

ANDRZEJ HILLER

## ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW INOZYTOFOSFOROWYCH W PIECZYWIE

Z Zakładu Nauki o Środkach Spożywczych AM w Łodzi

*Niniejsza praca wykazała, jakie ilości związków inozytofosforowych znajdują się w ośmiu popularnych gatunkach wypiekanego w kraju pieczywa i wskazała drogi zabezpieczające przed szkodliwym działaniem tych związków.*

Związki inozytofosforowe występują w znacznych ilościach w produktach zbożowych oraz nasionach wielu roślin. W latach 1900—1922 związki te były szczegółowo badane przez *Posternaka*, który wprowadził je do lecznictwa pod nazwą fityny.

Późniejsze prace prowadzone między innymi przez *Averilla* i *Kinga* (1926), *Bourtona* (1929), *Bleyera* i *Fischlera* (1931) oraz innych badaczy utrwaliły pogląd o dodatnim wpływie związków inozytofosforowych na przemianę wapniowo-fosforową w ustroju (1).

Równocześnie jednak inni autorzy jak *Mellanby* w 1926 r., *Bruce* i *Callow* w 1934 r. doszli do wniosku, że krzywiznotwórcze właściwości zbóż spowodowane są związkami inozytofosforowymi, (1, 2) *Harrison* i *Mellanby* w 1939 r. wywnioskowali, że związki fitynowe wiążą wapń w postaci nierozpuszczalnych połączeń, utrudniając w ten sposób jego przyswajanie i prowadzą do krzywicy (1, 2). *McCance* i *Widdowson* w 1942 r. badali wpływ związków inozytofosforowych na przemianę mineralną u ludzi i stwierdzili, że dieta zawierająca w swym składzie czarny chleb utrudnia wchłanianie wapnia, magnezu i fosforu, gdy tymczasem ciemny chleb sporządzony z mąki, z której usunięto fitynę przez hydrolizę, tego działania nie wykazuje. *Widdowson* zauważył ponadto, że w czasie wyrobu pieczywa pszennego na drożdżach znaczna część związków fitynowych ulega rozkładowi, podczas gdy przy sporządzaniu ciasta na proszku rozkład jest nieznaczny (1, 2). *Wasiliewa* w 1953 r. na podstawie badań przeprowadzonych na psie wykazała brak fitazy w górnej części przewodu pokarmowego (3).

*Bogorodickaja* w 1957 r. zauważyła, że u ludzi po wprowadzeniu do diety fasoli bogatej w związki inozytofosforowe, wykorzystanie wapnia i fosforu zmniejsza się, a bilans tych substancji z dodatniego staje się ujemny (4).

Zgodnie z wynikami tych badań zaczęto rozpatrywać związki inozytofosforowe jako niepożądane składniki pożywienia, których nadmierna ilość w diecie może prowadzić do deficytu wapnia i schorzeń organizmu.

Dlatego też w Anglii w okresie wojennych trudności aprowizacyjnych wprowadzono obowiązkowy dodatek węglanu wapnia do mąki wypiekowej, pragnąc w ten sposób zneutralizować odwapniające działanie związków fitynowych zawartych w ciemnym pieczywie. Problem ten był dy-

skutowany również w Polsce, a prace badawcze w tym zakresie, wykonywane były w Państwowym Zakładzie Higieny (5).

Ze względu na to, że ilość związków inozytofosforowych w pieczywie zależy w dużej mierze od procesu technologicznego, postanowiono przebadać kilka rodzajów pieczywa sporządzonego według obowiązującej w Polsce receptury, celem ustalenia zawartości tych związków oraz stopnia ich rozkładu w czasie fermentacji i wypieku ciasta.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania objęły osiem rodzajów pieczywa sporządzonego w jednej z piekarni Łodzi, a mianowicie:

1. Chleb żytni 60%. 2. Chleb żytni razowy. 3. Chleb żytni „Steinmetz”. 4. Bułkę pszenną zwykłą. 5. Chleb pszenny „Graham”. 6. Bułkę królewską. 7. Chleb pszenno-żytni (nałęczowski). 8. Chleb pszenno-żytni (zakopiański).

Pierwsze trzy gatunki pieczywa, tj. chleb żytni 60%, chleb żytni razowy oraz chleb „Steinmetz” były sporządzone na kwasie. Bułka pszenna zwykła, chleb „Graham” oraz chleb nałęczowski przygotowane były na drożdżach. Chleb zakopiański wyrabiano na drożdżach z dodatkiem mleka zsiadłego, bułkę królewską zaś — na drożdżach z dodatkiem mleka odłuszczonego, margaryny i cukru.

Każdy gatunek pieczywa pobierano do badań trzykrotnie w różnych terminach uzależnionych od asortymentu produkcyjnego piekarni. Równocześnie z próbą pieczywa pobierano odpowiednią mąkę zmieszaną i przygotowaną do wyrobu ciasta.

Bezpośrednio po pobraniu pieczywa i mąki w każdej próbie oznaczano wilgoć oraz zawartość związków inozytofosforowych.

#### METODY OZNACZEŃ

##### O z n a c z a n i e   w i l g o c i

Zawartość wody w mące oznaczano przez suszenie 5 g mąki do stałej wagi w temp. 105° w płaskim naczynku wagowym. Wilgotność pieczywa oznaczano w tych samych warunkach poddając suszeniu 5 g mięksizu pokrojonego w drobną kostkę.

Oznaczenie zawartości związków inozytofosforowych.

Zawartość związków inozytofosforowych w pieczywie i mące oznaczano metodą Mc Cancea i Widdowsona podaną przez Bigwooda (6), wprowadzając nieznaczne modyfikacje.

Metoda ta polega na wytrąceniu z kwaśnego roztworu nierozpuszczalnej soli żelazowej kwasu inozytofosforowego, ilościowym oddzieleniu jej i zmineralizowaniu oraz kolorymetrycznym oznaczeniu zawartego w niej fosforu.

Do oznaczeń odważano w kolbie pojemności 250 ml 10 g mąki lub wilgotnego mięksizu pokrojonego w drobną kostkę. Próbę zalewano 100 ml kwasu solnego 0,5-n i mieszano mechanicznie w ciągu 3- godzin. Zawartość kolbki przenoszono do cylindra dla odstania, a następnie mętną ciecz znad osadu odwirowywano uzyskując opalizujący roztwór. 25 ml tego roztworu zobojętniano w kolbce miarowej pojemności 50 ml wobec fe-

Tabela I  
Zawartość związków inozytofosforowych

P i e c z y w o					M ą k a				
Rodzaj pieczywa		P-fitynowy w 100 g produktu (mg%)	P-fitynowy w 100 g substancji suchej (mg%)	Przybliżona zawartość soli wapniowo-magnezowej kwasu fitynowego w % (P-ft. x 5)	Rodzaj mąki		P-fitynowy w 100 g produktu (mg%)	P-fitynowy w 100 g substancji suchej (mg%)	Przybliżona zawartość soli wapniowo-magnezowej kwasu fitynowego w % (P-ft. x 5)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Chleb żytni 60%	średnio	6,5	12,0	0,06%	1. Mąka żytnia 60%	średnio	76,5	88,8	0,4%
2. Chleb żytni razowy	„	29,7	55,3	0,28%	2. Mąka żytnia razowa 97%	„	245,1	280,0	1,4%
3. Chleb żytni „Steinmetz“	„	22,2	43,4	0,22%	3. Mąka żytnia „Stargardzka“	„	221,3	251,8	1,3%
4. Bułka pszenna zwykła	„	24,2	40,9	0,20%	4. Mąka pszenna bułkowa	„	107,0	122,2	0,6%
5. Chleb pszenny „Graham“	„	43,0	80,4	0,40%	5. Mąka pszenna „Graham“	„	260,7	295,6	1,5%
6. Bułka królewska	„	9,3	13,7	0,07%	6. Mąka na bułkę królewską 80 cz-spze. 72% 20 cz-pszen. 50%	„	86,3	99,4	0,5%
7. Chleb pszenno-żytni nałęczowski	„	9,8	17,8	0,09%	7. Mąka na chleb nałęczowski 50 cz-żytnia 60% 50 cz-pszen. 72%	„	87,0	99,9	0,5%
8. Chleb pszenno-żytni zakopiański	„	8,4	15,1	0,08%	8. Mąka na chleb zakopiański 55 cz-żytnia 60% 45 cz-pszen. 50%	„	66,3	76,6	0,4%

noloftaleiny 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-owym ługiem sodowym. pH roztworu doprowadzano do 7 za pomocą 0,5-n kwasu solnego, używając papierka uniwersalnego jako wskaźnika i uzupełniano do kreski. 20 ml otrzymanego roztworu odmierzano pipetą do zlewki pojemności 100 ml i dodawano 4 ml roztworu chlorku żelazowego w 1-n kwasie solnym (1 ml roztworu odpowiada 1 mg Fe). Roztwór w zlewce przykrywano szkiełkiem zegarkowym i ogrzewano w ciągu 30 minut na wrzącej łaźni wodnej. Po ostudzeniu wytrącony osad soli żelazowej fityny odwirowywano dekantując płyn znad osadu. Osad przemywano dwukrotnie 1/6-n kwasem solnym, biorąc za każdym razem 5 ml kwasu. Przemyty osad odwirowywano każdorazowo, a kwas użyty do przemycia dekantowano. Do osadu dodawano 2 ml wody destylowanej, mieszano dokładnie bagietką i ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 5 minut. Do gorącej mieszaniny dodawano 2 ml 0,5-n ługu sodowego i ogrzewano w dalszym ciągu na łaźni wodnej przez 15 minut.

Osad wodorotlenku żelaza odfiltrowywano na sączku z bibuły, a przesącz zawierający sól sodową kwasu inozytofosforowego zbierano do kolby Kjeldahla pojemności 50 ml. Wodorotlenek żelaza przemywano na sączku kilkakrotnie gorącą wodą, zbierając popłuczyny razem z właściwym przesączem. Do zebranych razem przesączów dodawano 5 ml 10-n kwasu siarkowego i odparowywano ostrożnie do objętości około 5 ml. Następnie 1 ml 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-owego perhydrolu wolnego od fosforanów i mineralizowano dodając w razie potrzeby jeszcze 1 ml perhydrolu. Po skończonej mineralizacji zawartość kolby Kjeldahla rozcieńczano kilkoma mililitrami wody i gotowano ostrożnie w celu usunięcia pozostałego perhydrolu. Następnie roztwór przenoszono ilościowo do kolbki miarowej i uzupełniano wodą destylowaną do objętości 50 ml.

Zawartość fosforu w roztworze oznaczano metodą Fiske-Subbarowa (7), biorąc do oznaczeń od 0,5 do 5 ml płynu w zależności od spodziewanej ilości związków fitynowych.

Ekstynkcję roztworów oznaczano w fotometrze Pulfricha przy filtrze czerwonym 720 m $\mu$  używając kiuwet o grubości 1 cm. Otrzymane wyniki wyrażone w mikrogramach fosforu (P) związanego w postaci połączeń inozytofosforowych przeliczono na 100 g produktu rynkowego a następnie na substancję suchą. Dla każdego rodzaju mąki i pieczywa wyliczono wartości średnie. Przy przeliczeniu zawartości fosforu fitynowego na ilości związków inozytofosforowych stosowano współczynnik 5, przyjmując że średnia zawartość fosforu w fitynie wynosi 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Wyniki oznaczeń podane są w tabeli.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Uzyskane wyniki wskazują, że ilość związków inozytofosforowych w mąkach żytnich i pszennych zwiększa się wraz z procentowością przemiała. Zawartość fosforu fitynowego uwzględniając wyniki średnie wynosi: w mąkach żytnich od 76,5 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (w mące żytniej 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) do 245,1 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (w mące żytniej razowej), a w mąkach pszennych od 86,3 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (w mące pszennej na bułkę królewską) i 107,0 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (w mące bułkowej) do 260,7 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (w mące „Graham”). W pieczywie największą ilość związków fitynowych stwierdzono w chlebie „Graham” (średnio 43 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> P-fitynowego), stosunkowo było ich dużo w chlebie żytnim razowym (średnio 29,7 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), w bułce pszennej zwykłej (24,2 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) i chlebie „Steinmetz”

(22,2 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), a niewiele w chlebie nałęczowskim (9,8 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) oraz w chlebie żytnim 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (6,5 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).

W czasie fermentacji i wypieku ciasta inozytofosforany zawarte w mące ulegały daleko posuniętej hydrolizie. Największy rozkład zaobserwowano przy wyrobie chleba żytniego 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, gdzie w przeliczeniu na substancję suchą pozostało średnio 13,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> związków fitynowych. Najślabszą hydrolizę stwierdzono przy produkcji bułki zwykłej, w której po wypieku znajduje się jeszcze około 34<sup>0</sup>/<sub>0</sub> fityny zawartej w substancji suchej mąki oraz w chlebie „Graham”, gdzie pozostaje jeszcze około 27<sup>0</sup>/<sub>0</sub> fityny.

Uzyskane wyniki wydają się wskazywać, że w pieczywie żytnim przygotowanym na zakwasie zachodzi intensywniejsza hydroliza połączeń fitynowych niż w wyrabianym na drożdżach pieczywie pszennym. Nie jest jednak wykluczone, że końcowy efekt rozkładu związków inozytofosforowych uzależniony jest również od czasu fermentacji i temperatury wypieku. W celu ustalenia tych zależności prowadzone są obecnie dalsze badania.

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy pozwalają stwierdzić, że zawartość związków inozytofosforowych w pieczywie znajdującym się w sprzedaży w zasadzie nie przekracza 50 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

*Hoff-Jørgensen* podaje, że 1 g fosforu fitynowego łączy się z 1,075 g wapnia (2). Wynika z tego, że przy spożyciu 500 g dziennie chleba pszenego „Graham”, związki inozytofosforowe w nim zawarte mogłyby związać do 250 mg<sup>0</sup>/<sub>0</sub> wapnia, tj. 25—30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zapotrzebowania dorosłego mężczyzny na ten składnik pokarmowy. Przy chlebie żytnim 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zawierającym stosunkowo najmniej związków fitynowych sytuacja przedstawia się znacznie lepiej, ponieważ 500 g porcją tego chleba może związać zaledwie 35 mg wapnia, tj. kilka procent dziennego zapotrzebowania. Dane te wydają się wskazywać na celowość dodawania węgla wapnia do mąk razowych, szczególnie do mąki „Graham”, z której sporządzony chleb zawiera najwięcej związków fitynowych.

Opierając się na współczynniku *Hoff-Jørgensena* można obliczyć, że dodatek 2 g węgla wapnia do 1 kg tej mąki powinien w zupełności wystarczyć do wiązania inozytofosforanów, które nie ulegają rozkładowi w czasie fermentacji i wypieku.

Natomiast nie wydaje się konieczne dodawanie wapnia do mąk jasnych. Pieczywo wyrabiane z tych mąk, a w szczególności chleb żytni 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, zawierają bowiem tylko nieznaczne ilości związków fitynowych, które nie powinny w większym zakresie utrudnić resorpcji wapnia z przewodu pokarmowego.

#### WNIOSKI

W pieczywie krajowym sporządzonym wg obowiązującej receptury zachodzi daleko posunięta hydroliza związków fitynowych. Pieczywo z mąk jasnych zawiera nieznaczne ilości inozytofosforanów, które nie powinny utrudniać w większym stopniu resorpcji wapnia z przewodu pokarmowego. Natomiast w pieczywie z mąk razowych, szczególnie w pszennym chlebie „Graham” znajdują się stosunkowo duże ilości niehydrolizowanych związków inozytofosforowych, które mogą wpłynąć ujemnie na rezerwę wapniową w ustroju.

А. Хиллер

## СОДЕРЖИМОЕ ИНОЗИТОФOSФОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ХЛЕБНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

## Содержание

Определено содержимое инозитофосфористых соединений в нескольких сортах, находящихся в продаже хлебных изделий, а также в муках, из которых эти изделия были приготовлены.

Констатировано, что больше всего инозитофосфористых соединений находится в пшеничном хлебе „Грахам” (в среднем 45 мг% Р-фитиновый), а меньше всего в хлебе из ржи — 60%-ой муки (в среднем 6,5 мг% Р-фитиновый).

Во время ферментации и выпечки теста значительная часть инозитофосфористых соединений содержащихся в муке подвергается гидролизу. Самый большой расщеп распад констатировано при продукции ржаного хлеба из 60% муки, в котором после пересчета на сухую субстанцию осталось в среднем 13,5% находящихся в муке фитиновых соединений.

A. Hiller

## PHYTIC PHOSPHATE CONTENT IN BREAD

## Summary

Inositol phosphate compounds were determined in few kinds of bread and in flours used for its processing. It was found that the highest content of inositol phosphate was in a dark wheat bread „Graham” (43 mg% as P) and the lowest in a white rye bread (6.5 mg% as P).

During the fermentation and baking process a considerable amount of inositol phosphates was hydrolyzed. To the greatest extent this occurs in white rye bread, where only 13,5% of the compounds present in the flour was retained.

## PIŚMIENNICTWO

1. Diemair W., Becker H.: Dtsch. Lebensmitt. Rdsch., 51, 18, 1955. — 2. Szczygieł A., Siczkówna J.: Roczniki PZH, 3, 13, 1952. — 3. Wasiliewa E. N.: Woprosy Pitanja, 12, 2, 47, 1953. — 4. Bogorodickaja W. P.: Woprosy Pitanja, 16/3, 51, 1957. — 5. Szczygieł A., Siczkówna J., Wojna L.: Roczniki PZH, 3, 25, 1952. — 6. Bigwood E. J.: Bull. Soc. Chim. biol., 33, 1261, 1951. — 7. Biełozjerski A., Proskuriakow N.: Ćwiczenia z biochemii roślin (tłumaczenie polskie) Warszawa 1954. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne.