

# **Schokolade als Quelle essentieller Spurenelemente in unserer Nahrung**

Manfred Sager  
Kompetenzzentrum Elemente  
AGES Wien  
Spargelfeldstrasse 191  
1220 Wien

## **Einleitung**

Schokolade ist eigentlich ein aztekisches Wort und bezeichnete ursprünglich ein bitteres Kakao- Getränk. Durch den Zusatz von Zucker wurde Schokolade im 16. Jhdt auch in Spanien beliebt und verbreitete sich im 17. Jhdt. über West- und Mitteleuropa. In der Barockzeit wurde es durch die Vorliebe von Ludwig XIV für Schweizer Schokolade zu einem süßen Luxusgut der Aristokratie. Im 19. Jhdt wurden Varianten wie Milkschokolade, Nussschokolade etc. auf den Markt gebracht [1]. In unserer Zeit ist Schokolade für jedermann erhältlich und wird relativ zu frischem Obst und Gemüse auch immer billiger. Kakao- und Schokoladeprodukte sind rein pflanzlicher Herkunft, also auch für Vegetarier geeignet.

Wie gesund ist eigentlich Schokolade, insbesondere für Kinder? Bekanntlich haben Zuckerwaren und Honig fast keine Mineralstoffe und können daher die Versorgung mit essentiellen Spurenelementen nicht gewährleisten (vgl. Diskussion).

Grund für die vorliegende Untersuchung waren Meldungen, dass höhere Cadmiumgehalte in Kakao aus gewissen Ländern enthalten sein würden. Über den Gehalt an Spurenelementen wurde aber in letzter Zeit wenig berichtet. Trägt der Konsum von Schokolade oder Kakao zur Versorgung mit essentiellen Spurenelementen etwas bei, und wie ist weiters also die Belastung mit unerwünschten Elementen? Kann man die Zusammensetzung einzelnen Komponenten der Schokolade oder der Qualität der Verarbeitung zuordnen? Zur Beantwortung dieser Fragen wurden so viele Elemente wie leicht möglich mit bewährten Multi- Elementverfahren aus speziellen Aufschlüssen bestimmt: Erstmals werden Hauptelemente, Neben- und Spurenelemente, darunter auch Nichtmetalle, von den gleichen Proben erfasst.

Die mittlere Konsumation an Schokolade und Kakaoprodukte wurde für Italien mit 9g/Tag berechnet [2]. In Indien wurde für Kinder ein Verzehr von 20g/Tag veranschlagt [3]. In österr. Ernährungsberichten wurden Schokolade und Kakaoprodukte nicht gefunden.

## **Material und Methode**

Je 0,6 Gramm feingeraspelte Probe wurden mit je 8ml einer salpetersauren Kaliumchloratlösung (20 g Kaliumchlorat Merck p.a. + 200 ml H<sub>2</sub>O + 80 ml HNO<sub>3</sub> supr.) versetzt und im geschlossenen Gefäß mit Mikrowellen unter Druck aufgeschlossen. Nach dem Öffnen wurde nochmals 1 ml Aufschlusslösung zugefügt und auf 25 ml aufgefüllt. Wegen des Einschleppens von Blindwerten von Bor und Silizium darf nur in Kunststoff gearbeitet werden.

Die Lösungen wurden für die ICP-OES Multi-Elementanalyse eingesetzt, wobei die Kalibrationslösungen entsprechend Kaliumchlorat enthielten. In einem zweiten Durchgang wurden die Nichtmetalle Bor, Silizium und Schwefel erfasst. Für die Messung am ICP-MS wurden die Proben 1+9 verdünnt und Indium als interner Standard zugefügt. Jod wurde in einem gesonderten Arbeitsgang mit Standardaddition bestimmt. Arsen wurde mit Hydrid-AAS im Batch- Verfahren (Perkin-Elmer MHS-10) manuell bestimmt. Zur Kontrolle der Richtigkeit wurden der Wiedererhalt von vor dem Aufschluss zugesetzten Analyten sowie Ringanalysen der IPE (International Plant Exchange Wageningen NL), der ALVA und des VDLUFA herangezogen.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die für Schokolade und Kakao gefundenen Konzentrationsbereiche sind den Werten für grüne Pflanzen ähnlich, aber nicht deckungsgleich. Korrelationen mit dem nominellen Kakaogehalt findet man mit Bor, Kupfer, Magnesium, Schwefel, Strontium und Zink (Tabelle 1), sowie auch viele Interelementbeziehungen. Zur statistischen Auswertung wurde Faktorenanalyse ohne jene Elemente durchgeführt, die teils unter der Nachweisgrenze liegen (As, Be, Bi, Tl, V)(Tabelle 2).

Die Komponente 1 läßt sich als Komponente aus den Kakaobohnen interpretieren, zumal die hier hoch gewichteten Elementkonzentrationen auch starke Korrelationen mit dem Kakaoanteil in den Proben geben. Komponente 2 spricht für anhaftendes Erdreich bei der Verarbeitung. Die Kontaminanten Cd und Pb hängen interessanterweise mit Mo, nicht aber mit der Kakao-Komponente zusammen. Das könnte an der unterschiedlichen Herkunft der Kakaobohnen liegen, da in der Vergangenheit in Produkten aus Malaysia und der Karibik höhere Gehalte gefunden wurden als in Produkten aus Afrika oder der

Südsee (siehe unten). Da die zitierten Untersuchungen schon lange zurückliegen, wäre diese Hypothese aber erneut zu verifizieren. Die Komponente Ca-Jod kommt wahrscheinlich aus Zusätzen zur Kakaomasse.

Es wurden nicht zu allen untersuchten Parametern Vergleichswerte in der Literatur gefunden (vgl Übersicht in [4]. Bei Daten aus älteren Arbeiten könnten die Methoden unzureichend gewesen sein (Verflüchtigung bei der trockenen Veraschung, Blindwerte, unzureichendes Nachweisvermögen der Bestimmungsmethode), und die Ergebnisse unterliegen Vorbehalten.

In Malaysia wurden die Gehalte von Cd, Pb, Cu und As in sämtlichen Stufen der Kakaoproduktion, von der Rohbohne bis zur Schokolade verfolgt. Die Schalen enthielten mehr als doppelt so hohe Gehalte der untersuchten Elemente, werden aber für die Schokoladeproduktion nicht verwendet. Im Verlauf der Produktion wurden auch keine weiteren Kontaminationen mit den genannten Elementen festgestellt. Die Werte liegen relativ hoch, wurden aber mit ICP-OES durchgeführt. Systematische Fehler durch Untergrundrauschen der phosphorreichen Matrix sind denkbar, besonders bei der Arsenlinie 193 nm [5].

Die von [4] angegebenen Werte für reinen Kakao sind etwa 3 mal so hoch wie die für Bitterschokolade, ausgenommen Eisen und Natrium. Diese Unterschiede sind bei den in dieser Studie untersuchten Proben viel geringer.

Tabelle 1. gefundene Konzentrationsbereiche

Element	Median	Bereich	Korr mit	D-A-CH Empfehlung		Grenzwerte
				m	w	
<b>Al</b>	<b>39,5</b>	1,6 - 158	0,3751			
<b>As</b>	<b>&lt; 0,01</b>	< 0,01 - 0,07	-0,3022			1 *
<b>B</b>	<b>7,60</b>	1,46 - 27,2	<b>0,7144</b>			
<b>Ba</b>	<b>4,70</b>	0,71 - 12,9	0,6828			
<b>Be</b>	<b>0,0025</b>	< 0,002 - 0,015	0,2297			
<b>Ca</b>	<b>703</b>	370 - 7861	-0,3104	1000	1000	
<b>Cd</b>	<b>0,122</b>	0,006 - 0,928	0,0582			
<b>Co</b>	<b>0,319</b>	0,011 - 0,973	0,5529			
<b>Cr</b>	<b>1,31</b>	0,14 - 6,26	0,3559	0,05-0,5	0,05-0,5	
<b>Cu</b>	<b>15,6</b>	1,56 - 56,2	<b>0,6976</b>	1 – 1,5	1 – 1,5	50*
<b>Fe</b>	<b>119</b>	8,6 - 450	0,4480	10	15	

<b>J</b>	<b>0,123</b>	< 0,05 - 0,74	-0,4101	0,2	0,2	
<b>Mg</b>	<b>1479</b>	402 - 5467	<b>0,7917</b>	350	300	
<b>Mn</b>	<b>15,7</b>	2,4 - 53,4	0,6495	2 – 5	2 – 5	
<b>Mo</b>	<b>0,195</b>	0,063 - 2,90	-0,0489	0,075- 0,25	0,075-0,25	
<b>Na</b>	<b>64</b>	9,4 - 2152	-0,4208	550	550	
<b>Ni</b>	<b>4,00</b>	<0,2 - 17,1	0,5902			
<b>P</b>	<b>2235</b>	1421 - 7148	0,5935	700	700	
<b>Pb</b>	<b>0,04</b>	< 0,02 - 0,49	-0,1882			2 */ 1 **
<b>S</b>	<b>844</b>	366 - 2545	<b>0,7076</b>			
<b>Si</b>	<b>57,1</b>	6,4 - 205	0,3911			
<b>Sr</b>	<b>5,75</b>	1,25 - 20,0	<b>0,7184</b>			
<b>Tl</b>	<b>0,002</b>	< 0,002 - 0,064	-0,0727			
<b>V</b>	<b>0,10</b>	< 0,01 - 0,46	0,4652			
<b>Zn</b>	<b>30,2</b>	7,9 - 82,0	<b>0,7415</b>	10	7	

\* Grenzwerte in Malaysia

\*\* Grenzwert der FAO/WHO

Tabelle 2. Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse - Faktoren nach Rotation

	<b>Komponente 1</b>	<b>Komponente 2</b>	<b>Komponente 3</b>	<b>Komponente 4</b>
<b>% Varianz:</b>	<i>57,1%</i>	<i>14,4 %</i>	<i>10,8 %</i>	<i>7,0 %</i>
<b>AL</b>	0,284	<b>0,941</b>	0,120	-0,001
<b>BOR</b>	<b>0,875</b>	0,306	-0,133	-0,157
<b>BA</b>	<b>0,739</b>	0,462	0,030	-0,196
<b>CA</b>	0,094	0,034	0,224	<b>0,865</b>
<b>CD</b>	0,019	-0,029	<b>0,852</b>	-0,348
<b>CO</b>	<b>0,780</b>	0,239	0,523	0,034
<b>CR</b>	0,276	<b>0,850</b>	0,050	0,031
<b>CU</b>	<b>0,925</b>	0,277	0,186	0,013
<b>FE</b>	0,393	<b>0,882</b>	0,007	-0,017
<b>JOD</b>	-0,300	-0,202	-0,320	<b>0,654</b>
<b>MG</b>	<b>0,948</b>	0,278	-0,047	-0,008
<b>MN</b>	0,888	0,374	0,197	-0,001
<b>MO</b>	0,048	-0,011	<b>0,881</b>	0,110
<b>NI</b>	<b>0,853</b>	0,359	0,200	0,017
<b>P</b>	<b>0,930</b>	0,068	-0,125	-0,025
<b>PB</b>	-0,006	0,173	<b>0,940</b>	0,193
<b>S</b>	<b>0,949</b>	0,154	-0,009	0,024
<b>SI</b>	0,263	<b>0,892</b>	0,030	-0,144

<b>SR</b>	0,957	0,224	-0,066	-0,013
<b>ZN</b>	0,935	0,220	0,181	-0,0430

Rotationsmethode: Varimax mit Kaiser-Normalisierung.

Tabelle 3. Vergleich der Elementgehalte von Schokolade und Honig (vgl. [6])

mg/kg	Schokolade (Median 67,5 %Kakaoanteil)		Honig	
	Median	Bereich	Median	Bereich
<b>Al</b>	39,5	10,4 - 62,5	0,77	< 0,03 - 6,33
<b>As</b>	0,017	< 0,01 - 0,032	n.b.	n.b.
<b>B</b>	7,60	2,07 - 22,4	5,07	1,98 - 11,3
<b>Ba</b>	4,70	1,56 - 10,5	0,073	< 0,001 - 0,517
<b>Be</b>	0,0025	< 0,0004 - 0,010	< 0,0002	< 0,0002 - 0,0004
<b>Bi</b>	0,003	< 0,0004 - 0,128	< 0,0002	< 0,0002 - 0,0022
<b>Ca</b>	703	518 - 1963	44,5	10,7 - 86,8
<b>Cd</b>	0,122	0,019 - 0,76	0,0011	0,0003 - 0,0110
<b>Co</b>	0,319	0,172 - 0,90	0,0038	0,0003 - 0,0230
<b>Cr</b>	1,31	0,145 - 2,40	0,0069	0,0031 - 0,0183
<b>Cu</b>	15,6	6,10 - 44,7	0,144	0,037 - 0,833
<b>Fe</b>	119	24,1 - 174	0,60	0,14 - 3,07
<b>J</b>	0,123	< 0,01 - 0,665	n.b.	n.b.
<b>K</b>	n.b.	n.b.	746	178 - 2930
<b>Li</b>	n.b.	n.b.	0,0028	0,0006 - 0,014
<b>Mg</b>	1479	566 - 4968	17,2	5,3 - 61,2
<b>Mn</b>	15,7	6,00 - 38,8	0,66	0,09 - 6,11
<b>Mo</b>	0,195	0,089 - 2,25	0,0034	< 0,001 - 0,024
<b>Na</b>	64,4	11,7 - 1255	11,3	4,1 - 43,0
<b>Ni</b>	4,00	1,43 - 10,8	0,030	< 0,006 - 0,30
<b>P</b>	2235	1546 - 6125	42,1	21,2 - 114
<b>Pb</b>	0,043	0,004 - 0,40	0,0112	0,0030 - 0,040
<b>S</b>	844	499 - 2433	n.b.	n.b.
<b>Si</b>	57,1	19,2 - 99,9	n.b.	n.b.
<b>Sr</b>	5,75	2,37 - 16,8	0,059	0,017 - 0,32
<b>Tl</b>	0,002	< 0,0002 - 0,030	0,0004	< 0,0001 - 0,0091
<b>V</b>	0,096	< 0,001 - 0,278	0,0058	< 0,0004 - 0,0187

<b>Zn</b>	30,2	17,0 - 75,6	0,57	0,19 - 2,80
-----------	------	-------------	------	-------------

n.b. ... nicht bestimmt

### **Literatur**

- [1] Brockhaus Enzyklopädie, 21. Auflage, Leipzig-Mannheim 2006
- [2] Sepe A., Costantini S., Ciaralli L, Ciprotti M., Giordano R.: Evaluations of aluminium concentrations in samples of chocolate and beverages by electrothermal atomic absorption spectrometry. Food additives and contaminants 18(9), 788 - 796 (2001)
- [3] Dahiya S., Karpe R., Hedge A.G., Sharma R.M.: Lead, cadmium and nickel in chocolates and candies from suburban areas of Mumbai, India. J. Food Comp. Anal. 18, 517 - 522 (2005)
- [4] Knight I.: Minerals in cocoa and chocolate, in: chocolate and cocoa - health and nutrition, Ian Knight ed., Blackwell Science, London 2000
- [5] Lee C.K., Low K.S.: Determination of cadmium, lead, copper and arsenic in raw cocoa, semifinished and finished chocolate products. Pertanika 8(2), 243 - 248 (1985)
- [6] Sager M., Pechhacker H., Pechhacker M.: Trace Elements in Honey, Ecol. Chem. Eng., 9(4), 461 – 472 (2002).