

Štúdium obsahu kadmia v kakaových semenách a kakaovom prášku

ANNA PRUGAROVÁ — MILAN KOVÁČ

Súhrn. Urobila sa monitorizácia obsahu kadmia ako rizikového prvku v kakaových semenách — základnej surovine čokoládovníckeho priemyslu, dovážanej z dvoch rozdielnych pestovateľských oblastí (Pobrežie Slonoviny a Equádor) a vo finálnom produkte, kakaovom prášku. Nájdene výsledky stanovenia Cd použitím analytickej metódy diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde boli pod limitom $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Výsledný obsah kadmia v analyzovaných vzorkách poukazuje aj na významný vplyv rôznych agroekologických pestovateľských podmienok.

V prirodzených podmienkach ovplyvňujú obsah ťažkých kovov v rastlinách dva faktory: genetický a ekologický. Genetický faktor má tendenciu udržať obsah ťažkých kovov v rastlinných pletivách na úrovni vlastnej danému botanickému druhu. Ekologický faktor túto úroveň mení.

Nebezpečenstvo výskytu kadmia v pôdach a následne potom v rastlinách rýchle vzrastá najmä v poslednom čase, poznamenanom stúpajúcim znečisťovaním pôdy imisiami kadmia z priemyselných prevádzok, rudných baní a hutí. Hlušek [1] sledoval vplyv exhalátov na kontamináciu pôdy kadmium v katastrálnom území Karviná, kde v marci 1982 odobrali pôdne vzorky z vytipovaných lokalít na stanovenie kadmia, pričom kontrolné pôdne vzorky odobrali z územia prakticky neovplyvneného exhalátmi (Rájec-Jestřebí, okr. Blansko). V porovnaní s týmito kontrolnými vzorkami zistili, že obsah kadmia v pôde je v okolí hute Karviná viac ako 25-násobne vyšší.

Čo sa týka kontaminácie životného prostredia kadmium, zanedbateľný nie je ani zvýšený prísun kadmia do pôdy odpadovými vodami, aplikáciou rôznych druhov čistiarenských kalov a z fosfátových hnojív [2].

Obsah Cd v požívatinách limituje smernica, ktorá s platnosťou od

Ing. Anna Prugarová, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

1. 7. 1986 mení a dopĺňa smernicu MZ ĆSR ě. 40/1978 Zb. Hygienick  predpisy o cudzorodých látkach v po iv tin ch v tom zmysle, že sa v nej okrem iného konkretizujú najvy   ie pr pustn  mno stv  Cd pre jednotliv  typy po iv t n, pričom tento limit m  rozmedzie od 0,01 mg.kg⁻¹ (mlieko, detsk  a kojeneck  výživa na mliečnej báze, kondenzovan  mlieko v prepočte na obnoven  mlieko) do 1,0 mg.kg⁻¹ (obličky,  aj). Pre tie po iv tiny, ktor  nie sú konkretizovan , v novej úprave smernice platí limit pre Cd všeobecne 0,05 mg.kg⁻¹ [3]. V tejto smernici sa udáva pre kakaov  prášok, čokoládu a výrobky z nej maximálny pr pustn  obsah kadmia 0,5 mg.kg⁻¹. Rovnak  limit pre Cd v kakaovom prášku a čokoláde je zakotven  aj v hygienickom normatíve, vydanom St lou komisiou RVHP pre spoluprácu v oblasti zdravotníctva (Moskva, 1983).

Hodnota týchto limitov a najmä vysok  objem spotreby po iv t n na báze kaka  a čokolády boli podnetom k výberu kakaových semien a kakaového prášku ako vzoriek na zisťovanie obsahu Cd.

Kakaov  semená, z kladn  surovina  okol dovnick ho priemyslu, sú jadrá plodov kakaov n ka (*Theobroma cacao* L.). Rozlišujeme dva z kladn  druhy kakaových semien: Criollo a Forastero. Najjemnej iu chuť a v  u majú semená druhu Criollo, ktor  sú na reze  ervenobiele, s tenkou  upou. Semená druhu Forastero majú tuh  iu  upu, na reze sú tmavohned , majú trpk  chuť a sú kysle  ie ako semená druhu Criollo. Do ĆSSR sa prostredníctvom Koospolu dovážajú fermentovan  a su en  kakaov  semená, ktor  obsahujú 6—8 % vody, 10%—12 %   p a asi 0,9 % klíčkov. Po pra en  sa kakaov  semená drt a, z drte sa ľah  ie  upy odstraňujú prúdom vzduchu. A  potom sa dr , zbaven    p a klíčkov, melie na kakaov  hmotu, obsahujúcu až 55 % kakaového masla. T to kakaov  hmot  sa používa buď na priamu výrobu kakaového prášku (po odlisovan  kakaového masla), alebo ako z kladn  surovina pri výrobe čokoládovej hmoty [4]. Podľa údajov liter tury mliečne čokolády (bez prídavkov, ako sú jadrá lieskových orieškov, mandle a pod.) obsahujú zvyčajne 8—15 % kakaovej hmoty, kým polohork  a hork  čokolády 45—60 % kakaovej hmoty [5].

Materiál a metódy

Na analýzu sme odobrali v n. p. Figaro, Bratislava fermentovan  a su en  kakaov  semená, druh Forastero, dovezen  z Afriky (Pobrežie Slonoviny) a Južnej Ameriky (Equ dor). Porov vali sme obsah Cd v kakaových semenách z uvedených dvoch rozdielnych pestovateľských oblastí v jednotlivých

časťach kakaového semena (šupy, jadrá, celé semená vrátane šúp). Okrem kakaových semien sme sledovali obsah Cd vo finálnom výrobku kakaový prášok „Prima“, ČSN 56 3414, vyrábanom v n. p. Figaro, Bratislava v apríli až septembri 1986 a v kakaovom prášku holandskej firmy Van Houten.

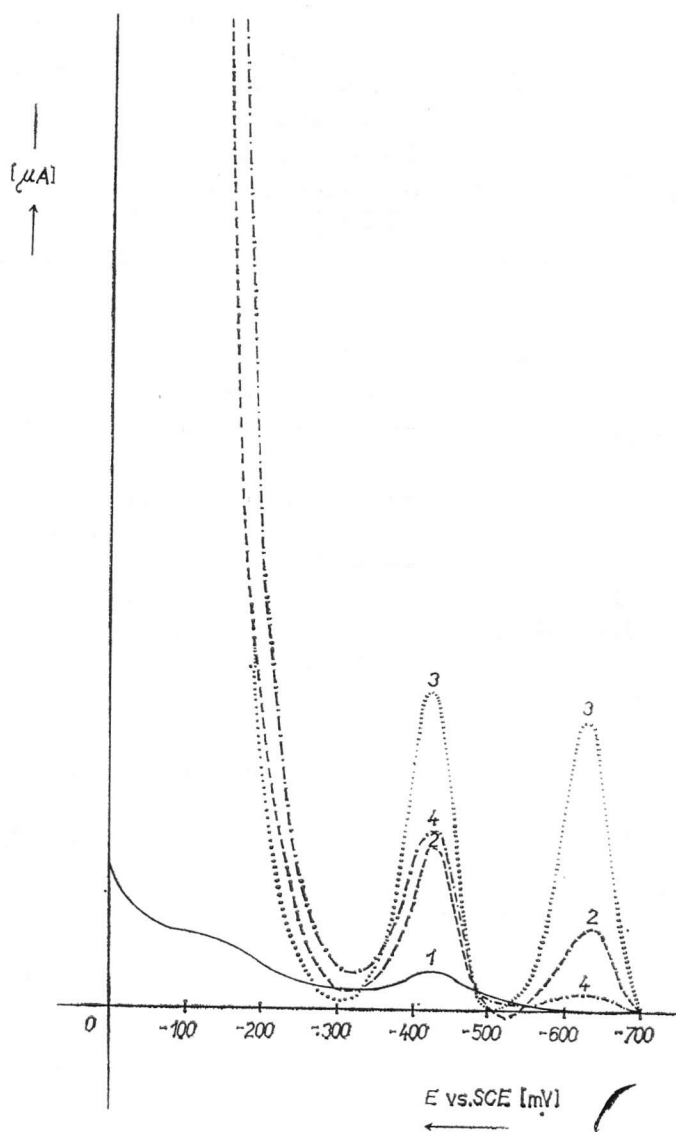
Na meranie obsahu Cd sme použili metódu diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie s využitím čs. polarografického analyzátora PA 3 v spojení so statickou ortuťovou elektródou SMDE 1 v kombinácii s plošným súradnicovým zapisovačom XY 4105. Výrobcom meracieho súboru sú Laboratorní přístroje, k. p.

Podmienky práce pri stanovení Cd metódou rozpúšťacej voltametrie.

Operation mode	diferenčná pulzná
Trojelektrodové zapojenie	— merná ortuťová visiaca kvapková elektróda (HMDE), — referenčná nasýtená kalomelová elektróda (SCE) a pomocná — platínová elektróda
Začiatkový potenciál	—700 mV
Rozsah polarizačného napätia	0,7 V
Čas elektrolýzy	200 s
Rýchlosť nárastu polarizačného napätia	20 mV/s
Prúdová citlivosť	používaná 10 a 11 (0,5 a 0,25 $\mu\text{A/cm}$)
Veľkosť Hg kvapky	160 ms (čas otvorenia ihlového ventilu v sedle kapiláry)

Kyslík sa z analyzovaných roztokov odstraňoval prúdom dusíka.

Príprava vzorky na stanovenie spočívala v 48-hodinovej mineralizácii 5 g návažku zhomogenizovanej vzorky suchou cestou v kremenných kelímkoch pri teplote 450 °C v muflovej peci s presne regulovateľným teplotným režimom. Mineralizácia sa robila podľa postupu uvedeného v norme ST SEV 4877-84 [6]. Biely popol sa rozpustil v definovanom množstve základného elektrolytu $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Obsah Cd sa určoval metódou štandardného prídavku do roztoku vzorky po mineralizácii, aby výsledná koncentrácia pridaného Cd bola 0,1 mg.l⁻¹ meraného roztoku. Získané voltametrické krivky, zobrazujúce závislosť intenzity prúdu od lineárne sa meniaceho polarizačného napätia, obsahovali za uvedených podmienok práce oxidačný pík pre kadmium s maximom pri potenciáli ca -0,60 V (versus SCE) (obr. 1).



Obr. 1. Voltametrické krivky. 1 — základný elektrolyt, 2 — kakaové semená z Equádoru (šupy), 3 — kakaové semená z Equádoru (šupy) + štandardný prídavok Pb a Cd, 4 — kakaové semená z Pobrežia Slonoviny (šupy).

Fig. 1. Voltammetric curves. 1 — basic electrolyte, 2 — cocoa bean husks (Ecuador), 3 — cocoa bean husks (Ecuador) + standard addition of Pb and Cd, 4 — cocoa bean husks (Ivory Coast).

Výsledky a diskusia

Reprodukovateľnosť použitej analytickej metódy sme štatisticky vyhodnotili určením miery presnosti stanovenia, počítanej s 95 % pravdepodobnosťou (tab. 1) na základe výsledkov zisteného obsahu Cd v 10 separátnych náväzkoch jednej vzorky.

Tabuľka 2 uvádza zistené koncentrácie Cd v analyzovaných vzorkách. Sú vyjadrené formou aritmetických priemerov a rozpätím stanovených hodnôt (najnižšie a najvyššie nájdené množstvo).

Z dosiahnutých výsledkov je zrejma diferencia v obsahu Cd v kakaových semenách z dvoch rozdielnych pestovateľských oblastí. Kým analyzované kakaové semená dovážané z Pobrežia Slonoviny obsahovali kadmium rádovo v stotínach $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, v kakaových semenách dovážaných z Equádoru sme zistili podstatne vyšší obsah Cd. V jadre equádorských kakaových semien sme zistili priemernú koncentráciu Cd $0,53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, čo je na hranici platného limitu pre kakaový prášok a čokoládu.

Tento poznatok je v súlade s konštatovaním Kleina [7], ktorý na základe údajov literatúry uvádza, že v kakaových semenách, pestovaných v Strednej a Južnej Amerike (najmä v tzv. ušľachtilých druhoch), je obsah kadmia vyšší ako v kakaových semenách z iných pestovateľských oblastí. Knezevic [8] zistil, že obsah kadmia v kakaových semenách z Venezuely ($1,75\text{--}2,17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) je oveľa vyšší ako v kakaových semenách z Ghany ($0,09\text{--}0,18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Tabuľka 1. Presnosť stanovenia Cd metódou diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde

Table 1. The accuracy of Cd determination using the differential pulse anodic stripping voltammetry on hanging mercury drop electrode

Ukazovateľ ¹	Hodnota ²
\bar{x} [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]	0,09 (kakaový prášok „Prima“ ³)
n	10
s	$0,81 \cdot 10^{-2}$
v [%]	9,0
M' [%]	18,0

n — počet paralelných analýz jednej vzorky (separátnych náväzkov); number of parallel analyses of one sample (separated weighed amount).

\bar{x} — aritmetický priemer získaných výsledkov; arithmetic mean of results obtained;

s — smerodajná odchýlka; standard deviation;

v — variačný koeficient; coefficient of variation;

M' — miera presnosti stanovenia (počítaná s 95 % pravdepodobnosťou); accuracy constant of the determination (calculated with 95% probability).

¹Indicator; ²Value; ³Cocoa powder „Prima“.

Tabuľka 2. Koncentrácia kadmia v analyzovaných vzorkách
Table 2. The Cd concentration in analysed samples

Vzorka ¹	n (počet analy- zovaných vzoriek) ²	Obsah Cd ³ [mg.kg ⁻¹]		
		x _{min}	x _{max}	\bar{x}
Kakaové semená z Pobrežia Slonoviny: ⁴ šupy ⁵	5	0,09	0,13	0,11
jadro ⁶	5	0,03	0,05	0,04
celé semená ⁷	5	0,04	0,07	0,05
Kakaové semená z Equádoru: ⁸ šupy ⁵	5	0,42	0,59	0,50
jadro ⁶	5	0,41	0,67	0,53
celé semená ⁷	5	0,34	0,44	0,38
Kakaový prášok „Prima“, ČSN 56 3414, vyrobený dňa: 17. 4. 86	5	0,10	0,14	[limit je 0,5] ¹¹ 0,12
9. 5. 86	5	0,16	0,20	0,18
2. 6. 86	5	0,07	0,10	0,09
8. 9. 86 ⁹	5	0,04	0,04	0,04
Kakaový prášok Van Houten ¹⁰	5	0,22	0,35	[limit je 0,5] ¹¹ 0,29

¹Sample; ²Number of analysed samples; ³Cd content; ⁴Cocoa beans from Ivory Coast; ⁵Husks
⁶Kernel, ⁷Whole seed; ⁸Cocoa beans from Equador; ⁹Cocoa powder „Prima“, Czechoslovak Stan-
dard 56 3414, processed on April 17, 1986, May 9th 1986, June 2, 1986, September 8, 1986;
¹⁰Cocoa powder Van Houten; ¹¹Limit 0.5.

a Novej Guiney (0,14—0,29 mg.kg⁻¹). Tento autor uvádza, že obsah kadmia vo výrobkoch na báze kakaových semien závisí predovšetkým od ich proveniencie, ďalej, samozrejme, od obsahu kakaovej hmoty vo výrobku a od obsahu Cd v ostatných používaných surovinách (cukor, sušené mlieko, jadrá lieskových orieškov atď.).

Všetky analyzované vzorky kakaového prášku obsahovali kadmium v podlimitných koncentráciách, pričom z vyššieho obsahu Cd vo vzorke kakaového prášku Van Houten oproti prášku „Prima“ možno predpokladať použitie juhoamerickej suroviny.

Aj keď zistený obsah kadmia v analyzovaných vzorkách kakaových semien a kakaových práškov neprekročil platný limit, výsledky poukazujú na potrebu dôkladnej kontroly suroviny z hľadiska možnej kontaminácie finálnych čokoládovnických výrobkov kadmium. Výsledky poukazujú aj na možnosť značných diferencií v obsahu Cd v kakaových semenách pestovaných v odlišných pôdno-klimatických podmienkach.

Literatúra

1. HLUŠEK, J., Věstník ČSAZ, 33, 1986, č. 9, s. 554.
2. CIBULKA, J. — SOVA, Z. — MADER, P., Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře. Praha, Agronomická fakulta VŠZ 1985, s. 135.
3. MZ ČSR, Hygienické předpisy, zvázok 61/1986, poradové č. 69.
4. HAMPL, B. et al., Přehled potravinářského a kvasného průmyslu. Praha, SNTL 1962.
5. KNEZEVIC, G., Dtsch. Lebensm.-Rdsch., 78, 1982, s. 178.
6. ST SEV 4877-84 „Metody mineralizace vzorků před stanovením těžkých kovů v poživatinách“.
7. KLEIN, H., ZEBS Berichte 3. Berlin, Dietrich Reimer Verlag 1982.
8. KNEZEVIC, G., Dtsch. Lebensm.-Rdsch., 75, 1979, s. 305.

Изучение содержания кадмия в бобах какао и в какао-порошке

Резюме

Проведена мониторингизация содержания кадмия в качестве вредного вещества в бобах какао — основного сырья шоколадной промышленности — импортированных из двух различных областей выращивания (Берег Слоновой Кости и Эквадор). Для определения кадмия применяли метод инверсионной анодной вольтамметрии на висящем ртутном капальном электроде.

Полученные результаты отмечают выразительное влияние различных агроэкологических условий выращивания на результирующее содержание кадмия в анализируемой культуре.

Study of cadmium content in cocoa beans and cocoa powder

Summary

The monitoring of cadmium content was realized. Cadmium is considered for a dangerous element in final product (cocoa powder) and the same concerns cocoa beans which are the basic raw materials for chocolate industry. Cocoa beans are imported from two growing areas (Ivory Coast and Ecuador). The values of cadmium determination obtained using differential pulse anodic stripping voltammetry on hanging mercury drop electrode were under the limit value 0.5 mg kg^{-1} .

The resulting cadmium content in analysed samples points at significant influence of various agro-ecological growing conditions.