

BEATA SPERKOWSKA, GRZEGORZ BAZYŁAK

Katedra i Zakład Bromatologii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

ANALIZA ZAWARTOŚCI SZCZAWIANÓW W NAPARACH CZARNYCH HERBAT I KAW DOSTĘPNYCH NA POLSKIM RYNKU

Streszczenie. W badaniach oznaczono zawartość szczawianów w naparach 149 próbek wybranych czarnych herbat, naturalnej kawy mielonej oraz kawy typu instant popularnie spożywanych w Polsce. Wykazano, że średnia zawartość szczawianów osiąga największe wartości w naparach naturalnej kawy typu instant (152,19 mg w 100 cm³ naparu, czyli 25,36 mg/g suchej, sypkiej kawy). Średnie zawartości obserwowane w naparach czarnych herbat oraz naturalnej kawy mielonej są mniejsze (odpowiednio: 89,19 mg w 100 cm³ naparu, czyli 14,87 mg/g suchej herbaty oraz 47,94 mg w 100 cm³ naparu, czyli 7,99 mg/g suchej kawy). Stwierdzono ponadto, że napary z kawy naturalnej instant z domieszką kawy zbożowej oraz napary z kawy zbożowej typu instant zawierają znacznie wyższy poziom szczawianów niż napary uzyskane z mielonych kaw naturalnych. Napary z kawy naturalnej instant pozyskiwanej metodą suszenia rozpyłowego lub poddawane procesowi aglomeracji charakteryzują się nieco większą średnią zawartością szczawianów niż napary uzyskiwane z kawy instant liofilizowanej. W analizowanych naparach z siedmiu handlowych marek kaw naturalnych mielonych nie wykazano znacznych różnic w średniej zawartości szczawianów. Stwierdzono, że napary z czarnych herbat liściastych charakteryzują się większą zawartością szczawianów niż napary z czarnych herbat tzw. ekspresowych. Największą średnią zawartość szczawianów oznaczono w naparach herbat liściastych „Ceylon Sir Roger” (125,44 mg w 100 cm³ naparu, czyli 20,91 mg/g suchej herbaty), następnie „Yunnan” (109,35 mg w 100 cm³ naparu, czyli 18,23 mg/g suchej herbaty) oraz „Madras” (94,68 mg w 100 cm³ naparu, czyli 15,78 mg/g suchej herbaty). W naparach czarnych herbat ekspresowych oznaczono szczawiany na poziomie: 33,52 mg w 100 cm³ naparu, czyli 11,97 mg/g suchej herbaty („Saga”), oraz 38,36 mg w 100 cm³ naparu, czyli 9,59 mg/g suchej herbaty („Lipton”).

Słowa kluczowe: kwas szczawiowy, szczawiany, kawa, czarna herbata, kamienie nerkowe, kamień nerkowy

Wstęp

Od kilkunastu lat na całym świecie obserwuje się systematyczny wzrost liczby przypadków zachorowań na kamice nerkową. RAMELLO i IN. (2000) stwierdzili, że w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku najniższy wskaźnik zachorowań tego typu odnotowano w Azji (1-5%), następnie w Europie (5-9%), Ameryce Północnej (13%), a najwyższy w Arabii Saudyjskiej (20%). Według danych Głównego Urzędu Statystycznego w roku 2004 w Polsce odnotowano ogółem 530,6 tys. zachorowań wśród osób dorosłych, co stanowi 2% populacji w przedziale wiekowym od 15 do 70 lat (ROCZNIK... 2004). Stanowi to poważny problem zdrowotny i społeczny, który dotyczy przede wszystkim starszych pacjentów w wieku produkcyjnym, przedemerytalnym i emerytalnym, tj. w grupach wiekowych 40-49 lat (101,1 tys.), 50-59 lat (143,1 tys.) oraz 60-69 lat (101,3 tys.) (ROCZNIK... 2004). W USA, w porównaniu z wynikami badań z lat 1976-1988, stwierdzono ponad 30-procentowy wzrost zachorowań na kamice nerkową w latach 1988-1994, ze szczególnym nasileniem tego wzrostu w grupie starszych mężczyzn (STAMATELOU i IN. 2003). W badaniach przeprowadzonych we Włoszech w latach 1993-1994 częstość występowania kamicy nerkowej szacowano na blisko 1,7% populacji, czyli na poziomie zbliżonym do obserwowanego w naszym kraju (SERIO i FRAIOLI 1999).

Liczne badania naukowe dowodzą, że na częstość występowania kamicy nerkowej wpływają różne czynniki, takie jak: rodzaj diety, stan środowiska oraz uwarunkowania genetyczne (CURHAN i IN. 1997). Pomimo tego, iż czynnik genetyczny był dotychczas traktowany jako mało istotny, THORLEIFSSON i IN. (2009) dowiedli ostatnio na podstawie wyników badań kilku tysięcy pacjentów z Islandii i Holandii, że powszechnie występujące synonimowe warianty genu CLDN14, zlokalizowanego na chromosomie 21q22.3, wykazują istotny związek ze zwiększonym ryzykiem zachorowania na kamice nerkową u ludzi. Gen ten koduje biosyntezę kładyny 14, czyli transmembranowego białka uszczelniającego, które reguluje przepuszczalność parakomórkową w nabłonkowej obwódcie desmosomalnej podczas procesu filtracji kłębuszkowej krwi w nerkach, a defekty struktury i zaburzenia aktywności tego białka przyczyniają się do zwiększenia prawdopodobieństwa powstawania kamieni nerkowych.

Najpopularniejszą odmianą kamicy nerkowej jest kamica wapniowo-szczawianowa (około 80% przypadków), w której złogi wapniowe są w dominującej części zbudowane ze szczawianu wapnia. Istotną przyczyną krystalizacji złogów szczawianu wapnia w drogach moczowych jest wtórna hiperoksaluria, która jest związana z nadmiernym, przekraczającym 60 mg na dobę wydalaniem szczawianów z moczem. Może to być wynikiem zarówno zbyt dużego spożycia szczawianów w diecie, jak i nasilonej syntezy endogennej, spowodowanej m.in. przyjmowaniem dużych dawek witaminy C lub zatruciem glikolem etylowym (TSAI i IN. 2005, MARCASON 2006, TAŁATAJ i IN. 2009). Do wzrostu jelitowej absorpcji szczawianów może dochodzić również w następstwie stosowania farmakoterapii z udziałem antybiotyków makrolidowych, β -laktamowych lub tetracyklinowych. Antybiotyki te niszczą m.in. saprofityczną mikroflorę jelitową w postaci beztlenowych bakterii *Oxalobacter formigenes*, biorących udział w metabolizowaniu kwasu szczawowego w świetle przewodu pokarmowego (POROWSKI i IN. 2006).

Mimo iż brak jednoznacznych dowodów świadczących o wpływie szczawianów zawartych w diecie (średnia przyswajalność 3-10%) na proces powstawania kamieni nerkowych (HOLMES i ASSIMOS 2004, TSAI i IN. 2005, MARCASON 2006), to świadome kontrolowanie codziennej diety wydaje się istotnym elementem pierwotnej i wtórnej prewencji kamicy dróg moczowych. Zalecane jest ograniczenie spożycia produktów zawierających szczawiany w taki sposób, aby sumaryczna ilość tych związków antyodżywczych w diecie nie przekraczała poziomu 40-50 mg na dzień (SIENER i HESSE 2002, TSAI i IN. 2005, MARCASON 2006, MASSEY 2007). Ponadto zaleca się zmniejszenie nadmiernego spożycia białka do około 0,8-1,0 g na 1 kg masy ciała na dobę, ograniczenie zawartości cukrów prostych w diecie i zredukowanie spożycia jonów sodu do poziomu poniżej 100 mmol na dobę (MARCASON 2006), jak również zapewnienie podaży wapnia na poziomie 800 mg na dobę dla mężczyzn oraz 1200 mg na dobę dla kobiet. Zaleca się także konsumpcję produktów spożywczych o stosunku molowym kwasu szczawowego do wapnia (mEq) < 1,0, a więc takich produktów, które pomimo występowania w nich kwasu szczawowego zawierają także dużo wapnia (NOONAN i SAVAGE 1999). Herbata czarna należy do produktów spożywczych charakteryzujących się stosunkiem molowym kwasu szczawowego do wapnia na poziomie (mEq) = 1,14, w kawach natomiast jest to wartość ponad trzykrotnie większa (mEq) = 3,7 (NOONAN i SAVAGE 1999, HONOW i HESSE 2002). Wydaje się, że kawy będą mniej zasilaly pulę litogenego kwasu szczawowego, ale, podobnie jak herbaty, powinny być spożywane w ograniczonych ilościach (ZAREMBSKI i HODKINSON 1962, HONOW i HESSE 2002, MARCASON 2006). Potwierdzają to m.in. badania GASIŃSKIEJ i GAJEWSKIEJ (2007), w których wykazano ponad 80-procentowy udział tych naparów w tworzeniu kamieni nerkowych u osób dorosłych w Polsce. Ponadto CHARRIER i IN. (2002) zalecają spożycie czarnej herbaty z dodatkiem mleka w ilości 160 mg wapnia na 100 cm³, co odpowiada 25 cm³ odtłuszczonego mleka. Istotne jest także przyjmowanie odpowiedniej ilości płynów w całodziennej diecie, wykazane jest 2,5 l dziennie (ZAREMBSKI i HODKINSON 1962, CHARRIER i IN. 2002, MARCASON 2006). Zmniejszenie ilości szczawianów w diecie można osiągnąć, redukując spożycie m.in. szpinaku, szczawiu, rabarbaru, nasion roślin strączkowych, koncentratu pomidorowego, czekolady, kawy naturalnej oraz mocnej, długo parzonej czarnej herbaty.

Produktami zaliczanymi do bogatoszczawianowych są również czarne herbaty, zwłaszcza liściaste, które, w porównaniu z czarnymi herbatami ekspresowymi, stanowią istotne źródło litogenego kwasu szczawowego w diecie (GALLI i BARBAS 2004). Jak wskazują badania prowadzone w różnych ośrodkach naukowych, przeciętna dieta dostarcza szczawianów w ilości 100-150 mg dziennie (HOLMES i ASSIMOS 2004). Typowa dieta zachodnia zawiera 112 mg na dzień kwasu szczawowego, podczas gdy dieta mieszana i dieta wegetariańska dostarczają dziennie, odpowiednio, 92 i 191 mg kwasu szczawowego (SIENER i HESSE 2002). W badaniach MASSEY (2007) analizowano diety osób ze zdiagnozowaną kamicią nerkową i odnotowano średnie dzienne spożycie szczawianów na poziomie 316 mg.

W podjętych przez nas badaniach określono zawartość kwasu szczawowego w naparach popularnie spożywanych gatunków herbat czarnych, naturalnych kaw mielonych oraz tzw. kaw rozpuszczalnych, dostępnych w handlu detalicznym, jako potencjalnie bogatych źródeł litogenego kwasu szczawowego (GASIŃSKA i GAJEWSKA 2007). Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane do racjonalnego planowania diety niskoszczawianowej przez zainteresowanych konsumentów, pacjentów, dietetyków i lekarzy.

Material i metody

Przeprowadzono badania naparów uzyskanych z sześciu marek handlowych herbaty czarnej: liściastej, ekspresowej i granulowanej pochodzącej z różnych regionów upraw, siedmiu marek handlowych naturalnej kawy mielonej uzyskanej z gatunku ziaren *Arabika* (kawy jednoskładnikowe) lub *Robusta* i *Arabika* (kawy mieszane) oraz sześć marek handlowych kawy instant, wyprodukowanej z użyciem trzech odmiennych procesów technologicznych. Charakterystykę badanych produktów zamieszczono w tabelach 1 i 2. Produkty do badań zakupiono w różnych sklepach spożywczych i hipermarketach na terenie Bydgoszczy w okresie od jesieni 2007 do lata 2008 roku.

Tabela 1. Charakterystyka badanych czarnych herbat

Table 1. Characteristic data of studied types of black teas

Lp.	Nazwa handlowa	Rodzaj herbaty, kraj pochodzenia
1	„Madras”	Herbata czarna, liściasta, drobne listki, <i>Indie</i>
2	„Yunnan”	Herbata czarna, liściasta, duże liście, <i>Chiny</i>
3	„Ceylon Sir Roger”	Herbata czarna, liściasta, b. duże liście, <i>Sri Lanka</i>
4	„Saga”	Herbata czarna, ekspresowa, saszetka 1,4 g, <i>Indie</i>
5	„Lipton”	Herbata czarna, ekspresowa, saszetka 2,0 g, <i>Indie</i>
6	„Granulowana-Indyjska”	Herbata czarna, granulowana, <i>Indie</i>

Tabela 2. Charakterystyka badanych rodzajów kawy

Table 2. Characteristic data of studied types of coffees

Lp.	Nazwa handlowa	Rodzaj kawy, gatunek
1	„MK Cafe Feelings”	Kawa średnio mielona, <i>Arabika</i>
2	„MK Cafe Premium”	Kawa średnio mielona, <i>Arabika</i>
3	„Jacobs Krönung”	Kawa drobno mielona, <i>Arabika</i>
4	„Jacobs Cronat Gold”	Kawa średnio mielona, <i>Arabika</i>
5	„Tchibo Family”	Kawa średnio mielona, <i>Arabika</i>
6	„Prima Finezja”	Kawa mielona, mieszanka kawy <i>Arabika</i> i <i>Robusta</i>
7	„Mocca Fix-Woseba”	Kawa mielona, mieszanka kawy <i>Arabika</i> i <i>Robusta</i>
8	„Expresso Carte Noire”	Kawa instant, suszona rozpyłowo, <i>Arabika</i>
9	„Cafe d’Or”	Kawa instant, liofilizowana, <i>Arabika</i>
10	„Cafe Fugo”	Kawa instant, liofilizowana, <i>Arabika</i>
11	„Arabia”	Kawa instant, aglomerowana, <i>Arabika</i>
12	„O Poranku”	Kawa instant, aglomerowana, mieszanka kawy naturalnej <i>Arabika</i> i zbożowej (30:70 w/w)
13	„Inka”	Kawa instant, suszona rozpyłowo, zbożowa

W celu oznaczenia szczawianów w naparach herbat oraz kaw mielonych odważano na wadze technicznej 3,0 g odpowiednio herbaty i kawy, zalewano 50 cm³ wody dejonizowanej o temperaturze 100°C. Po 5 min ekstrakcji przesączano uzyskany napar dwustopniowo: 1) przez saszki wykonane z bibuły jakościowej średniej (61-69 g/m², Polskie Odczynniki Chemiczne, Polska), 2) uzyskany przesącz w ilości 10 cm³ filtrowano ponownie z wykorzystaniem filtra strzykawkowego Chromafil PES-45/25 (Macherey-Nagel, Niemcy). W przypadku herbat tzw. ekspresowych badany napar sporządzano jak wyżej z jednej saszki (torebki). W przypadku kaw typu instant napar przygotowywano z 1,0 g produktu, który zalewano 50 cm³ wody o temperaturze 100°C i filtrowano jednorazowo z wykorzystaniem wspomnianego filtra strzykawkowego. Z tak przygotowanych i przefiltrowanych naparów pobierano do analizy 2,5 cm³ i przenoszono do próbki wirówkowej o pojemności 15 cm³, dodawano 1,0 cm³ 25-procentowego chlorku wapnia oraz 2,5 cm³ acetonu. Próbkę chłodzono przez 30 min w lodówce w temperaturze -6°C. Powstały osad szczawianu odwirowywano przez 5 min przy 3000 obr/min. Płyn nad osadu dekantowano, dodawano 5,0 cm³ 10-procentowego kwasu siarkowego i przenoszono ilościowo uzyskany roztwór do kolbki stożkowej o pojemności 100 cm³, następnie rozpuszczano go na gorąco w łaźni wodnej w temperaturze 90°C. Miareczkowanie na gorąco wykonywano z użyciem 0,002 M roztworu nadmanganianu potasowego do uzyskania barwy różowej utrzymującej się około 1 min. Każde oznaczenie wykonywano w trzech powtórzeniach dla danego naparu. Oznaczoną i przeliczoną na 1,0 g suchej masy badanego produktu (czyli 1,0 g sypkiej, suchej herbaty lub kawy) oraz na 100 cm³ naparu ilość szczawianów zamieszczono w tabeli 3, a uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej z zastosowaniem programu Statistica 8.0 (StatSoft, USA). Rezultaty przedstawiono jako średnią (\bar{x}) i odchylenie standardowe (SD). Do porównania wyników między grupami produktów zastosowano test t Studenta.

Tabela 3. Wyniki oznaczania zawartości szczawianów w popularnych czarnych herbatach i kawach dostępnych na polskim rynku

Table 3. Determined content of soluble oxalate in some black teas and coffees available in Poland

Lp.	Nazwa handlowa	Liczba próbek	Średnia ±SD (mg/g suchego produktu)	Średnia ±SD (mg w 100 cm ³ naparu)	P
1	2	3	4	5	6
1	„Madras”	10	15,78 ±3,13 (10,50-18,90)	94,68 ±18,81 ^a (63,00-113,4)	0,0001*
2	„Yunnan”	8	18,23 ±7,97 (9,30-27,90)	109,35 ±47,84 ^a (55,80-167,40)	0,0054*
3	„Ceylon Sir Roger”	9	20,91 ±2,31 (19,65-27,00)	125,44 ±13,86 ^a (117,90-162,00)	0,0000*
4	„Saga”	7	11,97 ±3,17 (5,40-14,87)	33,52 ±8,87 ^b (15,15-41,63)	0,0034*

Tabela 3 – cd.

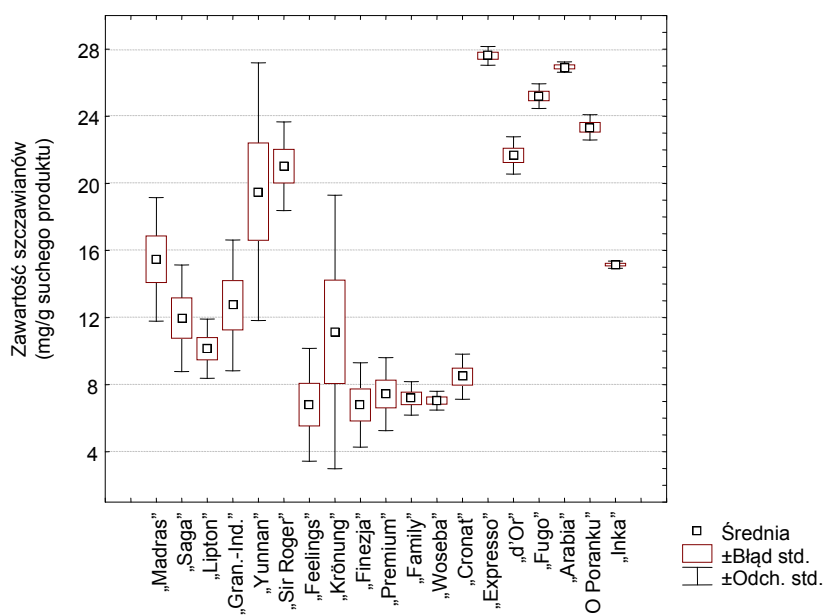
1	2	3	4	5	6
5	„Lipton”	10	9,59 ±1,70 (8,02-12,00)	38,36 ±6,80 ^c (32,08-48,00)	0,0036*
6	„Granulowana- -Indyjska”	7	12,73 ±3,90 (8,25-19,20)	76,37 ±23,38 ^a (49,50-115,20)	0,0049*
7	„MK Cafe Feelings”	8	7,16 ±3,26 (1,92-9,60)	42,93 ±19,59 ^a (11,52-57,60)	0,9399
8	„MK Cafe Premium”	10	8,25 ±2,06 (4,20-13,95)	48,42 ±12,36 ^a (28,80-59,40)	0,2636
9	„Jacobs Krönung”	10	9,39 ±7,23 (4,80-22,93)	56,35 ±43,39 ^a (28,80-137,58)	0,4481
10	„Jacobs Cronat Gold”	7	8,48 ±1,35 (6,75-9,90)	50,85 ±8,08 ^a (40,50-59,40)	0,0367*
11	„Tchibo Family”	7	7,18 ±1,00 (6,45-9,30)	43,07 ±5,98 ^a (38,70-55,80)	0,7895
12	„Prima Finezja”	10	8,43 ±3,55 (0,64-13,95)	50,58 ±21,34 ^a (25,20-83,70)	0,3683
13	„Mocca Fix-Woseba”	6	7,05 ±0,61 (6,30-7,65)	42,30 ±3,69 ^a (37,80-45,90)	0,4703
14	„Expresso Carte Noire”	6	27,60 ±0,61 (27,00-28,35)	165,60 ±3,69 ^d (162,00-170,10)	0,0001*
15	„Cafe d’Or”	7	21,66 ±1,12 (20,25-22,95)	129,99 ±6,69 ^d (121,50-137,70)	0,0001*
16	„Cafe Fugo”	6	25,20 ±0,80 (24,30-26,10)	151,20 ±4,83 ^d (145,80-156,60)	0,0001*
17	„Arabia”	8	27,00 ±0,34 (26,55-27,45)	162,00 ±2,04 ^d (159,30-164,70)	0,0001*
18	„O Poranku”	7	23,34 ±0,75 (22,50-24,30)	140,01 ±4,53 ^d (135,00-145,80)	0,0001*
19	„Inka”	6	15,15 ±0,23 (14,85-15,30)	90,90 ±1,39 ^d (89,10-91,80)	0,0001*

^a Dla naważki 3,0 g, ^b dla naważki 1,4 g (saszetka), ^c dla naważki 2,0 g (saszetka), ^d dla naważki 1,0 g.
W nawiasach podano zakres oznaczeń.

* Wyniki istotne statystycznie, $p < 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Wyniki oznaczeń szczawianów w badanych 149 próbkach naparów herbat, kaw mielonych oraz kaw instant zebrano w tabeli 3 oraz na rysunku 1. Należy zaznaczyć, że uzyskane wyniki dotyczą w większości przypadków naparów sporządzonych z ujednoliconej naważki 3,0 g analizowanych herbat i kaw, podczas gdy przeciętny konsument do otrzymania około 200 cm³ naparu używa zwykle niepełnej łyżeczki herbaty liściastej, około dwóch łyżeczek kawy mielonej i około jednej i 1/4 łyżeczki kawy rozpuszczalnej. W przypadku jednej pełnej małej łyżeczki orientacyjne masy tych produktów wynoszą: herbata liściasta „Lipton” – 2,356 g, herbata liściasta „Tetley” – 1,451 g, herbata granulowana „Lipton” – 2,446 g, kawa drobno mielona „Astra” – 3,105 g, kawa rozpuszczalna „Nescafe” – 1,66 g. W celu umożliwienia dokonania odpowiednich przeliczeń przez zainteresowane osoby zamieszczono w tabeli 3 wyniki oznaczeń wyrażone w miligramach kwasu szczawowego na 1,0 g suchej masy (suchego, sypkiego produktu) badanej przez nas herbaty lub kawy.



Rys. 1. Porównanie zawartości szczawianów w badanych czarnych herbatach i kawach

Fig. 1. Comparison of oxalate content in studied black teas and coffees

W analizowanych przez nas naparach sześciu rodzajów czarnych herbat zawartość szczawianów zawierała się w granicach od 33,52 do 125,44 mg w 100 cm³ i wynosiła średnio 79,62 mg w 100 cm³. Największą zawartość: 125,44 mg w 100 cm³ (czyli 20,91 mg/g suchej, sypkiej herbaty) stwierdzono w naparach herbaty liściastej „Ceylon Sir Roger”, natomiast najmniejszą zawartość oznaczono w naparze herbaty ekspresowej

„Saga” (33,52 mg w 100 cm³, czyli 11,97 mg/g suchej herbaty). Dużą zawartość szczawianów oznaczono także w naparach herbat liściastych „Yunnan” (109,35 mg w 100 cm³, czyli 18,23 mg/g suchej herbaty) oraz „Madras” (94,68 mg w 100 cm³, czyli 15,78 mg/g suchej herbaty). Herbaty „Saga” oraz „Granulowana-Indyjska” charakteryzowały się zbliżoną zawartością szczawianów – na poziomie około 12 mg/g suchego produktu, natomiast ze względu na różną postać handlową, tj. saszetka (zawierająca 1,4 g suchej herbaty) lub granulata, zawartość szczawianów w 100 cm³ naparu tych dwóch herbat różniła się ponad dwukrotnie (por. tab. 3).

CHARRIER i IN. (2002) oznaczyli w herbacie indyjskiej „Lipton” ilość szczawianów na poziomie 2,99 mg/g suchej (sypkiej) herbaty, natomiast, według tych autorów, średnia zawartość szczawianów w czarnych herbatach ekspresowych wynosiła 4,68 mg/g suchego produktu, czyli herbaty używanej do zaparzania napoju. Autorzy ci wykazali także, że czarne herbaty liściaste, podobnie jak w przeprowadzonych przez nas badaniach, zawierają zwiększoną ilość szczawianów – na poziomie 5,11 mg/g suchego produktu, jednakże otrzymywali oni napary z saszetek (torebek) z herbatą o masie 2,08 g. MASSEY (2007) uzyskała wyniki w zakresie 48-92 mg w 100 cm³ naparu czarnej herbaty. W badaniach HONOW i HESSEGO (2002) z zastosowaniem HPLC uzyskano wartości w zakresie 4-6 mg w 100 g suchej herbaty. Zbliżony wynik uzyskali także TSAI i IN. (2005), którzy z użyciem testów enzymatycznych „Trinity Biotech” stwierdzili średnią zawartość szczawianów w czarnej herbacie w ilości 4,82 mg w 100 g suchej herbaty. ZAREMSKI i HODKINSON (1962), w zależności od czasu zaparzania i wielkości naważki, oznaczyli zawartość szczawianów w przedziale od 4,6 do 11,5 mg w 100 cm³ naparu czarnej herbaty indyjskiej, natomiast w suchych liściach takiej herbaty wykazali poziom od 3,75 do 14,5 mg/g. MCKAY i IN. (1995) także potwierdzili proporcjonalną zależność ilości szczawianów w naparze od czasu zaparzania czarnej herbaty.

W badanych próbkach naparów z siedmiu różnych kaw mielonych zawartość szczawianów mieściła się w granicach od 42,30 mg w 100 cm³ (czyli 7,05 mg/g suchej mielonej kawy) do 56,35 mg w 100 cm³ (czyli 9,39 mg/g suchego produktu) i średnio wyniosła 47,94 mg w 100 cm³ (czyli 7,99 mg/g suchego produktu). Największą zawartość szczawianów oznaczono w naparach z kawy mielonej „Jacobs Krönung”: 56,35 mg w 100 cm³, natomiast najniższe stężenia stwierdzono w próbkach naparów z kaw mielonych „Mocca Fix-Woseba” (42,30 mg w 100 cm³), „MK Cafe Feelings” (42,93 mg w 100 cm³) oraz „Tchibo Family” (43,07 mg w 100 cm³). Napary uzyskane z pozostałych gatunków kawy mielonej charakteryzowały się zbliżoną zawartością szczawianów (por. tab. 3).

Dostępne dane literaturowe dotyczące zawartości szczawianów w naturalnych kawach mielonych są bardzo rozbieżne i trudne do porównania, co jest uwarunkowane różnorodnością technologicznych sposobów palenia, mielenia i mieszania kawy, zastosowaniem rozmaitych metod analitycznych do oznaczania szczawianów, odmiennymi warunkami ekstrakcji i różnymi sposobami przygotowania naparów, jak również wykorzystaniem do ich przygotowania naważek kawy o różnej masie. NOONAN i SAVAGE (1999) oznaczyli zawartość szczawianów w kawie naturalnej w przedziale od 0,5 do 1,5 mg/g suchej kawy, z zastrzeżeniem, że analiza dotyczyła świeżo palonych i drobno zmielonych ziaren kawy. W badaniach HONOW i HESSEGO (2002) z wykorzystaniem techniki HPLC w naparze kawy przygotowanym z 30,0 g grubo zmielonych ziaren zaparzonego 1,0 dm³ wody o temperaturze 70°C stwierdzono zawartość szczawianów

na poziomie 0,6 mg w 100 cm³. W prowadzonych przez ZAREMBSKIEGO i HODKINSON (1962) na początku lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku badaniach dotyczących składu diety Anglików oznaczono szczawiany na poziomie 57 mg w naparze kawy instant („Nescafe”) uzyskanej z ziaren gatunku *Arabika* i sporządzonym przez 2 min z 2,0 g tej kawy rozpuszczonej w 100 cm³ wody o temperaturze 40°C. GALLI i BARBAS (2004) oznaczyli w badaniach z wykorzystaniem elektroforezy kapilarnej zawartość kwasu szczawiowego w kawie mielonej na poziomie 0,256 mg/g suchego produktu. Próbkę do badań były przygotowywane z 1,0 g średnio zmielonej kawy i ekstrahowane przez 10 min za pomocą 10 cm³ zimnej wody o temperaturze 20°C.

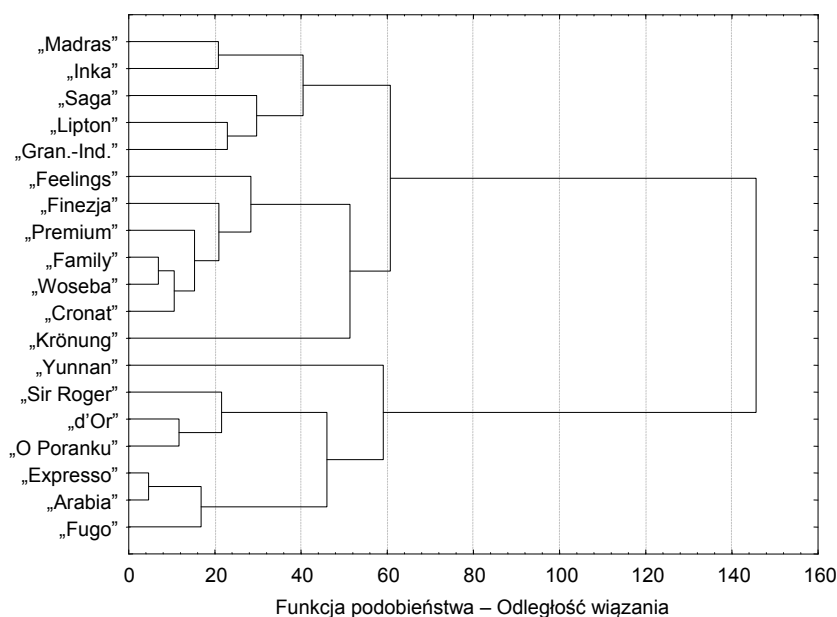
W dostępnej literaturze brakuje danych na temat zawartości szczawianów w kawach rozpuszczalnych typu instant. W przeprowadzonych przez nas badaniach średnia zawartość szczawianów w naparach z pięciu kaw tego rodzaju kształtowała się na poziomie 152,19 mg w 100 cm³ (czyli 25,36 mg/g suchego produktu). W materiałach informacyjnych przygotowanych dla pacjentów z kamicą nerkową przez Uniwersyteckie Centrum Medyczne w Pittsburgu (LOW OXALATE DIET 2003) naturalne kawy rozpuszczalne (instant) zakwalifikowano do produktów o bardzo dużej zawartości szczawianów, kształtującej się na poziomie od 7 do 700 mg w 240 cm³ naparu, brak jednak informacji na temat wielkości naważki kawy, sposobu parzenia oraz metody analitycznej zastosowanej do oznaczenia zawartości szczawianów.

Badanymi przez nas produktami o najwyższym średnim poziomie szczawianów były napary z kawy rozpuszczalnej „Expresso Carte Noire” (165,60 mg w 100 cm³, czyli 27,60 mg/g suchego produktu) oraz „Arabia” (162,00 mg w 100 cm³, czyli 27,00 mg/g suchego produktu). Mniejszą średnią zawartością oznaczanych szczawianów charakteryzowały się napary z kawy rozpuszczalnej „Cafe Fugo” (151,20 mg w 100 cm³, czyli 25,20 mg/g suchej kawy) oraz napary z kawy rozpuszczalnej „O poranku” (140,01 mg w 100 cm³, czyli 23,34 mg/g suchej kawy), będącej mieszanką kawy naturalnej i zbożowej w proporcji 30:70 w/w. Stosunkowo małą średnią zawartość szczawianów oznaczono w naparach kawy rozpuszczalnej „Cafe d’Or” (129,99 mg w 100 cm³, czyli 21,66 mg/g suchej kawy). Najmniejszą zawartość oznaczono w naparach z produkowanej w Polsce rozpuszczalnej kawy zbożowej „Inka”, tj. 90,90 mg w 100 cm³, czyli 15,15 mg/g suchej kawy.

W przedstawionych wynikach analiz zwraca uwagę fakt, że zakres zawartości szczawianów oznaczonych w badanych naparach kawy mielonej „Jacobs Krönung”, „Prima Finezja”, „MK Cafe Premium”, a także czarnej herbaty „Madras”, „Saga”, „Granulowana-Indyjska” oraz „Yunnan” jest bardzo szeroki (por. rys. 1), co może być spowodowane różnicami surowcowymi, a w przypadku herbat może wynikać przede wszystkim z różnic odmianowych, warunków agrotechnicznych, okresu zbioru i technologii przetwarzania liści herbaty. W przypadku kaw dodatkowo wpływ wywierają procesy pozyskiwania i palenia kawy oraz technologia otrzymywania ekstraktu z kawy.

Wyniki przeprowadzonego testu t Studenta potwierdzają istotne statystycznie różnice w zawartości szczawianów w badanych naparach czarnych herbat oraz kaw rozpuszczalnych względem zmiennej grupującej (kawa mielona „Mocca Fix-Woseba”) na poziomie istotności $p < 0,05$. Różnice wyników dotyczących średniej zawartości szczawianów w naparach większości badanych marek handlowych kawy mielonej nie są istotne statystycznie (por. tab. 3).

Uzyskane przez nas wyniki oznaczania szczawianów w naparach czarnych herbat i kaw (wyrażone w miligramach na 1 g suchego produktu, tab. 3) mogą być zastosowane do analizy klasyfikacyjnej (taksonomicznej) badanych produktów, umożliwiając ich identyfikację, standaryzację i kontrolę jakości. Na rysunku 2 przedstawiono dendrogram (drzewo klasyfikacyjne) badanych 149 próbek naparów obliczony z zastosowaniem jednej z metod statystyki wielowymiarowej, tzw. hierarchicznej analizy skupień (STANISZ 2007). Rysunek ten obrazuje wynik grupowania badanych herbat i kaw ze względu na istotne statystycznie podobieństwo zawartości szczawianów w tych produktach. Dendrogram ten uzyskano, stosując procedurę najdalszego sąsiedztwa jako algorytm aglomeracyjny oraz procedurę Manhattan do obliczeń funkcji podobieństwa, które są dostępne w pakiecie programów statystycznych Statistica v. 8.0 (STANISZ 2007). Na rysunku 2 kolejność i sąsiedztwo badanych produktów oraz ich skupień (klasterów) na osi rzędnych przedstawia ich jakościowe podobieństwo ze względu na zawartość szczawianów jako rozpatrywaną cechę grupującą, natomiast widoczny wzrost wartości liczbowej funkcji podobieństwa (tzw. odległości wiązania) na osi odciętych wskazuje ilościowo na obniżający się stopień podobieństwa wyróżnionych skupień badanych produktów. Widać wyraźnie, że herbaty o podobnej małej (< 10 mg/g) i średniej (10-15 mg/g) zawartości szczawianów, takie jak „Madras”, „Inka”, „Saga”, „Lipton”, „Gran.-Ind.”, zostały zgrupowane w jeden osobny klaster, natomiast herbaty liściaste o podobnej, ale dużej zawartości szczawianów (15-21 mg/g), takie jak „Ceylon Sir Roger” i „Yunnan”, są ulokowane obok siebie i w dużej odległości od poprzedniego



Rys. 2. Dendrogram (drzewo klasyfikacyjne) wskazujący na podobieństwo badanych czarnych herbat i kaw ze względu na zawartość szczawianów

Fig. 2. Dendrogram (classification tree) showing similarity of studied black teas and coffees in view of their oxalate content

klasteru. Zwraca uwagę fakt, iż wszystkie badane kawy mielone o małej zawartości szczawianów (< 10 mg/g) zostały zgrupowane obok siebie i w osobnym klasterze, który jest zupełnie odrębny zarówno od klasterów badanych herbat, jak i od klasteru utworzonego przez kawy typu instant o bardzo dużej zawartości szczawianów (21-28 mg/g). Jedynym produktem, którego klasyfikacja na rysunku 2 nie pokrywa się z jego funkcjonalnym rodzajem, jest kawa zbożowa typu instant „Inka”, która została umieszczona w klasterze utworzonym przez herbaty o małej i średniej zawartości szczawianów (10-15 mg/g). Użycie większej liczby parametrów opisujących właściwości badanych herbat i kaw, np. zawartości poszczególnych katechin, ksantyn czy składników mineralnych jako cech grupujących podczas obliczeń metodami statystyki wielowymiarowej, pozwoliłoby na uniknięcie tego typu błędów klasyfikacyjnych.

Podsumowanie

Wykazano, że grupą produktów na polskim rynku żywnościowym o bardzo dużej zawartości szczawianów są kawy typu instant, w których zawartość szczawianów jest prawie trzykrotnie większa niż w naturalnych kawach mielonych. Badania przeprowadzone przez nas z wykorzystaniem popularnych marek handlowych czarnych herbat i kaw mielonych oraz kaw typu instant wskazują na konieczność systematycznego oznaczania i monitorowania zawartości szczawianów w celu ich normalizacji i standaryzacji także w innych artykułach spożywczych zaliczanych do używek, a traktowanych jako żywność funkcjonalna i zdrowotna (herbatki odchudzające, uspokajające, rozgrzewające, batony i pigułki herbaciane, etc.).

Literatura

- CHARRIER M.J.S., SAVAGE G.P., VANHANEN L., 2002. Oxalate contents and calcium binding capacity of tea and herbal teas. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* 11: 298-301.
- CURHAN G., WILLET W., RIMM E., STAMPFER M., 1997. Family history and risk of kidney stones. *J. Am. Soc. Nephrol.* 8: 1568-1573.
- GALLI V., BARBAS C., 2004. Capillary electrophoresis for the analysis of short-chain organic acids in coffee. *J. Chromatogr. A* 1032: 299-304.
- GASIŃSKA A., GAJEWSKA D., 2007. Tea and coffee as the main sources of oxalate in diets of patients with kidney oxalate stones. *Rocz. PZH* 58: 61-67.
- HOLMES R.P., ASSIMOS D.G., 2004. The impact of dietary oxalate on kidney stone formation. *Urol. Res.* 32: 311-316.
- HONOW R., HESSE A., 2002. Comparison of extraction methods for the determination of soluble and total oxalate in foods by HPLC-enzyme-reactor. *Food Chem.* 78: 511-521.
- LOW OXALATE DIET, 2003. University of Pittsburgh Medical Center, Pittsburgh, USA. [<http://www.upmc.com/HealthAtoZ/patienteducation/Documents/LowOxalateDiet.pdf>].
- MARCASON W., 2006. Where can i find information on the oxalate content of foods? *J. Am. Diet. Assoc.* 106: 627-628.
- MASSEY L.K., 2007. Food oxalate: factors affecting measurement, biological variation, and bioavailability. *J. Am. Diet. Assoc.* 107: 1191-1194.

- MCKAY D., SEVIOUR P., COMERFORD A., VASDEV S., MASSEY M.K., 1995. Herbal tea: an alternative to regular tea for those who form calcium oxalate stones. *J. Am. Diet. Assoc.* 95: 360-361.
- NOONAN S.C., SAVAGE G.P., 1999. Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* 8: 64-74.
- POROWSKI T., ZOCH-ZWIERZ W., POROWSKA H., JEDASZKO I., 2006. Stężenie anionu szczawianowego w osoczu dzieci leczonych antybiotykami β -laktamowymi. *Pol. Merk. Lek.* 20: 159-163.
- RAMELLO A., VITALE C., MARANGELLA M., 2000. Epidemiology of nephrolithiasis. *J. Nephrol.* 13: 45-50.
- ROCZNIK statystyczny. 2004. GUS, Warszawa. [http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/PUBL_stan_zdrowia_2004.pdf].
- SERIO A., FRAIOLI F., 1999. Epidemiology of nephrolithiasis. *Nephron* 81: 26-30.
- SIENER R., HESSE A., 2002. The effect of different diets on urine composition and the risk of calcium oxalate crystallization in healthy subjects. *Eur. Urol.* 42: 289-296.
- STAMATELOU K., FRANCIS M.E., JONES C.A., NYBERG L.M., CURHAN G.C., 2003. Time trends in reported prevalence of kidney stones in the United States: 1976-1994. *Kidney Int.* 63: 1817-1823.
- STANISZ A., 2007. Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem Statistica PL na przykładach z medycyny. T. 3. Analizy wielowymiarowe. StatSoft, Kraków.
- TALATAJ M., TOBOŁA M., MARCINOWSKA-SUCHOWIERSKA E., 2009. Kamica układu moczowego – prewencja i leczenie farmakologiczne. *Post. Nauk Med.* 5: 387-394.
- THORLEIFSSON G., HOLM H., EDVARDSSON V., WALTERS G.B., STYRKARSDOTTIR U., GUDBJARTSSON D.F., SULEM P., HALLDORSSON B.V., DE VEGT F., D'ANCONA F.C., DEN HEIJER M., FRANZSON L., CHRISTIANSEN C., ALEXANDERSEN P., RAFNAR T., KRISTJANSSON K., SIGURDSSON G., KIEMENEY L.A., BODVARSSON M., INDRIDASON O.S., PALSSON R., KONG A., THORSTEINSDOTTIR U., STEFANSSON K., 2009. Sequence variants in the CLDN14 gene associate with kidney stones and bone mineral density. *Nat. Genet.* 41: 926-930.
- TSAI J.Y., HUANG J.K., WU T.T., LEE Y.H., 2005. Comparison of oxalate content in foods and beverages in Taiwan. *J. Taiwan Urol. Assoc.* 16: 93-98.
- ZAREMBSKI P.M., HODKINSON A., 1962. The oxalic acid content of English diets. *Br. J. Nutr.* 16: 627-634.

EVALUATION OF OXALATE CONTENT IN BREWS OF BLACK TEAS AND COFFEES AVAILABLE IN POLAND

Summary. In this study the content of soluble oxalate in brews of 149 samples of black teas, as well as crushed and instant coffees was determined using oxidimetric method. It was shown that the average content of soluble oxalate reaches the highest value in instant coffees (152.19 mg in 100 cm³ of brews or 25.36 mg/g of dry mass), compared with the mean content in black teas (89.19 mg in 100 cm³ or 14.87 mg/g) and crushed coffees (47.94 mg in 100 cm³ or 7.96 mg/g). It was also found that in sample of instant coffee, which was mixed product of natural coffee and grain cereals coffee 30:70 w/w, contained reduced concentration of soluble oxalate in comparison with crushed whole natural coffees. Higher mean content of the oxalate was determined in an instant coffee obtained by spray-drying technology, and subsequently underwent a process of agglomeration, in relation to the instant coffee products subjected to freeze-drying. However, no significant differences were shown in mean oxalate content in the analysed seven commercial brands of crushed coffees. The obtained results indicated that black teas in the form of whole leaves were characterised by a higher mean oxalate content than highly disintegrated black teas

packed to the ready-to-use tea bags. The highest mean oxalate content was determined in leaf teas from Sri Lanka “Ceylon Sir Roger” (125.44 mg in 100 cm³ or 20.91 mg/g), Chinese origin tea “Yunnan” (109.35 mg in 100 cm³ or 18.23 mg/g) and Indian origin tea “Madras” (94.68 mg in 100 cm³ or 15.78 mg/g). By contrast, the Indian teas packed in tea bags presented following mean level of soluble oxalates: 33.52 mg in 100 cm³ or 11.97 mg/g (“Saga”) and 38.36 mg in 100 cm³ or 9.59 mg/g (“Lipton”).

Key words: oxalate acid, oxalates, coffee, black tea, kidney stones, nephrolithiasis

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Grzegorz Bazylak, Katedra i Zakład Bromatologii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Jagiellońska 13, 85-067 Bydgoszcz, Poland, e-mail: gbazylak@cm.umk.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

29.03.2010

Do cytowania – For citation:

*Sperkowska B., Bazylak G., 2010. Analiza zawartości szczawianów w naparach czarnych herbat i kaw dostępnych na polskim rynku. *Nauka Przyr. Technol.* 4, 3, #42.*