

MONIKA RAJKOWSKA, MAGDALENA HOLAK, MIKOŁAJ PROTASOWICKI

MAKRO- I MIKROELEMENTY W WYBRANYCH ASORTYMENTACH PIWA

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było porównanie zawartości makroelementów: Mg, K i mikroelementów: Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Li i V w piwach butelkowych i puszkowych, wybranych producentów, dostępnych na rynku szczecińskim. Celem było również oszacowanie ilości makro- i mikroelementów dostarczanych do organizmu człowieka wraz ze spożywanym piwem. Analizę chemiczną wykonano z zastosowaniem techniki ICP-AES. Zawartość magnezu w badanych piwach wynosiła od 92 do 220 mg/dm³, a potasu od 172 do 518 mg/dm³. Wykazano zróżnicowanie stężenia poszczególnych mikroelementów, ale ich zawartość nie przekraczała 1,13 mg/dm³. Zawartość wybranych metali nie odbiegała od wartości podawanych w piśmiennictwie polskim i zagranicznym. Niniejsze badania wskazują, że piwo może być bogatym źródłem chromu i magnezu, ale mało znaczącym pozostałych badanych mikro- i makroelementów.

Słowa kluczowe: piwo, składniki mineralne, emisyjna spektrometria atomowa

Wprowadzenie

Piwo jest napojem orzeźwiającym, dobrze gaszącym pragnienie. Działanie orzeźwiające przypisuje się małej zawartości alkoholu etylowego, obecności dwutlenku węgla, niektórym produktom ubocznym fermentacji oraz aromatycznym i smakowym składnikom chmielu. Piwo dobrze gasi pragnienie, gdyż uzupełnia utratę składników mineralnych. Ma wysoką wartość energetyczną, zawiera witaminy rozpuszczalne w wodzie oraz niezbędne dla organizmu mikroelementy, a składniki ekstraktu są dobrze przyswajalne, gdyż występują częściowo w postaci koloidów [8]. W produkcji piwa woda jest jednym z głównych surowców i musi spełniać dodatkowe wymagania dotyczące składu chemicznego. Jej smak oraz skład chemiczny wywiera wpływ na podstawowe właściwości piwa, zwłaszcza na jego smak, zabarwienie i trwałość. Poszczególne aniony i kationy wpływają na przemiany chemiczne zachodzące

Dr inż. M. Rajkowska, mgr M. Holak, prof. dr hab. M. Protasowicki, Katedra Toksykologii, Wydz. Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin

w procesach produkcji i wynikające z nich cechy piwa (właściwości fizykochemiczne i sensoryczne gotowego produktu) [3].

Na etykietach nie umieszcza się informacji dotyczących zawartości składników mineralnych w piwie, a obowiązujące rozporządzenie Komisji (WE) nr 629/2008 z dnia 2 lipca 2008 r. [9] nie reguluje ich zawartości.

Celem prowadzonych badań było porównanie zawartości makroelementów: Mg, K i mikroelementów: Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Li i V w piwach butelkowych i puszkowych, wybranych producentów, dostępnych na rynku szczecińskim. Celem było również oszacowanie ilości makro- i mikroelementów dostarczanych do organizmu człowieka wraz ze spożywanym piwem.

Material i metody badań

Badaniami objęto osiemnaście piw butelkowych i puszkowych wyprodukowanych w Polsce: Dębowe mocne, Harnaś, Jasne (Lider Price), Koźlak, Lech mocny, Tyskie, Warka jasne, Wojak, Volt, Żywiec, Guinness, Miller, Desperados, Carlsberg, Beck's, Pilsner Urquell, Heineken, Palm oraz dwa pochodzenia zagranicznego Corona (importowane z Meksyku) i Grolsch (pochodzące z Holandii). Piwa nabyto w sieci handlu detalicznego (sklepach i hurtowniach) na terenie Szczecina i województwa zachodniopomorskiego w 2006 roku.

W celu usunięcia CO₂ próbki piw odgazowywano w myjce ultradźwiękowej (Ultron, Polska) przez 15 min, a następnie oznaczano pierwiastki bezpośrednio z roztworu wodnego, stosując odpowiednie rozcieńczenie. Analizę zawartości wybranych pierwiastków: Mg, K, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Li, V prowadzono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) w aparacie Jobin Yvon JY 24. Otrzymane wyniki poddano analizie wariancji (ANOVA, test Dunca). Wyniki obliczeń weryfikowano na poziomie istotności $p \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Zawartość magnezu w badanych piwach wynosiła od 92 do 220 mg/dm³, a potasu od 172 do 518 mg/dm³, przy czym średnia zawartość potasu (309 mg/dm³) we wszystkich badanych piwach była większa niż magnezu (132 mg/dm³) (tab. 1). Podobne spostrzeżenia dotyczą wyników otrzymanych przez Alcázara i wsp. [1]. Zalecane dzienne spożycie magnezu wynosi 300 - 370 mg/osobę, a potasu 3 500 mg/osobę [13].

Analiza statystyczna potwierdziła brak istotnych różnic zawartości magnezu i potasu w zależności od marki piwa. Nie stwierdzono również istotnego wpływu rodzaju opakowania na stężenie makroelementów w badanych piwach. Głównym źródłem magnezu jest słód, z którego do 1 l brzezki przechodzi około 130 mg tego pierwiastka.

Zawartość magnezu w napojach alkoholowych, takich jak piwo i wino wynosi od 4,3 do 26,7 mg/100 g [11]. Słód dostarcza 300 - 500 mg potasu na litr piwa. Ilość pota-

su w wodzie technologicznej nie powinna przekroczyć 10 mg/l, gdyż może on hamować aktywność niektórych enzymów w czasie zacierania oraz powodować słony smak piwa [3]. Typowa zawartość potasu w piwie i winie to 20,0 - 160 mg/100 g [11].

Tabela 1

Średnia zawartość makro- i mikroelementów w piwie [mg/dm³].
Mean content of macro- and microelements in beer [mg/dm³].

Pierwiastek Element	Piwo butelkowe / Bottled beer				Piwo puszkowe / Canned beer			
	\bar{X}	\pm SD	min	max	\bar{X}	\pm SD	min	max
Mg	132	31	92	220	125	20	99	164
K	309	84	172	518	340	64	195	428
Al	0,80	0,19	0,09	1,04	0,86	0,26	0,19	1,13
Fe	0,14	0,07	0,05	0,27	0,14	0,11	0,08	0,45
Mn	0,12	0,05	0,03	0,21	0,11	0,04	0,03	0,15
Zn	0,13	0,10	0,04	0,39	0,11	0,07	0,06	0,28
Cu	0,04	0,02	0,01	0,09	0,04	0,01	0,02	0,05
Ni	0,07	0,04	0,00	0,13	0,09	0,04	0,02	0,14
Cr	0,029	0,013	0,003	0,052	0,026	0,007	0,018	0,034
Li	0,026	0,030	0,001	0,115	0,022	0,023	0,001	0,070
V	0,039	0,041	0,002	0,150	0,026	0,014	0,005	0,048

Zawartość poszczególnych mikroelementów nie przekraczała 1,13 mg/dm³ i malała w następującej kolejności [mg/dm³]: Al – 0,86; Fe – 0,14; Mn – 0,12; Zn – 0,13; Cu – 0,04; Ni – 0,09; Cr – 0,029; Li – 0,03; V – 0,039. W kilku piwach nie stwierdzono obecności niklu, wanadu i litu (tab. 2).

Średnia zawartość glinu w badanym asortymencie była nieco większa od wartości podawanych przez Długaszek i Graczyk [6] i prawie dwukrotnie większa od podawanych przez Szafera i Nriagu [11], natomiast porównywalna z wartościami otrzymanymi przez Alcázara i wsp. [1]. W asortymencie badanych piw puszkowych średnie stężenia glinu były nieznacznie wyższe niż w butelkowych (tab. 1).

Stężenie żelaza zwykle nie przekraczało wartości 0,20 mg/dm³ (tab. 2), która mogłaby wskazywać na niekorzystne zmiany sensoryczne piwa (ciemnienie) [3]. Wartość ta została przekroczona w piwach marki Harnaś, Jasne, Koźlak, Desperados oraz holenderskim piwie marki Grolsch, przy czym w tym ostatnim wynosiła 0,45 mg/dm³. Norma zalecanego dziennego pobrania żelaza wynosi 15-19 mg/osobę [13]. Zalecana zawartość żelaza w wodzie uzdatnionej do produkcji piwa wynosi <0,1 mg/dm³ [3]. Obecność żelaza w wodzie w ilości ponad 0,3 mg/dm³ wpływa ujemnie na smak wody, a w dalszej kolejności piwa [10]. Przy takim stężeniu Fe możliwe jest silne zabarwienie piany i nieprzyjemny cierpki posmak piwa. Zawartość żelaza większa niż

0,1 mg/dm³ podczas fermentacji wpływa ujemnie na rozwój i aktywność drożdży, a stężenie 1 mg/dm³ powoduje degenerację drożdży [3].

Zawartość manganu w brzeczce waha się między 0,10 - 0,20 mg/dm³, takie same ilości znajdują się w piwie [3]. W badanych piwach wynosiła ona od 0,03 do 0,21 mg/dm³, przy czym najmniej było go w piwie marki Żywiec, a najwięcej w piwie Harnaś (tab. 2). W wodzie technologicznej stężenie manganu nie powinno przekraczać 0,2 mg/dm³, ponieważ może on wpływać negatywnie na stabilność koloidalną piwa [3]. Rodzaj opakowania nie miał wpływu na stężenie tego metalu (tab. 1). Mangan, podobnie jak magnez, uaktywnia wiele enzymów takich, jak: dekarboksylazy, dehydrogenazy, kinazy, oksydazy, peroksydazy i peptydazy. Soki owocowe i napoje alkoholowe stanowią ubogie źródło manganu [11].

Zawartość cynku występowała na niskim poziomie, nieprzekraczającym 0,40 mg/dm³. Zalecana dzienna norma spożycia cynku wynosi 13 - 14 mg/osobę [13]. Stężenie cynku w wodzie wyższe niż 0,6 mg/dm³ ma negatywny wpływ na przebieg fermentacji i stabilność koloidalną piwa. Nie stwierdzono istotnej różnicy jego zawartości w piwie butelkowym i w puszkowym (tab. 1). Cynk to bardzo ważny składnik w metabolizmie drożdży, działający korzystnie na przebieg fermentacji. W brzeczce nastawnej jego zawartość waha się między 0,04-0,15 mg/dm³, podczas gdy drożdże zawierają 3 - 25 mg Zn/100 g [3]. Soki owocowe i napoje alkoholowe charakteryzują się niskimi poziomami cynku [11].

Miedź w badanych piwach występowała również na niskim poziomie 0,01-0,09 mg/dm³. W piwie butelkowym stwierdzono taką samą jej zawartość, jak w piwie puszkowym. Norma zalecana na miedź wynosi 2,0 - 2,5 mg/osobę/dzień [13].

Zawartość niklu w piwach butelkowych i puszkowych była porównywalna i mieściła się w przedziale od wartości niewykrywalnych do 0,14 mg/dm³.

Najmniej było chromu, którego istotnie wyższe stężenia stwierdzono w piwie butelkowym, niż puszkowym (tab. 1). Zawartość tego pierwiastka była zbliżona do wartości podawanych przez Bulińskiego i wsp. [5] oraz zgodna z wartościami podanymi w tabelach zawartości pierwiastków śladowych w produktach spożywczych [7]. Zawartość chromu w piwie i winie wynosi od 0,0004 do 0,004 mg/100 g i od 0,002 do 0,11 mg/100 g [11].

Wanad w próbkach badanych piw występował na niskim poziomie, od wartości niewykrywalnych do 0,015 mg/100 g. Wuilloud i wsp. w piwach spożywanych w Argentynie stwierdzili blisko dziesięciokrotnie większą zawartość tego metalu [12]. W piwach butelkowych stwierdzono więcej tego metalu niż puszkowych (tab. 1 i 2). Stężenie wanadu w napojach alkoholowych jest wysokie i wynosi 0,001 - 0,005 mg/100 g w piwie, w którym jest go znacznie więcej niż w winie (0,000001 - 0,0001 mg/100 g). Piwo jest bogatym źródłem wanadu, szczególnie w Niemczech, a jest tam spożywane głównie przez mężczyzn [11].

Tabela 2

Zawartość makro- i mikroelementów w piwie [mg/dm³] (n = 15)Content of macro- and microelements in beer [mg/dm³] (n = 15)

Rodzaj opakowania Packaging type	Marka Brand	Rodzaj piwa Type of beer	Makro- i mikroelementy / Macro- and microelements										
			Mg	K	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Li	V
Butelka / bottle	Guinness	ciemne stout-silne dark, strong	138	408	0,79	0,18	0,20	0,08	0,01	ns	0,006	0,004	0,014
	Miller	Jasne / light	114	228	0,83	0,06	0,12	0,04	0,01	0,03	0,003	ns	0,128
	Desperados	Jasne / light	108	226	0,90	0,22	0,12	0,09	0,03	0,11	0,014	0,069	0,150
	Carlsberg	Jasne / light	148	288	0,72	0,05	0,09	0,06	0,01	0,00	0,025	0,041	0,003
	Grosch	jasne / light pełne /heavy	144	330	0,76	0,09	0,12	0,07	0,04	0,01	0,022	0,058	0,022
	Beck's	jasne / light	92	274	0,68	0,10	0,14	0,30	0,02	ns	0,016	0,009	ns
	Pilsner Urquell	jasne / light	111	365	0,68	0,11	0,10	0,39	0,05	ns	0,023	0,006	0,027
	Heineken	jasne / light pełne / light	119	321	0,77	0,08	0,06	0,30	0,05	0,02	0,032	0,006	0,003
	Corona	jasne / light	129	172	0,83	0,11	0,21	0,07	0,02	0,02	0,052	0,115	0,044
	Palm	jasne / light	101	253	0,84	0,06	0,09	0,14	0,05	0,04	0,030	0,018	0,064
	Dębowe mocne	jasne mocne light strong	169	369	1,03	0,17	0,16	0,09	0,04	0,11	0,040	ns	0,053
	Harnaś	jasne pełne light heavy	127	241	0,91	0,24	0,21	0,11	0,06	0,08	0,026	0,021	0,018
	Jasne (Lider price)	Jasne pełne Light heavy	129	302	0,91	0,27	0,07	0,08	0,02	0,08	0,034	0,010	0,030
	Koźlak	Ciemne mocne Dark strong	220	518	0,89	0,24	0,15	0,10	0,06	0,13	0,048	0,032	0,030
	Lech mocny	jasne mocne light strong	189	422	1,04	0,19	0,16	0,09	0,06	0,13	0,049	0,002	0,065
	Tyskie	jasne pełne light heavy	116	309	0,09	0,13	0,09	0,08	0,05	0,10	0,032	0,001	0,031
	Warka jasne	jasne pełne light heavy	117	290	0,76	0,10	0,08	0,07	0,02	0,09	0,022	0,044	0,002
	Wojak	jasne mocne light heavy	98	240	0,90	0,15	0,06	0,06	0,04	0,09	0,042	0,002	0,007
Volt	jasne pełne light heavy	141	231	0,85	0,12	0,09	0,21	0,04	0,07	0,034	0,031	ns	
Żywiec	jasne pełne light heavy	139	402	0,80	0,11	0,03	0,13	0,09	0,11	0,036	0,003	0,014	

c.d. Tab. 2

Puszka / can	Dębowe mocne	jasne mocne light strong	121	368	1,13	0,13	0,10	0,08	0,05	0,14	0,033	0,001	0,048
	Lech mocny strong	jasne mocne light strong	123	319	0,91	0,11	0,11	0,06	0,05	0,09	0,020	ns	0,03
	Warka jasne	jasne pełne light heavy	131	329	0,95	0,09	0,11	0,09	0,02	0,11	0,033	0,046	0,005
	Volt	jasne pełne light heavy	102	195	0,90	0,10	0,12	0,06	0,02	0,08	0,018	0,023	0,027
	Żywiec	jasne pełne light heavy	111	406	1,04	0,10	0,03	0,07	0,05	0,10	0,028	0,003	0,044
	Carlsberg	Jasne / light	146	331	0,96	0,08	0,12	0,06	0,03	0,09	0,022	0,030	0,026
	Grosch	Jasne pełne Light heavy	164	371	0,80	0,45	0,14	0,16	0,04	0,12	0,034	0,070	0,017
	Beck's	Jasne / light	99	306	0,19	0,10	0,15	0,13	0,02	ns	0,018	0,013	0,006
	Pilsner Urquell	Jasne / light	128	428	0,75	0,09	0,12	0,28	0,04	0,02	0,026	0,007	0,028
	Heineken	Jasne pełne Light heavy	125	343	0,92	0,11	0,05	0,13	0,03	0,03	0,032	0,007	0,030

Zawartość niektórych metali wykazywała znaczne zróżnicowanie w zależności od rodzaju opakowania oraz marki piwa. Biorąc pod uwagę zawartość wszystkich badanych mikroelementów można stwierdzić, że występowały one na niskim poziomie i nie odbiegały od zawartości podawanych przez innych autorów [1, 3, 8].

Dane statystyczne z roku 2004 wskazują, że spożycie piwa w Polsce wynosi 69,1 l/os./rok, czyli ok. 0,2 l/os./dzień. Najwięcej piwa wypijają Czesi następnie Irlandczycy, Niemcy, Australijczycy oraz Austriacy [14]. Biorąc pod uwagę dzienne zapotrzebowanie dorosłego człowieka na makro- i mikroelementy [13], piwo stanowi bogate źródło chromu (13-54%) i magnezu (8-33%), natomiast ubogie pod względem pozostałych pierwiastków (poniżej 0,01 % dziennego zapotrzebowania).

Wnioski

1. Wartości wybranych makro- i mikroelementów w badanych piwach były typowe dla tych produktów i nie stwarzały zagrożenia zanieczyszczenia piwa metalami.
2. Stwierdzono dużą zawartość glinu, mogącą świadczyć o przenikaniu tego pierwiastka do gotowego produktu z aparatury podczas procesów produkcyjnych oraz z opakowań zbiorczych, podczas przechowywania.
3. Piwo stanowi bogate źródło chromu i magnezu oraz w mniejszym stopniu pozostałych badanych mikro- i makroelementów.

Literatura

- [1] Alcázar A., Pablos F, Martin J., Gonzales G.: Multivariate characterisation of beers according to their mineral content. *Talanta*, 2002, **57**, 45-52.
- [2] Asfaw A., Wibetoe G.: Direct analysis of beer by ICP-AES: a very simple method for determination of Cu, Mn and Fe. *Microchim. Acta*, 2005, **152**, 61-68.
- [3] Baca E.: Wpływ składu chemicznego wody na proces produkcji i jakość piwa. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1999, **1**, 35-38.
- [4] Bellido –Milla D., Oñate-Jaén A., Palacios-Santander J. M., Palacios-Tejero D., Hernández-Artiga M. P.: Beer digestion for metal determination by atomic spectrometry and residual organic matter. *Microchim. Acta*, 2004, **144**, 183-190.
- [5] Buliński R., Wyszogrodzka-Koma L., Marzec Z.: Badania zawartości niektórych pierwiastków śladowych w produktach spożywczych krajowego pochodzenia Cz. XXI. Zawartość ołowiu, kadmu, chromu, cynku, manganu, miedzi, niklu i żelaza w piwach. *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 1996, **2**, 167-172.
- [6] Długaszek M, Graczyk A.: Oddziaływanie glinu na organizm człowieka. *Przem. Spoż.*, 1999, **7**, 40-42.
- [7] Marzec Z., Iwanow K., Kunachowicz H., Rutkowska U.: Tabele zawartości pierwiastków śladowych w produktach spożywczych. Warszawa 1992, s. 105.
- [8] Pazera T., Rzemieniuk T.: *Browarnictwo. WSiP*, Warszawa 1998.
- [9] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 629/2008 z dnia 2 lipca 2008 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych.
- [10] Salamon A.: Parametry jakości wody dla piwowarstwa i metody badań. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1999, **1**, 32-35.
- [11] Szefer P., Nriagu J. O.: *Mineral Components in Foods*. CRC Press, 2007, pp. 233-283.
- [12] Wuilloud R., Marchevsky E., Olsina R., Martinez L.: Rapid and simple method for the determination of vanadium in beer by ICP AES with ultrasonic nebulization. *J. Anal. Chem.*, 2001, **56**, 77-80.
- [13] Ziemiański Ś. (pod red): *Normy żywienia dla ludności w Polsce*. Nowa Medycyna, 1998, **4**, 21-22.
- [14] Beer consumption per capita around the world. *Brewers Association of Japan*.
www.brewers.or.jp/english

MACRO- AND MICROELEMENTS IN SOME SELECTED ASSORTMENTS OF BEER

Summary

The first objective of the study was to compare the content of macro-elements: Mg, K, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Li, and V in the bottled and canned beers, produced by the selected beer manufacturers present in the market in Szczecin. The second objective was to assess the contents of macro- and microelements supplied to human organism with ingested beer. The chemical analysis was performed using an Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP - AES). In the beers examined, the content of magnesium ranged from 92 to 220 mg/dm³ and the content of potassium: from 172 to 518 mg/dm³. Various concentrations of the individual microelements were found, however, their contents did not exceed 1.13 mg/dm³. The contents of selected metals did not differ from the values as reported in the Polish and foreign literature. The research as presented in this paper proves that beer can be a reach source of chromium and magnesium, but an insignificant source of other micro- and macro-elements.

Key words: beer, mineral elements, atomic emission spectrometry ☒