk. 6,0 % obj. II	12,4 ± 0,40	3,2
15	piwo jasne pełne alk. 6,0 % obj. III	12,6 ± 0,16	1,2
16	piwo jasne niepasteryzowane alk. 6,2 % obj. I	13,0 ± 0,23	1,7
17	piwo jasne niepasteryzowane alk. 6,2 % obj. II	8,1 ± 0,04	0,4
18	piwo jasne niepasteryzowane alk. 6,2 % obj. III	17,2 ± 0,35	2,0
19	piwo ciemne alk. 6,5 % obj.	2,7 ± 0,14	5,3

mg/l) stwierdzono w próbce piwa o zawartości alkoholu 7,2 % obj., zaś w największe (30,3 mg/l) - w jednej z próbek piwa o stężeniu alkoholu 7,0 % obj. Jak wykazały przeprowadzone badania, zawartość kwasu szczawowego na poziomie 10-20 mg/l stwierdzono w ośmiu z dwudziestu próbek piwa tej grupy, a powyżej wartości 20 mg/l - oznaczono go w pozostałych ośmiu próbkach piwa.

Otrzymane wyniki zawartości kwasu szczawowego w wybranych próbkach piwa z rynku warszawskiego były zbieżne z rezultatami innych autorów [2, 7, 9, 14]. *Madigan* i wsp. [12] donoszą o zawartości kwasu szczawowego w badanych piwach na poziomie 6-27 mg/l, a wcześniejsze badania *Salamon* [14] wykazały występowanie tego związku w wybranych 18 próbkach piwa w granicach 4,9-20,3 mg/l. Źródła niemieckie [9] podają natomiast, że normatywne stężenia kwasu szczawowego w piwie powinny wynosić 10-20 mg/l, jednakże może osiągnąć wartości od 1,5 do 35,5 mg/l.

Dostępne dane literaturowe donoszące o zawartości kwasu szczawowego w piwach są trudne do porównania, co wydaje się być uwarunkowane zastosowaniem rozmaitych metod analitycznych do ilościowego oznaczania kwasu szczawowego, a przede wszystkim jakością i rodzajem surowców piwowarskich oraz technologią produkcji piwa.

Tabela 3. Porównanie stężenia kwasu szczawowego w wybranych próbkach piwa mocnego o zawartości alkoholu powyżej 6,5 % obj.

Comparison of concentration of oxalic acid in selected samples of strong beer with an alcohol content exceeding 6.5% vol.

L.p.	Opis próbek piwa	Średnia ± SD, mg/l	RSD, %
1	piwo jasne mocne alk. 6,8 % obj. I	11,3 ± 0,42	3,7
2	piwo jasne mocne alk. 6,8 % obj. II	5,7 ± 0,16	2,8
3	piwo jasne mocne alk. 6,8 % obj. III	8,3 ± 0,13	1,5
4	piwo jasne mocne alk. 6,8 % obj. IV	15,7 ± 0,79	5,1
5	piwo ciemne mocne alk. 7,0 % obj.	12,5 ± 0,56	4,5
6	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. I	19,8 ± 0,54	2,7
7	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. II	24,6 ± 0,33	1,3
8	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. III	30,3 ± 0,80	2,6
9	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. IV	28,9 ± 0,38	1,3
10	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. V	24,0 ± 0,52	2,2
11	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. VI	25,6 ± 0,41	1,6
12	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. VII	17,6 ± 0,03	0,2
13	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. VIII	22,9 ± 0,23	1,0
14	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. IX	25,3 ± 0,50	2,0
15	piwo jasne mocne alk. 7,0 % obj. X	22,3 ± 0,99	4,5
16	piwo jasne mocne alk. 7,2 % obj. I	14,8 ± 0,26	1,7
17	piwo jasne mocne alk. 7,2 % obj. II	5,5 ± 0,29	5,3
18	piwo jasne mocne alk. 7,2 % obj. III	14,2 ± 0,02	0,2
19	piwo jasne mocne alk. 7,2 % obj. IV	3,7 ± 0,12	3,3
20	piwo jasne mocne alk. 7,2 % obj. V	14,5 ± 0,38	2,6

W celu określenia stężenia kwasu szczawowego w piwie, *Belke* i *Irwin* [2] stosowali metodę chromatografii gazowej z upochodnianiem próbek otrzymując wyniki na poziomie 8-27 mg/l. Badania *Havlovej* i *Šusta* [7] obejmowały porównanie dwóch metod analitycznych oznaczenia kwasu szczawowego w piwie. Wyniki oznaczenia enzymatycznego kształtowały się w granicach 19,8-23,6 mg/l i były porównywalne z wynikami otrzymanymi dla tych samych próbek piwa metodą izotachoforezy kapilarnej.

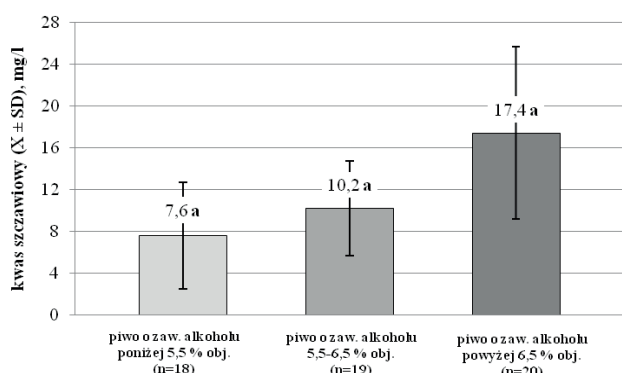
Jak wspomniano, surowce roślinne stosowane do produkcji piwa stanowią główne źródło obecności kwasu szczawowego w gotowym produkcie. *Havlová* i *Šusta* [7] podają, że kwas szczawowy może być obecny w słodzie jęczmiennym w ilościach 56-228 mg/kg s.m., a w sładach pszenicznych w zakresie 308-503 mg/kg s.m. Z badań *Brudzińskiego* i *Salamon* [3] wynika, że zawartość kwasu szczawowego w sładzie zależała od warunków słodowania jęczmienia browarnego, odmiany i miejsca uprawy jęczmienia. W przypadku jęczmienia odmiany *Prestige* uprawianego w trzech różnych rejonach Polski, zawartość kwasu szczawowego w sładzie wahała się od 20,4 do 40,4 mg/kg s.m., przy czym obserwowano raz wzrost a w innym razem spadek zawartości kwasu szczawowego w sładzie w porównaniu do ziarna jęczmienia, z którego ten sład otrzymano. Zdaniem *Kanauchi* i in. [8], różnice te mogą być spowodowane wzrostem aktywności oksydazy szczawianowej

podczas kiełkowania jęczmienia. Enzym ten katalizuje utlenianie kwasu szczawiowego do CO_2 i H_2O_2 . Nie należy jednak zapominać, że w czasie słodowania ma miejsce głównie biosynteza tego związku [4, 11, 18].

Z danych z piśmiennictwa [7] wynika, że bogatym źródłem kwasu szczawiowego jest chmiel (2750-9700 mg/kg), chociaż w porównaniu do innych surowców stosowanych do produkcji piwa dodatek jego do brzeczki jest niewielki. Mając to na względzie można przypuszczać, że stosowanie większych dawek chmielu do produkcji piwa jasnego typu pils może wprowadzać nieco większe ilości jonów szczawianowych, o czym może świadczyć stężenie tego związku w dwóch badanych próbkach piwa typu pilzneńskiego (Tab. 1).

Z punktu widzenia ekonomiki produkcji piwa, coraz częściej browary praktykują częściowe zastępowanie słodu surowcami niesłodowanymi (jęczmień, kukurydza, ryż i inne). *Alavi i West* [1] dowodzą, że stężenie kwasu szczawiowego w brzeczce niechmielonej otrzymanej z dodatkiem do słodu grysu kukurydzianego lub ryżu w ilości 40 % w porównaniu z brzeczka uzyskana wyłącznie ze słodu było mniejsze o 10 i 15 mg/l. Nasuwa się więc przypuszczenie, że surowce niesłodowane mogą przyczynić się do ograniczenia ilości kwasu szczawiowego w piwie. Ponadto wyniki uzyskane przez *Salamon* [14] wskazują, że jęczmień obłuszczonej (n = 12) stosowany do produkcji piwa zawierał kwas szczawowy w ilościach 44,9-185,8 mg/kg, a badane próbki słodu (n = 14) zawierały go od 72,0 do 244,1 mg/kg.

Z uzyskanych danych wynika, że zakres stężenia kwasu szczawiowego oznaczonego w trzech wybranych grupach piwa o zróżnicowanej zawartości alkoholu jest bardzo szeroki. W grupie piw jasnych o zawartości alkoholu poniżej 5,5 % obj. różnica w stężeniu kwasu szczawiowego pomiędzy wynikami skrajnymi wyniosła



Ryc. 1. Porównanie zawartości kwasu szczawiowego w trzech wybranych grupach piwa. Wielkości oznaczone tymi samymi indeksami nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie ufności 95 %. Comparison of oxalic acid content in the three selected groups of beer. Values followed by the same letter are not significantly different statistically at a confidence level of 95%.

17,6 mg/l, a w grupie piw jasnych pełnych o stężeniu alkoholu od 5,5 do 6,5 % obj. różnica ta wyniosła 15,0 mg/l. Największą różnicę na poziomie 26,6 mg/l stwierdzono pomiędzy wynikami zawartości kwasu szczawiowego w grupie piw mocnych o stężeniu alkoholu powyżej 6,5 % obj. (n = 20). Wyniki oznaczenia zawartości kwasu szczawiowego w badanych trzech grupach piwa, którego podziału dokonano w zależności od stężenia alkoholu w piwie (ryc. 1) nie wykazały istnienia statystycznie istotnych różnic przy $\alpha \leq 0,05$. Jednakże na podstawie otrzymanych wartości średnich zawartości kwasu szczawiowego w poszczególnych grupach daje się zaobserwować dodatni trend wzrostu stężenia kwasu szczawiowego w piwie wraz z rosnącą zawartością alkoholu.

W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono żadnych doniesień, które wskazywałyby na istnienie zależności pomiędzy zawartością kwasu szczawiowego a stężeniem alkoholu w piwie. Otrzymane przez nas wyniki mogą jedynie sugerować, że o stężeniu kwasu szczawiowego w piwie może decydować pośrednio zawartość ekstraktu w brzeczce piwnej poddanej fermentacji. Zatem należy liczyć się z faktem, że przy ekstrakcji substancji wyciągowych z surowców piwowarskich do brzeczki ma miejsce również ekstrakcja kwasu szczawiowego, chociaż znaczna jego część pozostaje w młócie słodowym. Adekwatnie - ilość alkoholu w piwie wytwarzana przez drożdże piwowarskie zależy od stężenia cukrów fermentujących zawartych w ekstrakcie brzeczki piwnej [10], stąd być może omawiana powyżej zależność zawartości kwasu szczawiowego w piwie jest pośrednio związana ze stężeniem alkoholu.

Na poziom stężenia kwasu szczawiowego w piwie może mieć również wpływ technologia jego produkcji, gdyż podwyższonym ilościom nierozpuszczalnych osadów szczawianu wapnia w piwie gotowym przypisuje się skłonność do samoistnego wypieniania się po otwarciu opakowania. W związku z tym, stosowanie przez browary różnych zabiegów technologicznych ograniczających ilość kwasu szczawiowego w piwie ma na celu wytrącanie nierozpuszczalnych szczawianów wapnia przed rozlewem do opakowań jednostkowych. Zalicza się do nich m.in. dodatek soli wapnia na etapie gotowania brzeczki, obniżenie temperatury leżakowania piwa, jak też prowadzenie filtracji i stabilizacji piwa w niskich temperaturach [21].

W przeprowadzonych przez nas badaniach stwierdzono, że ilość kwasu szczawiowego w wybranych próbkach piwa handlowego wydaje się być bardzo niska (1,8-30,3 mg/l) w porównaniu do stężeń w jakich ten związek występuje w powszechnie spożywanych naparach czarnej herbaty (152-1674 mg/l) lub naturalnej kawy mielonej i typu instant (115-1701 mg/l), o czym donosili *Sperkowska i Bazylak* [16]. W innych badaniach [17] stwierdzono, że średnia zawartość

szczawianów rozpuszczalnych w herbatach zielonych wahała się w granicach od 381,9 do 784,1 mg/l naparu, a w naparach herbatek ziołowych dostępnych na rynku mieściła się w zakresie 146,6-790,7 mg/l. W związku z powyższym wydaje się, że spożywanie piwa w rozsądnych ilościach może być o wiele bardziej bezpieczniejsze dla zdrowia niż picie dużej ilości używek bogatych w szczawiany.

WNIOSKI

1. W przeprowadzonych badaniach oceniono, iż stężenie kwasu szczawowego w wybranych próbkach piwa kształtowało się na poziomie 1,8-30,3 mg/l. W oparciu o te wyniki można zakwalifikować piwo dostępne na polskim rynku żywieniowym do produktów o bardzo niskiej zawartości kwasu szczawowego.
2. Ocena ilości składników antyodżywczych w piwie na przykładzie kwasu szczawowego wykazała, że analizowane próbki piwa nie stanowią zagrożenia dla zdrowia.
3. Na podstawie otrzymanych wyników nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy stężeniem kwasu szczawowego w trzech grupach piwa o różnej zawartości alkoholu.

PIŚMIENNICTWO

1. *Alavi Z. I., West D. B.*: Proposed Method for the Quantitative Determination of Oxalate in Beer and Wort. J. ASBC 1983, 41 (1), 24-27.
2. *Belke C. J., Irwin A. J.*: Determination of Oxalic Acids in Beer After Extraction with an Anion-Exchange Resin. J. ASBC 1992, 50 (1), 26-29.
3. *Brudzyński A., Salamon A.*: The Oxalic Acid Content in Selected Barley Varieties Grown in Poland, as well as in their Malts and Worts. J. Inst. Brew. 2011, 117 (1), 67-73.
4. *Çalışkan M.*: The Metabolism of Oxalic Acid. Turk J. Zool. 2000, 24, 103-106.
5. *Czerwińska D.*: Bezpieczne i niebezpieczne związki. Przegląd Gastronomiczny 2006, 11, 10-11.
6. *Gawęda M.*: Zawartość szczawianów w roślinach szczawiu zwyczajnego (*Rumex acetosa* L.), pozyskiwanego ze stanowisk naturalnych. Roczn. AR Pozn. CCCLXXXIII 2007, 41, 471-475.
7. *Havlová P., Šusta J.*: Stanovení kyseliny šťavelové ve sladu a pivu. Kvas. Prům. 1997, 43 (2), 37-38.
8. *Kanauchi M., Milet J., Bamforth C. W.*: Oxalate and Oxalate Oxidase in Malt. J. Inst. Brew. 2009, 115 (3), 232-237
9. *Krüger E., Anger H. M.*: Kennzahlen zur Betriebskontrolle und Qualitätsbeschreibung in der Brauwirtschaft. Daten über Roh- und Hilfsstoffe, Halbfertig- und Fertigprodukte bei der Bierbereitung. Wyd. Behr's Verlag, Hamburg, Germany 1992.
10. *Kunze W.*: Technologia Piwa i Słodu. Wyd. Piwochmiel, Warszawa 1999.
11. *Libert B., Franceschi V. R.*: Oxalate in Crop Plants. J. Agric. Food Chem. 1987, 35, 926-938.
12. *Madigan D., McMurrough I., Smyth M. R.*: Determination of Oxalate in Beer and Beer Sediments Using Ion Chromatography. J. ASBC 1994, 52 (3), 134-137.
13. *Rutkowska U., Wojtasik A.*: Składniki mineralne w żywności i w racjach pokarmowych. W: Składniki mineralne w żywieniu człowieka. Red. Brzozowska A., Wyd. AR, Poznań 2002, 50-62.
14. *Salamon A.*: Zastosowanie chromatografii jonowej do ilościowego oznaczania szczawianów w jęczmieniu browarnym, słodzie, brzeczce i piwie. W: Wybrane zastosowania chromatografii jonowej. Red. Michalski R., Wyd. ŚWSZ, Katowice 2010, 85-91.
15. *Sembratowicz I., Ognik K., Rusinek E., Truchliński J.*: Zawartość garbników oraz kwasu szczawowego w wybranych owocach leśnych w zależności od miejsca pozyskiwania. Roczn. PZH 2008, 59, 1, 41-46.
16. *Sperkowska B., Bazylak G.*: Analiza zawartości szczawianów w naparach czarnych herbat i kaw dostępnych na polskim rynku. Nauka Przyr. Technol. 2010, 4 (3), 1-13.
17. *Sperkowska B., Bazylak G.*: Ocena zawartości rozpuszczalnych szczawianów w herbatach zielonych i popularnych naparach ziołowych. Bromat. Chem. Toksykol. 2010, 43 (2), 130-137.
18. *Webb M.A.*: Cell-Mediated Crystalization of Calcium Oxalate in Plants. Plant Cell. 1999, 11, 751-761.
19. *Wierzbicka E.*: Substancje antyodżywcze w żywności. Część II. Oznaczanie szczawianów rozpuszczalnych w wybranych używkach. W: Toksykologia żywności – przewodnik do ćwiczeń. Red. Brzozowska A., Wyd. SGGW, Warszawa 2004, 42-49.
20. www.zywiectrade.pl/zdrowotne_zalety_piwa.php
21. *Zepf M., Geiger E.*: Gushing problems caused by calcium oxalate (1). Brauwelt Int. 2000, 18 (6), 473-475.

Otrzymano: 24.04.2011

Zaakceptowano do druku: 05.12.2011