

*Paulina Witt, Maria Śmiechowska*

## OCENA ZAWARTOŚCI KWASU SZCZAWIOWEGO JAKO SKŁADNIKA ANTYODŻYWCZEGO W CYDRACH

Katedra Towaroznawstwa i Zarządzania Jakością  
Akademii Morskiej w Gdyni  
Kierownik: prof. dr hab. inż. P. Przybyłowski

*Cydry są bogate w szereg związków odżywczych, jednak zawierają również szczawiany, które są związkami antyżywniowymi. W pracy omówiono występowanie szczawianów w żywności oraz ich toksykologiczne aspekty, a także dokonano oceny porównawczej kwasu szczawiowego w próbkach pochodzących od polskich i zagranicznych producentów cydru. Rozpuszczalne szczawiany w cydrze oznaczano metodą nadmanganometryczną w oparciu o reakcję wytrącania. próbki zawierały bardzo zróżnicowaną ilość tych związków, od 18,00 do 283,50 mg/dm<sup>3</sup> w cydrach polskich producentów oraz od 96,75 do 245,25 mg/dm<sup>3</sup> w cydrach produkcji zagranicznej.*

Słowa kluczowe: kwas szczawiowy, szczawiany, cydr, manganometria.  
Key words: oxalic acid, oxalates, cider, permanganometry.

Cydr jest produktem atrakcyjnym sensorycznie, który przechodzi renesans swojej popularności w Polsce. Jest on szczególnie popularny w Wielkiej Brytanii, północnej Francji, Belgii, Irlandii i na Litwie (1), a od kilku lat także w Polsce. Surowcem do produkcji cydru jest moszcz jabłkowy, czyli przefermentowany sok z jabłek (2, 3). Cechy sensoryczne cydru zależą głównie od odmiany jabłek wykorzystanych do produkcji. Specyficzny jabłkowy, kwaskowy posmak cydru oraz jego barwa od lekkosłomkowej do ciemnożółtej, a także substancje bioaktywne i antyodżywcze przechodzą z jabłek do moszczu (4, 5). W krajach, gdzie cydr ma wielowiekową tradycję, do jego produkcji przeznaczają się specjalne odmiany jabłek zwanych cydrowymi. Cydry w swoim składzie zawierają wiele cennych składników między innymi związki fenolowe oraz witaminę C. *Kwaśniewska i Wieczorek* oznaczyły stosunkowo duże ilości polifenoli w cydrach (od 239,54 do 582,44 mg/dm<sup>3</sup>) (6), co może pozytywnie oddziaływać na nasz organizm poprzez działanie antykancerogenne. Profil polifenolowy cydru zależy od odmiany jabłek, klimatu w jakim dojrzewają, stopnia dojrzałości, warunków przechowywania oraz sposobu przetwarzania. Przyjmuje się, że w jabłkach znajduje się najwięcej procyanidów (40–89%), następnym pod względem zawartości jest kwas hydroksycynamonowy, kolejno dihydrochalkony, flawonole, antocyjany oraz flawon-3-ole (7).

W 2014 r. wyraźnie wzrosło zainteresowanie polskim cydrem, do czego przyczyniło się rosyjskie embargo na owoce i warzywa (1, 8). We wspomnianym roku nastąpił czterokrotny wzrost konsumpcji cydrów, produkcja wyniosła 8–9 mln litrów

(8, 9), dwa lata później wyprodukowano w Polsce już ponad 10 mln litrów cydru (10). Wzrost popularności tego napoju wśród polskich konsumentów skłania do refleksji nad bezpieczeństwem jego spożywania ze względu na możliwość występowania w nim związków antyodżywczych. Do związków antyodżywczych występujących w cydrach należą m.in. kwas szczawiowy i jego pochodne.

Kwas szczawiowy jest naturalnie występującym składnikiem w świecie roślin i zwierząt. Związki te są uważane za antyodżywcze ze względu na ich działanie hamujące biodostępność wapnia i magnezu oraz zaburzenie metabolizmu wchłaniania przez organizm wymienionych pierwiastków z pożywienia. Niektóre rośliny mają zdolność kumulowania kwasu dikarboksylogowego. W roślinach występuje kilka prekursorów kwasu szczawiowego między innymi glioksylan i kwas L-askorbinowy (11).

Przyczyny występowania kwasu szczawiowego w roślinach nie zostały do końca wyjaśnione. Istnieją pewne przypuszczenia, że wysoka zawartość kwasu szczawiowego może chronić rośliny ze względu na jego wpływ na smak, fakturę i zmianę kwasowości. Sugerowano także, że w roślinach może on stanowić regulator pH oraz osmoregulator (12).

Szczawiany powszechnie występują w roślinach, przy czym są niepożądane w diecie człowieka ze względu na ich negatywne skutki (12). Występują one w postaci soli rozpuszczalnych w wodzie, w połączeniu z jonami  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{NH}_4^+$ , podczas gdy nierozpuszczalne sole tworzą się przez łączenie z jonami  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Fe}_2^+$  i  $\text{Mg}_2^+$ . Szczawiany nierozpuszczalne nie są wchłaniane w przewodzie pokarmowym i są bezpośrednio wydalane z kałem. Dostarczenie wysokich ilości szczawianów do diety jest niebezpieczne ze względu na ich negatywne skutki dla zdrowia (13). Do formy rozpuszczalnej kwasu szczawiowego należą jedno- lub dwupodstawione sole kwasu z litowcami i estry, a do nierozpuszczalnej – sole wapnia i magnezu. Podaż rozpuszczalnych szczawianów w diecie nie jest ich jedynym źródłem w naszym organizmie, odpowiada, zależnie od diety, za 20–50% obecności szczawianów, które są wydalane z moczem. Szczawiany są endogennie syntetyzowane w wyniku metabolizmu kwasu askorbinowego i glioksalanów, jako końcowy produkt przemian seryny, alaniny i glicyny (14).

Szczawiany rozpuszczalne są absorbowane przez organizm ludzki i przyczyniają się do wzrostu stężenia kwasu szczawiowego w moczu (15). Przy przesyleniu moczu szczawianami, może się on krystalizować w postaci nierozpuszczalnej soli, jako szczawianu wapnia i jako kamieni nerkowych. Szczawiany dodatkowo mogą powodować odwapnienia kości, zapalenia stawów, prowadzić do zaburzeń kurczliwości mięśni i pracy serca (16).

Badania wykazały, że dopuszczalne dzienne spożycie (ADI) szczawianów dla osoby dorosłej powinno wynosić 250 mg dziennie (17). W Europie Zachodniej przeciętne spożycie szczawianów w żywności wynosi od 100 do 150 mg dziennie. Nadmierne wydalanie szczawianów z moczem (powyżej 60 mg dziennie), przyczynia się do krystalizacji szczawianu wapnia w drogach moczowych i jest jednym z najczęstszych przyczyn kamicy nerkowej (18).

Celem badań było określenie i porównanie zawartości kwasu szczawiowego w wybranych cydrach dostępnych na Trójmiejskim rynku.

## MATERIAŁ I METODY

W pracy dokonano charakterystyki towaroznawczej cydru, przedstawiono wybrane aspekty toksykologiczne szczawianów. Analizę zawartości szczawianów przeprowadzono na 22 próbkach cydru, które podzielono na dwie równe grupy w zależności od miejsca produkcji (polskie i zagraniczne). Analizie poddano cydry polskie: Złoty sad, Green Mill Cider, Dobroński, Miłosławski, Appcider, Polski klasyczny, Lubelski, Desire, 7 Sadów, Smiller, Cider Inn oraz napoje importowane: Strongbow, de Cidre de Normandie, Cidrebouché de Betagne, Stassen, Sidra el Gaitego, Gaymers, Magners, Cidre la' colvert, Sherwood, Stowfordpress oraz Cydr z gór Orlickich, które były wyprodukowane w Belgii, Wielkiej Brytanii, Irlandii, Słowacji, Francji, Estonii, Hiszpanii, Czechach i Litwie. Wszystkie próbki cydrów zostały zakodowane. Próbki polskich producentów znakowano za pomocą symboli od PL1 do PL11, a próbki zagranicznych producentów oznaczono symbolem od Z1 do Z11.

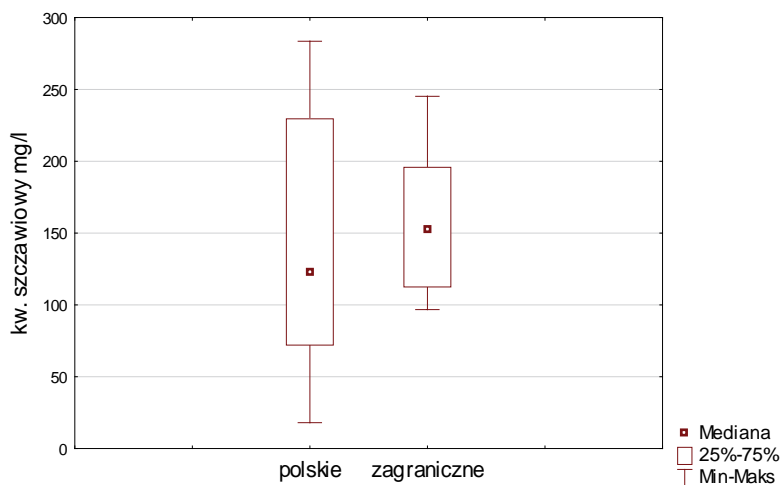
Wszystkie polskie cydry zawierały 4,5%, natomiast importowane zawierały od 4,1 do 5,5% objętości alkoholu. Produkty polskie były półsłodkie lub słodkie, co oceniono organoleptycznie oraz na podstawie zawartości ekstraktu ogólnego, gdyż producenci rzadko informują o stopniu wytrawności na etykiecie, z kolei 2 cydry importowane były wytrawne, jeden półwytrawny, a pozostałe autorzy badania zakwalifikowali jako półsłodkie. Zbadano produkty tradycyjne (naturalne) – otrzymane z jabłek, bez obcych dodatków smakowych. Oceniane cydry były napojami lekko musującymi lub musującymi, sztucznie wysyconymi CO<sub>2</sub>. Wszystkie cydry poza próbkami P6 i P11 były napojami pasteryzowanymi. Badane produkty były dodatkowo konserwowane siarczynami.

Wyniki opracowano statystycznie z wykorzystaniem jednoczynnikowej analizy wariancji, na poziomie istotności  $p=0,05$  oraz tabel liczości przypadków w (n) grupach przy użyciu pakietu do statystycznej analizy danych Statistica 12 oraz pakietu Microsoft Excel 2010.

Zawartość rozpuszczalnej frakcji kwasu szczawiowego oznaczono za pomocą metody manganianometrycznej, gdzie szczawiany wytrącono za pomocą soli wapniowej. Do badanej próbki dodano CaCl<sub>2</sub> o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, ochładzано w temp. 5°C, odwirowywano osad, a następnie rozpuszczono w kwasie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po rozpuszczeniu miareczkowano na gorąco roztworem KMnO<sub>4</sub> o stężeniu 0,002 mol/dm<sup>3</sup> do pojawienia się różowego zabarwienia utrzymującego się przez 30 s (19).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

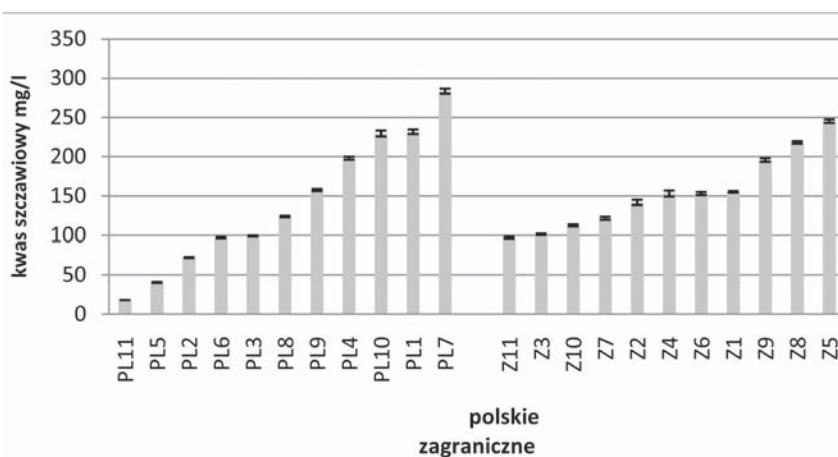
Z przeprowadzonych badań wynika, że cydr zawiera związki antyodżywcze, do których należą szczawiany. Średnia zawartość kwasu szczawiowego w cydrach polskich była nieznacznie niższa niż w cydrach importowanych i wynosiła 141,34±86,72 mg/dm<sup>3</sup> w stosunku do 154,02±48,16 mg/dm<sup>3</sup> dla cydrów zagranicznych (ryc. 1). Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic ( $p>0,05$ ) pomiędzy stężeniem kwasu szczawiowego w badanych polskich i zagranicznych cydrach.



Ryc. 1. Średnia zawartość szczawianów rozpuszczalnych w cydrach.

Fig. 1. Average content of soluble oxalates in cider.

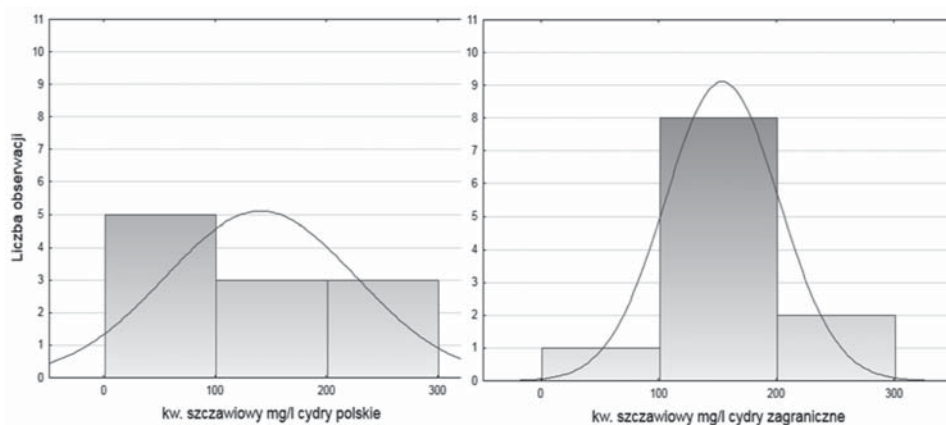
Próbki zawierały bardzo zróżnicowaną ilość rozpuszczalnych szczawianów, od 18,00 do 283,50 mg/dm<sup>3</sup> w cydrach polskich producentów oraz od 96,75 do 245,25 mg/dm<sup>3</sup> w cydrach produkcji zagranicznej. Największą ilość kwasu szczawiego stwierdzono w próbce PL7 – wynik powyżej 250 mg/dm<sup>3</sup>, najniższą zawartość szczawianów zawierały próbki PL11 i PL5 (poniżej 50 mg/dm<sup>3</sup>), natomiast cydry zagraniczne zawierały bardziej zrównoważoną zawartość kwasu szczawiego, gdzie odchylenie standardowe było wyższe niemal o 40 jednostek w porównaniu do próbek polskich (ryc. 2).



Ryc. 2. Zawartość rozpuszczalnych szczawianów w cydrach polskich i zagranicznych.

Fig. 2. The content of soluble oxalate in Polish and foreign cider.

Rycina nr 3 przedstawia licznosci obserwacji wyników z podziałem na trzy przedziały zawartości kwasu szczawiowego. W wykresu wynika, że w cydrach polskich producentów najliczniejszą grupę stanowią cydry zawierające do 100 mg/dm<sup>3</sup> (45,45%), z kolei najliczniejszą grupą wśród cydrów zagranicznych jest grupa od 100 do 200 mg/dm<sup>3</sup>, w której znajduje się aż 72,73% wyników. Wśród cydrów zagranicznych producentów jedynie jeden cydr znajduje się w grupie poniżej 100 mg kwasu szczawiowego/dm<sup>3</sup> cydru.



Ryc. 3. Częstość obserwowanych wyników w cydrach polskich i zagranicznych.

Fig. 3. Frequency of observed results in Polish and foreign cider.

## WNIOSKI

1. Zawartość szczawianów w cydrach produkowanych w Polsce wynosiła od 18,00 do 283,50 mg/dm<sup>3</sup> oraz od 96,75 do 245,25 mg/dm<sup>3</sup> w cydrach produkowanych za granicą dostępnych na polskim rynku.

2. Analiza statystyczna wykazała, że miejsce produkcji nie ma istotnego wpływu na zawartość rozpuszczalnych szczawianów w cydrach, co wskazuje na duże podobieństwo oferowanych w Polsce cydrów pod względem zawartości szczawianów w porównaniu do produktów zagranicznych, które posiadają dużo dłuższą tradycję cydrownictwa.

3. Stosunkowo niskie zawartości kwasu szczawiowego pozwalają sklasyfikować cydr jako produkt spożywczy bezpieczny dla zdrowia konsumenta, przy zachowaniu zróżnicowanej diety bogatej w wapń.

P. Witt, M. Śmiechowska

## EVALUATION OF THE CONTENT OF OXALIC ACID AS AN ANTINUTRIENT INGREDIENT IN CIDER

## Summary

The cider is of high sensory, which is undergoing a renaissance of its popularity in Poland. However, it also contains antinutrients, which include are oxalates. Oxalic acid is one of the many antinutrients found in cider. In this work was presented the presence of oxalates in food products as well as their toxicological aspects. The objective of this study was to comparatively evaluate the presence of oxalic acid in samples of Polish and foreign producers of cider. The contents of soluble oxalates in cider with regard to the production place of cider have been presented herein. The soluble oxalates in cider were determined by the permanganometric method based on the precipitation reaction. The authors of this study analyzed 22 samples of cider. The oxalates content in cider obtained from polish production ranged from 18.00 to 283.50 mg/l and from 96.75 to 245.25 mg /l in cider from a foreign production. The statistical analysis showed that the place of production doesn't significantly influenced the content of oxalates.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Fraćek G.*: Dajmy szansę cydrom w Polsce. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 2012; 11-12: 4-6. – 2. *Le Quééré J.M., Hussonb F., Renarda C.M.G.C., Primault J.*: French cider characterization by sensory, technological and chemical evaluations. LWT- Food Science and Technology, 2006; 39: 1033-1044. – 3. *Majda D.*: Cydr to cydr. Przegląd Gastronomiczny, 2013; 11: 32. – 4. *Witt P., Śmiechowska M.*: Analiza jakościowa cydrów jabłkowych dostępnych na rynku Trójmiasta. Bezpieczeństwo zdrowotne żywności: aspekty mikrobiologiczne, chemiczne i ocena towaroznawcza, red. *Stadnik J., Jackowska I.*, Wydawnictwo PTTŻ Kraków 2015: 249-358. – 5. *Witt P., Śmiechowska M., Kłobukowski F.*: The presence of oxalates in the cocoa powder from organic and conventional plantations. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering. 2016; 61(4): 218-222. – 6. *Kwaśniewska D., Wieczorek D.*: Ocena właściwości przeciwutleniających cydrów. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2016; 6 (109): 80-89. – 7. *Riekestina-Dolge R., Kruma Z., Dimins F., Straumite E., Karklina D.*: Phenolic composition and sensory properties of ciders produced from Latvian apples. Proc. Latv. Univ. Agr., 2014; 31, 326, 39-45. – 8. *Kostrzewski L., Mięczyński P.*: Rekordowy wzrost spożycia cydru, ale i tak Polska tonie w jabłkach. Gazeta Wyborcza, 2014; 257: 28. – 9. *Węglewski M.*: Cydr reaktywacja, Newsweek, 2017; 20: 68-70. – 10. *Woźniak B.*: Ambra inwestuje 2 mln zł w zakład i produkcję cydru, chce dać odpór branży piwnej. Portal spozywczy.pl, 02.06.2017: 1-2.

11. *Kostman T.A., Tarlyn N.M., Loewey F.A., Franceschi V.R.*, Plant Physiol, 2001; 125: 634-640. – 12. *Noonan S.C., Savage G.P.*: Oxalate content of foods and its effect on humans. Asia Pacific J. Clin. Nutr., 1999; 8(1): 64-74. – 13. *Siener R., Schade N., Nicolay C., von Unruh G.E., Hesse A.*: The efficacy of dietary intervention on urinary risk factors for stone formation in recurrent calcium oxalate stone patients. J. Urol, 2005; 173: 1601-1605. – 14. *Holmes R.P., Goldman H.O., Assimos D.G.*: Contribution of dietary oxalate to urinary oxalate excretion. Kidney Int., 2001; 59: 270-276. – 15. *Lewandowski S., Rodgers A.L.*: Idiopathic calcium oxalate urolithiasis: risk factors and conservative treatment. ClinicaChim. Acta, 2004; 345: 17-34. – 16. *Massey L.K.*: Food oxalate: Factors affecting measurement, biological variation, and bioavailability. J. Am. Diet. Assoc, 2007; 107(7): 1191-1194. – 17. *Robertson W.G.*: Role of dietary intake and intestinal absorption of oxalate in calcium stone formation, Nephron. Physiol, 2004; 98: 64-71. – 18. *Stamatelou K., Francis M., Jones C., Nyberg L., Curhan G.*: Time trends in reported prevalence of kidney stones in the United States: 1976–1994. KidneyInt., 2003, 63: 1817-1823. – 19. *Wierzbicka E.*: Oznaczanie szczawianów rozpuszczalnych w wybranych użytkach. Toksykologia Żywności. Przewodnik do ćwiczeń. red. *Brzozowska A.* Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2004: 44-49.

Adres: 81-225 Gdynia, ul. Morska 81-87