



**POLSKIE TOWARZYSTWO
TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI**

ŻYWNOŚĆ

NAUKA • TECHNOLOGIA • JAKOŚĆ

Nr 3(32)

Kraków 2002

Rok 9

ŻYWNOŚĆ

Organ naukowy PTTŻ – kwartalnik

Nr 3(32)

Kraków 2002

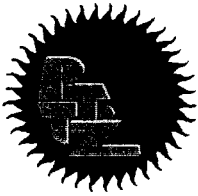
Rok 9

SPIS TREŚCI

Od Redakcji	3
EWA CIEŚLIK, KINGA TOPOLSKA: Wpływ fruktanów na biodostępność wybranych składników mineralnych	5
ZENON KĘDZIOR, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR, JUSTYNA GOLIŃSKA-KRYSZTOFIAK: Metody badania właściwości powierzchniowo czynnych białek zbożowych w aspekcie kształtowania struktury ciasta i miększu pieczywa	17
MACIEJ OZIEMBŁOWSKI: Właściwości reologiczne, termiczne i funkcjonalne masy jajowej poddanej ultrapasteryzacji	29
KRYSZTOF KRYGIER, ANNA ŻBIKOWSKA: Wpływ tłuszczu na wybrane cechy ciasta biszkoptowo-tłuszczowego	47
BARBARA BARANIAK, ANNA KRZEPIŁKO, MAŁGORZATA STRYJECKA: Aktywność antyutleniająca związków fenolowych ekstrahowanych różnymi rozpuszczalnikami z kalafiora	58
URSZULA SAMOTYJA, MARIA MAŁECKA, INGA KLIMCZAK: Skład i właściwości przeciwnadkrotowe fenolokwasów słodcu	67
BOŻENA BORYCKA, JERZY BORYCKI: Wiązanie kadmu w obecności magnezu przez wybrane preparaty wyłokowe	77
DOROTA GUMUL: Charakterystyka pęcznienia i kleikowania skrobi pochodzącej z niedojrzałych zbóż	88
ANNA CZUBASZEK: Wpływ dodatku śruty z szarlatu na wartość wypiekową handlowej mąki pszennej	101
JAROSŁAW ŚWIDA, ARTUR KULIŃSKI: Opakowania produktów mleczarskich w opinii konsumentów	112
TOMASZ ZIĘBA, BARBARA BŁYSKAL: Biodegradacja tworzywa sporządzonego z polimerów syntetycznych i skrobi ziemniaczanej	123
GRAŻYNA MORKIS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie krajowym	133
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, DAGMARA MIERZEJEWSKA: Współczesny leksykon wiedzy o żywności	137
DANUTA KOŁOŻYŃ-KRAJEWSKA: Flair-Flow Europe IV (FFE IV)	139
STANISŁAW POPEK: Nowe książki	144
JÓZEFA CHRZANOWSKA: 25 lat Wydziału Nauk o Żywności Akademii Rolniczej we Wrocławiu	148
Technolog Żywności	151
Adresy Zarządu Głównego, Oddziałów i Sekcji PTTŻ	153
Informacje dla autorów	154

Zamieszczone artykuły są recenzowane

Czasopismo jest referowane przez: AGRO-LIBREX, Chemical Abstracts Service i IFIS



**POLSKIE TOWARZYSTWO
TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI**

ŻYWNOŚĆ

NAUKA • TECHNOLOGIA • JAKOŚĆ

Nr 3(32)

Kraków 2002

Rok 9

REDAKCJA:

Redaktor naczelny: prof. dr hab. Tadeusz Sikora; tel./fax 012/ 293-50-54

Sekretarz redakcji: dr Ewa Ślawska; tel. 012/ 411-91-44 w. 476; e-mail: ewaslawska@wp.pl

Redaktorzy: prof. dr hab. Bohdan Achremowicz, dr inż. Anna Bala-Piasek, prof. dr hab. Mieczysław Pałasiński, dr Teresa Woźniakiewicz

Stali współpracownicy: prof. dr hab. Jacek Kijowski (Poznań), prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska (Warszawa), dr Grażyna Morkis (Warszawa), dr inż. Jerzy Pałasiński (Kraków), dr inż. Stanisław Popek (Kraków), prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana (Olsztyn)

RADA PROGRAMOWA:

prof. dr Antoni Rutkowski (*przewodniczący*), dr hab. Kazimierz Dąbrowski (*sekretarz*), prof. dr hab. Zbigniew Duda, prof. dr hab. Nina Baryłko-Pikielna, prof. dr hab. Janusz Czapski, prof. dr hab. Mirosław Fik, prof. dr hab. Józef Fornal, prof. dr hab. Roman A. Grzybowski, prof. dr hab. Jan Kiswa, prof. dr hab. Henryk Kostyra, prof. dr hab. Andrzej Lenart, prof. dr hab. Helena Oberman, prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski, prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz

WYDAWCA:

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI
WYDAWNICTWO NAUKOWE PTTŻ

W latach 1994-1999 wydawcą kwartalnika był Oddział Małopolski PTTŻ

© Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków 2002

Printed in Poland

Wydawanie publikacji dofinansowane przez Komitet Badań Naukowych

ISSN 1425-6959

ADRES REDAKCJI:

31-425 KRAKÓW, AL. 29 LISTOPADA 46

Nakład: 800 egz.

SKŁAD I DRUK:



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków
tel./fax (012) 280-71-51/266-92-69
e-mail: msroda@uci.agh.edu.pl

OD REDAKCJI

Szanowni Państwo,

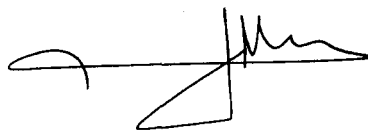
Przekazujemy Państwu kolejny, już 3(32) nr naszego kwartalnika, w którym publikujemy wiele znaczących artykułów i materiałów informacyjnych. Jednocześnie informujemy Państwa, że ze względu na sytuację finansową, planujemy od nowego roku wprowadzić opłatę za druk artykułów. O szczegółach poinformujemy w następnym numerze.

W dniu 16 października obchodzony jest Światowy Dzień Żywności (World Food Day), wyrażamy nadzieję, że dzień ten zostanie zauważony przez środowisko nauki o żywności.

Z okazji rozpoczynającego się nowego roku akademickiego wszystkim pracownikom naukowym i studentom przekazujemy najlepsze życzenia.

Kraków, wrzesień 2002 r.

Redaktor Naczelny

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke, positioned above the name Tadeusz Sikora.

Tadeusz Sikora



Polskie Towarzystwo Technologów Żywności

serdecznie zaprasza

na jednodniowe warsztaty z udziałem gości zagranicznych,
zorganizowane w ramach projektu Accompanying Measure

do projektu Flair-Flow Europe IV nt:

„Jakość żywności a rolnictwo organiczne”

**które odbędą się dnia 18 listopada 2002 r. na terenie Akademii
Ekonomicznej w Krakowie**

**Przewidziane są referaty czterech naukowców-specjalistów z
Polski i trzech z zagranicy**

Zgłoszenia i informacje:

Dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska, prof. SGGW

Wydział Nauk o Żywnieniu Człowieka i Konsumpcji SGGW, ul. Nowoursynowska 159C,

02-776 Warszawa, tel/fax 22 843 87 11

e-mail: KOLOZYN@alpha.sggw.waw.pl

EWA CIEŚLIK, KINGA TOPOLSKA

WPLYW FRUKTANÓW NA BIODOSTĘPNOŚĆ WYBRANYCH SKŁADNIKÓW MINERALNYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono przegląd piśmiennictwa krajowego i zagranicznego dotyczącego biodostępności wapnia, magnezu, żelaza, cynku i miedzi oraz wpływu fruktanów na ich absorpcję z diety. Istnieją dowody na to, że fruktany, niskocząsteczkowe węglowodany nie ulegające trawieniu, a będące naturalnie występującymi składnikami diety, mogą polepszać jakość życia i powodować wzrost odporności na choroby ludzi i zwierząt. Do potencjalnych korzyści dla zdrowia można zaliczyć ich funkcję prebiotyczną, zwiększenie odporności na patogeny, obniżanie poziomu lipidów we krwi i ryzyka zachorowania na chorobę wieńcową serca oraz właściwości antynowotworowe. Stymulujący wpływ fruktooligosacharydów (FOS) na biodostępność wybranych pierwiastków można wytłumaczyć fermentacją tych cukrów w jelicie grubym, dzięki czemu powstają krótko łańcuchowe kwasy tłuszczowe, obniża się pH w świetle jelita i następuje przerost jego błony śluzowej, dając w rezultacie zwiększenie absorpcji niektórych składników mineralnych.

Funkcjonalne właściwości fruktanów

Istnienie ścisłego związku pomiędzy żywieniem a zdrowiem człowieka znane jest od dawna, a w miarę rozwoju wiedzy odkrywane są coraz to nowe funkcje poszczególnych składników pożywienia [16]. W ostatniej dekadzie wzrosło zainteresowanie fruktanami, gdyż okazało się, że dieta bogata w te związki ma ogromne znaczenie dla zdrowia [5, 20, 42].

Fruktany to charakterystyczne cukry zbóż i traw klimatu umiarkowanego [15]. Występują m.in. w pszenicy, cebuli, czosnku, bulwach karczochów i cykorii, w porach, szparagach, topinamburze oraz w bananach. Jedyłą rośliną używaną obecnie do produkcji fruktanów w północno-zachodniej Europie jest cykoria, która wytwarza liniową inulinę [6]. Cukier ten z surowców roślinnych wyodrębnia się w postaci kryształicznej lub w postaci oczyszczonych i zagęszczonych preparatów [17]. Oligosacha-

rydy otrzymuje się w wyniku hydrolizy polisacharydów lub katalitycznej syntezy, względnie izomeryzacji odpowiednich sacharydów [5].

Fruktany są polisacharydami zbudowanymi z jednostek β -D-fruktozy i jednej, na ogół na końcu łańcucha, cząsteczki sacharozy, tworząc rzadko spotykane w przyrodzie łańcuchy składające się z pięcioczłonowych pierścieni furanozowych. Najprostszymi fruktanami są trisacharydy: 1-kestoza, 6-kestoza i neokestoza [15].

Obecnie najwięcej uwagi poświęca się polisacharydom z grupy inulin oraz fruktooligosacharydom, krótko łańcuchowym pochodnym inuliny. Inne określenie tych związków to oligosacharydy niepodlegające trawieniu tzw. NDO (*non digestible oligosaccharides*). Fruktany są mieszaniną oligo- i polimerów o różnym stopniu polimeryzacji i długości łańcucha. Ich skład różni się ponadto w zależności od warunków klimatycznych regionu, w czasie wzrostu i przy zbiorach rośliny, z którego pochodzą [25].

Fruktany (inulina i oligofruktoza) sprawiają, że pożywienie może być zaliczone do żywności funkcjonalnej [25].

Do najważniejszych właściwości fruktanów należy ich funkcja prebiotyczna, czyli stymulacja wzrostu pożądanej flory bakteryjnej (probiotyków) w przewodzie pokarmowym [28, 29]. Związki te są bowiem źródłem węgla używanego przez bifidobakterie w okrężnicy. Bakterie metabolizują fruktozę i fruktooligosacharydy do kwasu octowego i mlekowego w proporcji (3:2), najbardziej korzystnej dla przewodu pokarmowego człowieka. W ten sposób utrzymują w jelicie grubym właściwe pH oraz odpowiednią liczbę bakterii właściwych okrężnicy, hamując rozwój bakterii gnilnych i patogennych, a w konsekwencji ograniczając ilość wytwarzanych przez nie substancji toksycznych [4]. Poza tym fruktooligosacharydy wywierają prawdopodobnie ochronne działanie na komórki ścian jelit poprzez blokowanie miejsc, do których mogą przyłączać się bakterie patogenne [38].

Rozwój bifidobakterii w okrężnicy wpływa z kolei na wzrost zawartości witamin z grupy B, wzmacnia perystaltykę jelit, wzmacnia system odpornościowy, a także zapobiega powstawaniu niektórych nowotworów [24]. U zwierząt doświadczalnych dodatek fruktooligosacharydów do diety obniżał również częstość występowania raka jelita grubego. Stwierdzono, że inulina hamuje produkcję sialomucyn o działaniu rakotwórczym, a pobudza syntezę sulfomucyn o działaniu antyrakotwórczym [38].

Brak możliwości rozkładu inuliny czy oligofruktozy do ich monosacharydów przez systemy enzymów endogennych powoduje, że nie zwiększają one poziomu insuliny we krwi, co jest szczególnie ważne dla diabetyków [21]. Doświadczenia ze szczurami wykazały znaczące obniżenie poziomu triglicerydów w surowicy krwi [10]. Zaobserwowano również, że oligofruktoza może wpływać na transport składników odżywczych do okrężnicy, w ten sposób redukując ich wartość kaloryczną [21]. Sama inulina jest produktem niskoenergetycznym [31]. Opierając się na badaniach z udziałem

łem ludzi przy wykorzystaniu izotopu ^{14}C Hosoya (cyt. za [21]) określił wartość energetyczną fruktooligosacharydów jako 1,5 kcal/g. Według Roberfroid [30] wartość ta wynosiła 1,4 kcal/g.

Z kolei Rémésy i wsp. (cyt. za [21]) wykazali, że u szczurów karmionych dietą z 10% dodatkiem oligofruktozy następowała poprawa gospodarki azotowej w organizmie. Obserwowano 20 do 30% spadek mocznika we krwi w stosunku do grupy kontrolnej, co można wykorzystać w terapii chronicznych chorób nerek. Prowadzone są ponadto badania nad możliwością wykorzystania inuliny jako nośnika leków dostarczanych do okrężnicy, co dawałoby wiele korzyści terapeutycznych [41], gdyż po pierwsze choroby okrężnicy, takie jak zaparcia czy zespół drażliwego jelita mogą być leczone efektywniej, kiedy lek jest dostarczany miejscowo, dzięki czemu zmniejsza się wymaganą dawkę i ogranicza niepożądane skutki uboczne. Po drugie, opóźnienie absorpcji bywa pożądane z medycznego punktu widzenia np. w chorobach, które mają szczyt objawów wczesnym rankiem, jak nocna astma, angina, zapalenie stawów [41].

Biodostępność wapnia, magnezu, żelaza, miedzi i cynku

W skład organizmu człowieka, oprócz tlenu, węgla, wodoru i azotu, stanowiących około 96% masy naszego ciała, wchodzi prawie 60 innych pierwiastków, z których większość zalicza się do składników mineralnych. Do niezbędnych dla człowieka zaliczamy m.in. makroelementy – wapń i magnez oraz mikroelementy – żelazo, miedź i cynk [3]. Składniki mineralne są w różnym stopniu uwalniane i wchłaniane oraz wykorzystywane przez organizm. Średnim stopniem wchłaniania (od 25–75% spożytej ilości) charakteryzuje się wapń, magnez, miedź i cynk, a małym (<25%) żelazo. Wielkość niedoborów może wahać się od niewielkich, niedających żadnych widocznych zmian funkcjonalnych w ustroju, do znacznych, manifestujących się poważnymi schorzeniami [3].

Wapń jest podstawowym składnikiem szkieletu, a także kofaktorem wielu enzymów, bierze udział w kurczliwości mięśni, przewodnictwie bodźców nerwowych, przepuszczalności błon komórkowych, krzepliwości krwi [3].

Biodostępność wyraża stopień, w jakim dany związek jest uwalniany w przewodzie pokarmowym z połączeń występujących w żywności, a następnie wchłaniany i rozprowadzany do tkanek i narządów. Na biodostępność wapnia z pożywienia wpływa wiele czynników. Do czynników obniżających jego przyswajalność zalicza się tzw. substancje antyodżywcze, jak kwas szczawiowy i fitynowy, natomiast do czynników podwyższających – niektóre aminokwasy i laktozę. Istotną rolę odgrywa też rodzaj produktu stanowiącego źródło wapnia, skład posiłku, stosunek wapnia do fosforu oraz ilość wapnia w diecie. Do endogennych czynników kontrolujących biodostępność wapnia należą wiek, płeć, ciąża i laktacja [3, 33]. De Luca [8] wykazał, że nawet u szczurów z niedoborem witaminy D absorpcja wapnia rośnie podczas ciąży i laktacji.

Wchłanianie wapnia maleje natomiast z wiekiem. Ma to związek między innymi ze zmniejszoną zdolnością organizmu do syntezy biologicznie aktywnej witaminy D, wykazującej stymulacyjne działanie w kierunku efektywnego przyswajania wapnia z przewodu pokarmowego [18].

Wiedza o biodostępności wapnia jest niezwykle ważna w związku z zapobieganiem przewlekłym chorobom związanym z niedoborem tego pierwiastka (cyt. za [21]). Niedobory wapnia mogą prowadzić do poważnych schorzeń układu kostnego. Ilość jonów wapnia we krwi musi być utrzymana na stałym poziomie, aby ustroj mógł prawidłowo funkcjonować, obniżenie stężenia tych jonów może być przyczyną tężyczki, która objawia się mrowieniem warg, języka, palców nóg, a także bólami mięśniowymi oraz skurczami mięśni. W przypadku zbyt małego spożycia wapnia z dietą następuje demineralizacja kości. U dzieci zaburzenia gospodarki wapniowo-fosforanowej mogą być przyczyną krzywicy, natomiast u dorosłych prowadzą do schorzenia zwanego osteomalacją (rozmiękanie kości). Niedobory wapnia w organizmie mogą mieć także wpływ na zwiększenie ryzyka osteoporozy [3, 19].

Magnez jest składnikiem kości i zębów oraz tkanek miękkich, bierze udział w przewodnictwie nerwowym, kurczliwości mięśni (antagonista wapnia), w syntezie kwasów nukleinowych i białek, w termoregulacji, metabolizmie lipidów, jest aktywatorem wielu enzymów [3].

Przyjmuje się, że wchłanianie magnezu wzmagają: witamina D, sód i białko zwierzęce. Zmniejszone wchłanianie powodują z kolei niektóre składniki odżywcze np. tłuszcz i glukoza oraz składniki antyodżywcze – fityniany, tanina, metale ciężkie. Skutki niedoboru tego pierwiastka to nadpobudliwość nerwowo-mięśniowa, skurcze mięśni, zmniejszenie apetytu, wymioty, biegunka, osłabienie [3].

Żelazo jest składnikiem hemoglobiny, mioglobiny i wielu enzymów, niezbędnym do transportu i magazynowania tlenu, transportu elektronów, desaturacji kwasów tłuszczowych, destrukcji nadtlenu wodoru, jodowania tyrozyny, biosyntezy prostaglandyn, katabolizmu tryptofanu, detoksykacji związków obcych, obrony immunologicznej organizmu [3].

W latach 70. i 80. XX w. przeprowadzono wiele badań z różnymi składnikami pożywienia i ich wpływem na biodostępność żelaza u szczurów, kurcząt i świń (cyt. za [11]).

Wchłanianie żelaza z pożywienia zależy od wielu czynników dotyczących samego organizmu – głównie od stopnia jego wysycenia, a także od rodzaju produktu, postaci chemicznej żelaza, interakcji pomiędzy składnikami diety. Do czynników podwyższających wchłanianie żelaza należą: niska zawartość tego składnika w organizmie, obecność w posiłku mięsa oraz produktów z wysoką zawartością witaminy C, kwas foliowy, aminokwasy (histrydina, L-cysteina), składniki mineralne (m.in. miedź).

Do czynników obniżających wchłanianie żelaza należą z kolei fityniany, wysoki poziom białka i tłuszczu w diecie, niektóre składniki mineralne (m.in. wapń i cynk) [3].

Niedostateczna absorpcja żelaza prowadzi do niedokrwistości niedobarwliwej (niedobór barwnika hemoglobiny). Charakterystycznymi objawami niedokrwistości są m.in. bladość skóry, zanik brodawek nitkowatych w centralnej części języka, łyzeczkowate lub prążkowane paznokcie. Niedobór żelaza w organizmie powoduje zaburzenia w utrzymaniu odpowiedniej temperatury ciała i odczuwaniu bodźców sensorycznych, obniżenie odporności organizmu, a u dzieci zaburzenia rozwoju psychomotorycznego i intelektualnego [3]. Anemia wywołana niedoborem żelaza występuje u około 1 miliarda ludzi na świecie i dotyczy głównie dzieci do lat 7 i kobiet w wieku rozrodczym [7, 13].

Miedź stanowi składnik wielu enzymów, jest niezbędna do mineralizacji kości, regulacji metabolizmu glukozy, transportu żelaza, syntezy hemu, utrzymania struktury keratyny, syntezy melaniny, regulacji cieplnej, krzepnięcia krwi [1].

Wydajność absorpcji miedzi jest relatywnie wysoka w porównaniu z innymi pierwiastkami, ale jest niższa u osobników starszych niż u młodych [11]. Przystawanie miedzi zależy od wielu czynników, na przykład od postaci chemicznej oraz składu diety. Wysoki poziom kwasu askorbinowego, siarczki, takie pierwiastki jak na przykład cynk, fityniany oraz niektóre produkty, jak surowe mięso, mogą obniżać przyswajalność miedzi [3]. Dieta bogata w wapń i fosfor powoduje zwiększenie wydalania miedzi z kałem [37]. Homeostaza miedzi jest utrzymywana przez zmiany wydajności absorpcji i wydzielanie miedzi z żółcią [11].

Niedobory miedzi stwierdza się u dzieci w wieku 12-15 lat oraz w grupie kobiet rodzących. Częstość występowania deficytu określa się na 41-81% [3]. Według Henschke i wsp. (cyt. za [3]), absorpcja miedzi jest ograniczana także u dzieci, którym podawano wysokie poziomy żelaza w diecie.

Cynk jest obecny we wszystkich organach, tkankach i płynach ustrojowych [32]. Jest on niezbędny do prawidłowego funkcjonowania ponad 200 enzymów, uczestniczy w syntezie białka, stabilności błon komórkowych, produkcji lub sekrecji hormonów, odczuwaniu smaku i zapachu, metabolizmie alkoholu, obronie immunologicznej organizmu [3].

Ogólnie przyjmuje się, że przyswajalność cynku, podobnie jak żelaza, jest wyższa z produktów zwierzęcych niż roślinnych. Niską przyswajalność z produktów roślinnych można w pewnym stopniu wytłumaczyć niekorzystnym wpływem fitynianów i hemiceluloz. Z kolei na wyższą przyswajalność z produktów zwierzęcych ma prawdopodobnie wpływ tworzenie się w świetle jelita połączeń cynku z niektórymi aminokwasami (cysteina, histydyna) i peptydami [3].

Małe ligandy o niskiej masie cząsteczkowej, jak aminokwasy czy inne kwasy organiczne, mają zdolność do zwiększania rozpuszczalności i ułatwiają absorpcję cynku,

podczas gdy inne substancje organiczne tworzą słabo rozpuszczalne kompleksy z cynkiem i ograniczają jego absorpcję [32].

Niedobory cynku zwykle występują łącznie z niedoborami innych składników odżywczych (najczęściej białka) i z niedoborem energii. Grupami o wysokim ryzyku wystąpienia niedoborów cynku są niemowlęta, dzieci i młodzież, gdyż wraz z wiekiem ryzyko wystąpienia niedoborów cynku maleje. U dzieci skutki niedoboru cynku powodują skórne zmiany łuszczycopodobne, biegunkę, utratę apetytu, opóźnienie wzrostu. U dorosłych następują zmiany rumieniowe na skórze, wypadanie włosów, zaburzenia odczuwania smaków, upośledzenie gojenia się ran, kurza ślepotą, atrofia grasicy i węzłów chłonnych [3].

Wpływ fruktanów na absorpcję wapnia, magnezu, żelaza miedzi i cynku

Większość naukowych dowodów, potwierdzających wpływ oligosacharydów nie podlegających trawieniu na absorpcję składników mineralnych z diety, jest oparta o eksperymenty z udziałem zwierząt, w których wspomniane wyżej związki zwiększają biodostępność takich pierwiastków jak wapń, magnez, cynk czy żelazo [34].

Wapń i magnez

Stymulujący wpływ fruktanów na absorpcję wapnia wykazano u szczurów z wyciętymi jajnikami [35], niedoborem magnezu [24], niedoborem żelaza [25] oraz z anemią po wycięciu żołądka [27].

W eksperymencie z udziałem szczurów płci żeńskiej, którym wycięto jajniki w wieku 5 miesięcy (cyt. za [34]) zwierzęta karmiono półsyntetyczną dietą zawierającą 0,5% wapnia i 0, 25, 50 lub 100 g oligofruktozy na kg diety albo dietą zawierającą 1,0% wapnia, bez lub z udziałem 50 g oligofruktozy na kg diety. W doświadczeniu trwającym 16 tygodni zaobserwowano, że wraz ze spożyciem oligofruktozy wzrastała także retencja wapnia po 4., 8. i 16. tygodniu, pomimo znaczącego wzrostu wydalania wapnia z moczem (cyt. za [34]).

Taguchi i wsp. (cyt. za [21]) badali ponadto wpływ fruktooligosacharydów (2,5 i 5% w diecie) na mineralną gęstość kości udowej i absorpcję wapnia i magnezu u samic szczura pozbawionych jajników. Okazało się, że fruktooligosacharydy znacznie podwyższają absorpcję wapnia i magnezu oraz zapobiegają utracie masy kostnej wywołanej niedoborem estrogenów.

W długoterminowych badaniach nad wpływem inuliny na gęstość mineralną kości całego ciała u dojrzewających szczurów płci męskiej, Lemort i wsp. (cyt. za [14]) zaobserwowali, że inulina mogłaby być bardziej skuteczna w zwiększaniu mineralizacji kości w sytuacji, kiedy ilość wapnia w diecie nie jest wystarczająca (40% zalecanego poboru spożycia dziennego dla szczurów) Dzieje się tak dlatego, ponieważ suple-

mentacja diety ubogo wapniowej inuliną daje ten sam efekt na gęstość kości jak wielokrotnianie zawartości wapnia w diecie. Wzrost absorpcji wapnia trwa tak długo jak długo spożywane są fruktany typu inuliny. Dane z udziałem ludzi odnośnie wpływu fruktanów na rozwój kości nie są jeszcze dostępne (cyt. za [14]).

Ohta i wsp. [22], w oparciu o doświadczenie na szczurach pozbawionych kątnicy, zaobserwowali różnicę pomiędzy mechanizmami absorpcji wapnia i magnezu. Dowiedli oni bowiem, że choć spożycie oligofruktozy poprawiło absorpcję wapnia i magnezu u zdrowych szczurów, to tylko absorpcja magnezu zwiększyła się u szczurów z wyciętą kątnicą [26]. Sugeruje to, że wpływ fermentacji w kątnicy jest szczególnie istotny w absorpcji wapnia, choć być może bardziej u szczurów niż u ludzi [12]. Istnienie różnych mechanizmów absorpcji wapnia i magnezu w okrężnicy sugerował także Karbach (cyt. za [26]). Warto wspomnieć, iż początkowo uważano, że głównym miejscem absorpcji tych składników mineralnych jest jelito cienkie. Jednakże w dalszych doniesieniach udowodniono, że wapń i magnez są absorbowane z jelita grubego, mianowicie z kątnicy i okrężnicy [23, 25]. Zdolność jelita grubego do absorpcji wapnia wykazali Nellans i Goldsmith (cyt. za [23]), natomiast Karbach i Feldmeier (cyt. za [23]) używając metody *in vitro* z ^{45}Ca udowodnili, że kątnica to miejsce najwyższej absorpcji wapnia w jelicie szczurów.

Ohta i wsp. [23] badali zdolność jelita grubego do absorpcji wapnia i magnezu z ich trudno rozpuszczalnych w wodzie soli, a także starali się określić czy fruktooligosacharydy stymulują absorpcję tych minerałów w jelicie grubym szczurów *in vivo*. W tym celu wlewali do żołądka lub do kątnicy zwierząt wodne zawiesiny węglanu wapnia i tlenku magnezu z dodatkiem 5% fruktooligosacharydów lub bez nich. Okazało się, że węglan wapnia i tlenek magnezu są absorbowane w jelicie grubym i że właśnie w tej części przewodu pokarmowego ma miejsce podwyższający efekt fruktooligosacharydów na absorpcję magnezu. Nawiasem mówiąc, karmienie fruktooligosacharydami podnosiło absorpcję wapnia u szczurów po wlewie węglanu wapnia do żołądka, a nie obserwowano tego efektu u szczurów z wlewem do kątnicy. Są trzy możliwości wyjaśnienia tego zjawiska. Po pierwsze stymulujący efekt fruktooligosacharydów na absorpcję Ca pojawia się w jelicie cienkim w warunkach eksperymentu. Po drugie zdolność jelita grubego do absorpcji wapnia jest ograniczona, a więc i ograniczony jest efekt karmienia fruktooligosacharydami. Po trzecie wapń wlewany do żołądka może tworzyć kompleks wapń-fosfor-magnez w jelicie cienkim, a więc chemiczna forma tego pierwiastka po wprowadzeniu do kątnicy i żołądka różni się od siebie [23].

W celu wyjaśnienia mechanizmu działania inuliny na absorpcję wapnia postawiono kilka hipotez; otóż węglowodany, które nie ulegają trawieniu w jelicie cienkim, są substratami do tworzenia przez mikroflorę jelitową krótko łańcuchowych kwasów tłuszczowych w jelicie grubym. Rezultatem fermentacji jest obniżenie pH w świetle jelita, które podwyższa stężenie zjonizowanego wapnia i przyspiesza jego bierną dyfu-

zję (cyt. za [6]). Akumulacja fosforanu(V) wapnia w jelicie grubym i rozpuszczanie wapnia przez kwasy organiczne prawdopodobnie odgrywa kluczową rolę w zwiększaniu absorpcji tego pierwiastka (cyt. za [6]).

Absorpcja magnezu w jelicie była badana w mniejszym stopniu niż absorpcja wapnia. Wiadomo jednak, że karmienie szczurów dietą zawierającą oligofruktozę zwiększa znacząco retencję tego pierwiastka, niezależnie czy fruktan ten jest dodawany do diety kontrolnej, tj. z wymaganą ilością wszystkich składników [9], czy wprowadza się go do diety z deficytem magnezu [24], czy też podawany jest zwierzętom z niedoborem żelaza [25]. Magnez jest absorbowany przede wszystkim w końcowych odcinkach przewodu pokarmowego u ludzi, a stymulacja fermentacji bakteryjnej w jelicie przez węglowodany zwiększa wydajność tego procesu [6]. Okazało się, że podanie inuliny nie zwiększa znacząco absorpcji magnezu u ludzi. Dzieje się tak prawdopodobnie dlatego, że przewód pokarmowy szczura różni się od przewodu pokarmowego człowieka; odcinek kątnicy, nieobecny u ludzi, odgrywa bowiem istotną rolę w absorpcji wapnia i magnezu (cyt. za [6]). Możliwe też, że wykazanie wpływu inuliny na absorpcję magnezu wymaga dłuższego okresu adaptacji niż w przypadku wapnia [6].

Ohta i wsp. [24] przeprowadzili doświadczenie żywieniowe, podczas którego podawali szczurom dietę ubogą w magnez, a z wysoką zawartością wapnia i fosforu, w celu wywołania u tych zwierząt stanów zapalnych typowych w warunkach niedoboru magnezu w organizmie (uszne i twarzowe przekrwienia i krwotoki). U szczurów karmionych dietą zawierającą fruktooligosacharydy (1 bądź 5%) absorpcja magnezu była znacząco podwyższona w porównaniu z grupą kontrolną (fruktooligosacharydy 0%). U szczurów karmionych dietą zawierającą 5% fruktooligosacharydów i wystarczającą ilością magnezu, przekrwienia uszne i twarzowe oraz krwawienia uległy znacznemu zmniejszeniu [24]. Wynika z tego, że fruktooligosacharydy zwiększają absorpcję magnezu u szczurów karmionych dietą z niską zawartością magnezu i wysoką wapnia i fosforu. Bring i wsp. [2] wywnioskowali, że wzrost spożycia wapnia i fosforu obniża absorpcję magnezu, przez tworzenie nierozpuszczalnego kompleksu wapń-magnez-fosfor w świetle jelita. Schulz i wsp. [36] wykazali, że poziom kationów magnezu rósł dzięki obniżaniu pH w świetle jelita. Redukcja pH w jelicie przyczynia się do rozpuszczenia kompleksu wapń-magnez-fosfor i tym samym zwiększa się rozpuszczalność magnezu. Ponadto kwasy tłuszczowe stanowiące produkty fermentacji fruktooligosacharydów w kątnicy promują absorpcję magnezu z okrężnicy [24].

Żelazo i cynk

Niedobór żelaza jest najczęściej spowodowany nie tylko jego niedostatecznym spożyciem, ale także słabą jego biodostępnością w diecie. Tymczasem Ohta i wsp. [25] zaobserwowali, że szczury z anemią spowodowaną niedoborem żelaza szybciej

wracały do zdrowia spożywając karmę zawierającą fruktooligosacharydy. W tym eksperymencie, zarówno u szczurów z anemią, jak i u zwierząt zdrowych, fruktooligosacharydy powodowały wzrost absorpcji wapnia i magnezu (co sugeruje, że anemia nie wpływa wprost na absorpcję tych pierwiastków, przynajmniej w krótkim okresie czasu). W innym doświadczeniu Ohta i wsp. [27] zaobserwowali, że oligofruktoza zapobiega anemii po wycięciu żołądka oraz zwiększa absorpcję żelaza po pierwszym i drugim tygodniu karmienia. Zanotowano znaczący wzrost hematokrytu i stężenia hemoglobiny.

Retencja cynku była znacząco wyższa u szczurów karmionych dietą suplementowaną oligofruktozą, choć efekt był mniej wyraźny niż w przypadku żelaza, wapnia i w szczególności magnezu [9]. Żelazo i cynk są absorbowane głównie w jelicie cienkim na drodze transportu aktywnego i biernego, przy czym transport aktywny jest dominujący w sytuacji niskiego poziomu tych pierwiastków. Wyniki eksperymentów nie wykazywały znaczących efektów podania inuliny na ich absorpcję. Dopiero Delzenne i wsp. (cyt. za [6]) opisali znaczący wzrost absorpcji żelaza i cynku u szczurów karmionych inuliną (Raftiline) lub produktem jej hydrolizy (Raflitose). Także znaczący wzrost absorpcji wapnia, magnezu, cynku i żelaza u szczurów z dodatkiem 10% oligofruktozy w diecie obserwowali Delzenne i Roberfroid (cyt. za [21]). W tym doświadczeniu wzrosła również absorpcja miedzi, ale ten rezultat nie był statystycznie istotny.

Nieco inaczej przedstawiają się badania żywieniowe z udziałem ludzi. Van Dokkum i wsp. (cyt. za [21]), przy użyciu metody ze stabilnymi izotopami wapnia i żelaza, nie wykazali znaczących zmian w absorpcji tych pierwiastków u ludzi po przyjęciu inuliny czy oligofruktozy. Coudray i wsp. [6] zaobserwowali natomiast, że inulina (18 g) podwyższa absorpcję wapnia, a nie wpływa na absorpcję magnezu, żelaza i cynku. Van den Heuvel i wsp. [40] wykazali, że spożycie oligofruktozy i inuliny nie wpływa na absorpcję wapnia i żelaza u ludzi dorosłych. W drugim eksperymencie ci sami autorzy [39] porównywali wpływ oligofruktozy i sacharozy na absorpcję wapnia u zdrowych 14-16-letnich chłopców, którzy spożywali sok pomarańczowy suplementowany 5 g oligofruktozy (Raftilose P-95) lub sacharozy. Doświadczenie było prowadzone w dwóch 9-dniowych okresach oddzielonych 19-dniowym okresem wypłukiwania. Pomiary były oparte na oznaczeniu ilości izotopów wapnia w próbkach moczu w czasie 36-godzinnej okresu. Okazało się, że u badanych chłopców nastąpił wzrost absorpcji wapnia po podaniu oligofruktozy [39]. Najnowsze badania Abramsa (cyt. za [14]), z użyciem stabilnych izotopów, potwierdziły u 29 dziewcząt 20% wzrost absorpcji wapnia po spożyciu fruktanów z cykorii w ilości 8 g na dzień.

Sprzeczne wyniki odnośnie wpływu fruktanów na absorpcję składników mineralnych u szczurów i u ludzi mogą być spowodowane źle zaprojektowanymi eksperymentami. Uzyskane rezultaty zależą bowiem m.in. od zawartości wapnia w diecie, dawki fruktanu, wieku badanego organizmu [34]. Trzeba również zaznaczyć, że szczur jest

gryzoniem kałożernym, a więc występują ograniczenia w użyciu tego modelu i ekstrapolacji uzyskanych wyników na ludzi. Zapobieganie kałożerności u zwierząt karmionych oligofruktozą nie zmienia co prawda pH w kątnicy ani pozytywnego wpływu na retencję wapnia i magnezu, jednakże wydalanie octanu i propionianu z kałem jest ograniczone przy wzroście absorpcji magnezu [22].

Podsumowanie

Wnioski dotyczące mechanizmów, które powodują poprawę absorpcji składników mineralnych po spożyciu inuliny i oligofruktozy są następujące:

- 1) dzięki obniżeniu pH w świetle jelita wzrasta stężenie składników mineralnych w formie jonowej oraz przyspieszona zostaje ich dyfuzja,
- 2) z powstającymi w procesie fermentacji krótko łańcuchowymi kwasami tłuszczowymi tworzą się łatwo rozpuszczalne sole,
- 3) w rezultacie obecności niestrawionych węglowodanów następuje przerost błony śluzowej jelita grubego, przez co zwiększa się jego zdolność do absorpcji składników mineralnych.

Stopień ważności tych mechanizmów może się różnić w zależności od typu i ilości niestrawialnych węglowodanów oraz składników mineralnych w diecie.

Przyszłość fruktanów wydaje się być obiecująca. Opracowano metody komercyjnej produkcji fruktooligosacharydów, co pozwoli obniżyć cenę i zwiększyć ich zastosowanie jako dodatku wzbogacającego różne produkty spożywcze.

Literatura

- [1] Bojarski K., Pasternak K., Jarzabek K., Zajączkowski K.: Cynk i miedź w doświadczalnym ostrym zapaleniu trzustki, *Biul. Magnezol.*, **1**, 2000, 5-11.
- [2] Brink E.J., Beynen A.C., Dekker P.R., Beresteijn E.C.H.V., Meer R.V.D: Interaction of calcium and phosphate decreases ileal magnesium solubility and apparent magnesium absorption in rats, *J. Nutr.*, **122**, 1992, 580-586.
- [3] Brzozowska A. (red.): Składniki mineralne w żywieniu człowieka. Wyd. AR, Poznań, 1999.
- [4] Cieślik E., Filipiak – Florkiewicz A.: Topinambur (*Helianthus tuberosus* L.) – Możliwości wykorzystywania do produkcji żywności funkcjonalnej, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **1 (22)**, 2000, 73-81.
- [5] Cieślik E., Prostack A., Pisulewski P.M.: Funkcjonalne właściwości fruktanów, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **1 (26)**, 2001, 5-12.
- [6] Coudray C., Bellanger J., Castiglia-Delavaud C., Rèmèsy C., Vermorel M., Rayssiguier Y.: Effect of soluble or partly soluble dietary fibres supplementation on absorption and balance of calcium, magnesium, iron and zinc in healthy young men, *Eur. J. Clin. Nutr.*, **51**, 1997, 375-380.
- [7] Czarnocińska J., Krejpcio Z., Dolata M., Gawęcki J., Wójciak R.W., Filipowski P., Wiśniewska J.: Assessment of iron bioavailability from iron lactate depending on the level of dietary iron, *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **3 (9)**, 2000, 55-59.

- [8] De Luca H.F.: Some new concepts emanating from a study of the metabolism and function of vitamin D, *Nutr. Rev.* **38**, 1980, 169-172.
- [9] Delzenne N., Aertssens J., Verplaetse H., Roccaro M., Roberfroid M.: Effect of fermentable fructo-oligosaccharides on mineral, nitrogen and energy digestive balance in the rat. *Life Sci.*, **57**, 1995, 1579-1587.
- [10] Delzenne N.M., Kok N.N.: Biochemical basis of oligofructose – induced hypolipidemia in animal models. *J. Nutr.*, **129**, 3, 1999, 1467S.
- [11] Fairweather-Tait S.J.: Bioavailability of copper. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **51**, Supl., 1997, 24-26.
- [12] Greger J.L.: Nondigestible carbohydrates and mineral bioavailability. W: Nutritional and health benefits of inulin and oligofructose, *J. Nutr.*, **129**, 1999, 1434-1435.
- [13] Hurrell R.F.: Bioavailability of iron. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **51**, Supl., 1997, 4-8.
- [14] Inulin and oligofructose stimulate calcium absorption. *Act. Food Sci. Monitor*, 2000, **2**, 3-4.
- [15] Kasperowicz A.: Fruktany. Część I., *Postępy Nauk Rolniczych*, 1995, **1**, 49-57.
- [16] Kozłowska H., Troszyńska A.: Rola naturalnych substancji nieodżywczych pochodzenia roślinnego jako składników żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **4** (21), Supl., 63-74.
- [17] Król B., Klewicki R.: Charakterystyka składu wybranych koncentratów oligosacharydów o właściwościach funkcjonalnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **4** (21), Supl., 1999, 214-222.
- [18] Lorenz R., Kłocińska K.: Znaczenie i rola suplementacji wapniem w zapobieganiu i leczeniu osteoporozy. *Żyw. Człow. Metab.*, **26**, Supl., 1999, 30-39.
- [19] New S.A.: Wpływ żywienia na stan kości ze szczególnym uwzględnieniem wapnia i fosforu. *Żywność, Żywnienie, Prawo a Zdrowie*, **3**, 2000, 305-310.
- [20] Nutritional and Health Benefits of Inulin and Oligofructose. Proceedings of a Conference, Bethesda, 1998.
- [21] Nutritional properties, inulin and oligofructose, ORAFIT, 2000, 3-24.
- [22] Ohta A., Baba S., Ohtsuki M., Taguchi A., Adachi T.: Prevention of coprophagy modifies magnesium absorption in rats fed fructooligosaccharides, *Br. J. Nutr.*, **75**, 1996, 775-784.
- [23] Ohta A., Baba S., Ohtsuki M., Takizawa T., Adachi T., Hara H.: In vivo absorption of calcium carbonate and magnesium oxide from the large intestine in rats, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **43**, 1997, 35-46.
- [24] Ohta A., Baba S., Takizawa T., Adachi T.: Effects of fructooligosaccharides on the absorption of magnesium in the magnesium - deficient rat model, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **40**, 1994, 171-180.
- [25] Ohta A., Ohtsuki M., Baba S., Takizawa T., Adachi T., Kimura S.: Effects of fructooligosaccharides on the absorption of iron, calcium and magnesium in iron-deficient anemic rats, *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **41**, 1995, 281-291.
- [26] Ohta A., Ohtsuki M., Takizawa T., Inaba H., Adachi T., Kimura S.: Effects of fructooligosaccharides on the absorption of magnesium and calcium by cecectomized rats, *Internat. J. Vit. Nutr. Res.*, **64**, 1994, 316-323.
- [27] Ohta A., Ohtsuki M., Uehara M. i in.: Dietary fructooligosaccharides prevent postgastrectomy anemia and osteopenia in rats, *J. Nutr.*, **128**, 1998, 485-490.
- [28] Rao A.V.: Dose – response effects of inulin and oligofructose on intestinal bifidogenesis effects, *J. Nutr.*, **129** (3), 1999, 1442S.
- [29] Reading S., Aramendi S., Gibson G., Mc Cartney A.: An in vitro investigation of the minimum fructo – oligosaccharide dose a prebiotic effect. Functional properties of non – digestible carbohydrates, INRA, Nantes, 1998, 182.
- [30] Roberfroid M.B.: Caloric value of inulin and oligofructose, *J. Nutr.*, **129** (3), 1999, 1436S.

- [31] Sakun U.M., Sviridov V.F., Grebenuk V.V., Grinrenko I.G., Groushetsky R.I., Guliy I.S., Bobrovnik L.D.: Inulin as a prophylactic in the treatment of heart diseases: Proceedings of the Seventh Seminar on Inulin, Leuven, Belgium, 1998, 162-165.
- [32] Sandström B.: Bioavailability of zinc. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **51**, Supl., 1997, 4-8.
- [33] Schaafsma G.: Bioavailability of calcium and magnesium. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **51**, Supl., 1997, 13-16.
- [34] Scholz-Ahrens K.E., Schaafsma G., van den Heuvel E.G.H.M., Schrezenmeir J.: Effects of prebiotics on mineral metabolism, *Am. J. Clin. Nutr.*, **73**, Supl., 2001, 459-464S.
- [35] Scholz-Ahrens K.E., van Loo J., Schrezenmeir J.: Effect of fructose on bone mineralization in ovariectomized rats is affected by dietary calcium, *Am. J. Clin. Nutr.*, **73**, 2001, 498S (abstr.).
- [36] Schulz A.G.M., Amelvoort J.M.M., Beynen A.C.: Dietary native resistant starch but not retrograded resistant starch raises magnesium and calcium absorption in rats, *J. Nutr.*, **123**, 1993, 1724-1731.
- [37] Snedecker S.M., Smith S.A., Greger J.L.: Effect of dietary calcium and phosphorus levels on the utilisation of iron, copper and zinc by adult males, *J. Nutr.*, **112**, 1982, 136-143.
- [38] Tomasik P.: Prebiotyki i probiotyki. *Zdrowa Żywność, Zdrowy Styl Życia, Polskie Towarzystwo Promocji Zdrowego Życia i Żywności*, **1**, 2001.
- [39] Van den Heuvel E., Muys T., van Dokkum W., Schaafsma G.: Oligofructose stimulates calcium absorption in adolescents, *Am. J. Clin. Nutr.*, **69**, 1999, 544-548.
- [40] Van den Heuvel E., Schaafsma G., Muys T., van Dokkum W.: Nondigestible oligosaccharides do not interfere with calcium and nonheme – iron absorption in young healthy men, stimulates calcium absorption in adolescents, *Am. J. Clin. Nutr.*, **67**, 1998, 445-451.
- [41] Vervoort L., Van den Mooter G., Augustijns P., Vinckier I., Moldenaers P., Kinget R.: Development of inulin hydrogels as carriers for colonic drug targeting. Proceedings of the Seventh Seminar on Inulin, Leuven, Belgium, 1998, 138-146.
- [42] Vijn I., Van Dijken A., Lüscher M.L., Bos A., Smeets E., Wiesbeek P., Wiemken A., Smeekens S.: Synthesis of defined fructan molecules. Proceedings of the Seventh Seminar on Inulin, Leuven, Belgium, 1998, 126-131.

THE EFFECT OF FRUCTANS ON THE BIOAVAILABILITY OF SELECTED MINERALS

S u m m a r y

The present paper reviews Polish and foreign papers focusing on bioavailability of calcium, magnesium, iron, zinc and copper and the effect of fructans on their absorption from diet.

There are many evidences suggesting that fructans, low-molecular-weight non-digestible carbohydrates which are naturally occurring dietary constituents may improve the quality of life and increase disease resistance in both humans and animals. The potential health benefits of these compounds are: prebiotic effect and better resistance to pathogens, reduction in blood lipids and the risk for coronary heart disease, antitumor properties and immune stimulation. The stimulatory effect of fructooligosaccharides (FOS) on the bioavailability of selected elements has been explained by fermentation of these sugars in the large intestine, which leads production of short-chain fatty acids, reduction of luminal pH and induction of epithelial cells proliferation, which results in the increase of some minerals absorption. ✖

ZENON KĘDZIOR, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR,
JUSTYNA GOLIŃSKA-KRYSZTOFIAK

METODY BADANIA WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH BIAŁEK ZBOŻOWYCH W ASPEKCIE KSZTAŁTOWANIA STRUKTURY CIASTA I MIĘKISZU PIECZYWA

Streszczenie

Zdolność zatrzymywania gazów w fermentującym cieście oraz porowatość miękiszu pieczywa zależą od właściwości powierzchniowo czynnych rodzimych składników mąki, zwłaszcza białek, pentozanów i lipidów polarnych oraz od stosowanych dodatków funkcjonalnych, głównie emulgatorów. W niniejszym przeglądzie przedstawione zostały podstawowe zjawiska zachodzące na granicach faz, mające wpływ na zdolność zatrzymywania gazów w cieście, a także współcześnie stosowane metody fizykochemiczne badania właściwości powierzchniowo czynnych układów makromolekularnych oraz analizowania stanu układów makrocząsteczkowych i zmian ich konformacji na granicach faz. Omówiono metody: tensiometryczne, pomiaru sił powierzchniowych, interferometryczne, elipsometryczne, fluorymetryczne oraz reometrię powierzchni.

Wstęp

Ciasto chlebowe jest spienionym układem wielofazowym podatnym na odkształcenie i formowanie. Powstający w procesie wypieku miękisz chleba zaliczany jest do kserożeli (żel suchy o strukturze gąbczastej) [14]. W porowatym szkielecie miękiszu, utworzonym głównie ze zdenaturowanych białek i skleikowanej skrobi, zamknięte są pęcherzyki gazu. Właściwości porowatej struktury przestrzennej miękiszu są, obok smaku i zapachu, podstawowym wyróżnikiem sensorycznym jakości chleba. Wielkość porów miękiszu, grubość ścianek oraz rozmieszczenie i równomierność porów kształtują właściwości mechaniczne miękiszu chleba (lepkosprężystość), a te decydują o wrażeniach kinestetycznych doznawanych podczas jego spożywania.

W obiegowej opinii technologów piekarstwa, zdolność zatrzymywania gazów w strukturze ciasta jest odnoszona do jego właściwości reologicznych. Tymczasem zdolność ta, choć zależy od właściwości reologicznych, kształtowana jest przede wszystkim przez właściwości powierzchniowo czynne naturalnych składników mąki (lipidów, białek i pentozanów), jak również dodawanych do ciasta emulgatorów [6, 9].

Prezentowany w tym artykule przegląd właściwości powierzchniowo czynnych białek zbożowych dokonany jest z punktu widzenia technologii piekarstwa. Jednak właściwości te odgrywają zasadniczą rolę w kształtowaniu właściwości technologicznych surowców zbożowych również w ciastkarstwie, browarnictwie oraz innych zastosowaniach spożywczych, paszowych i technicznych. W niniejszym opracowaniu dokonano przeglądu najważniejszych metod i technik pomiarowych stosowanych w badaniach właściwości powierzchniowo czynnych składników żywności, uwzględniając najnowsze osiągnięcia w tej dziedzinie.

Zjawiska na granicach faz

W cieście chlebowym pęcherzyki gazu oddzielają od siebie błony, których podstawową strukturę przestrzenną tworzą białka glutenowe. W obszarze tej struktury zawarty jest wodny układ koloidalny polisacharydowo-białkowy, zemulgowany z lipidami rodzimymi mąki lub dodanymi w procesie technologicznym oraz zamknięte są ziarenka skrobiowe, natywne i uszkodzone. Dzięki strukturze glutenowej błony te wykazują właściwości lepkosprężystej cieczy [1, 3].

Błony ciasta posiadają dwie powierzchnie graniczne, będące granicami faz. W błonach tych zachodzą złożone, konkurencyjne zjawiska powierzchniowe, stabilizujące układ (adsorpcja cząsteczek na granicy faz) lub destabilizujące (drenaż cząsteczek rozproszonych i cieczy rozpraszającej oraz koalescencja i dojrzewanie Ostwaldowskie).

Najważniejsze zjawisko stabilizujące granice faz ciecz – gaz, ciecz – ciecz, ciecz – ciało stałe i gaz – ciało stałe, to adsorpcja. Adsorpcji na granicach faz ulegają cząsteczki znajdujące się w głębi fazy ciekłej lub gazowej. W wyniku adsorpcji cząsteczek na granicy faz tworzy się warstwa monomolekularna (tzw. błonka Langmuira) o różnym upakowaniu cząsteczek. W przypadku makrocząsteczek adsorpcji na granicy faz towarzyszy reorganizacja konformacji makrocząsteczki zaadsorbowanej. Następuje zmiana stanu energetycznego powierzchni w kierunku jej stabilizacji, obniża się napięcie międzyfazowe. Zaadsorbowana warstwa monomolekularna zmienia również, niekiedy drastycznie, pierwotne właściwości reologiczne powierzchni.

Drenaż polega na makroskopowym przemieszczaniu się cienkich warstewek cieczy lub cząstek w błonie przegradzającej pęcherzyki gazu, co powoduje nierównomierny rozkład jej grubości. W obszarach o grubości mniejszej od pewnej wartości

granicznej może wystąpić jej przerwanie, szczególnie, gdy zaadsorbowane po obu stronach błony warstwy stabilizujące nie są dostatecznie wytrzymałe.

Dojrzewanie Ostwaldowskie polega na nieproporcjonalnym, nadmiernym rozroście dużych pęcherzyków gazu kosztem małych. Wskutek różnic ciśnień występujących w pęcherzykach gazu, z mniejszych z nich, gdzie panuje wyższe ciśnienie, gaz może dyfundować poprzez cienkie błony do wnętrza pęcherzyków o większych rozmiarach, w których panuje niższe ciśnienie. Proces ten może kolejno doprowadzić do powiększania dużych pęcherzyków, wystąpienia dysproporcji wielkości pęcherzyków, zaniku mniejszych i zlewania większych. Typowym objawem są duże pęcherze w wadliwym mięksiszu chleba. Skrajnym skutkiem technologicznym tego zjawiska może być zmniejszenie objętości bochenka („gaśnięcie piany”). Jeśli na powierzchni granicznej znajduje się zaadsorbowana warstwa emulgatora, która jest z natury giętka, zjawisko to może być zatrzymane lub opóźnione. W technologii piekarskiej tę rolę wypełniają powierzchniowo czynne frakcje białek i pentozanów mąki oraz wprowadzone do naturalnego układu emulgatory.

Koalescencja następuje w wyniku przerwania zbyt cienkiej błony cieczy przegradzającej dwa pęcherzyki, które ulegają połączeniu. Uszkodzenie błony jest procesem złożonym, w którym rolę odgrywa kilka czynników. Dotychczas nie istnieje jednak całkowicie zaakceptowana teoria tego zjawiska. Zjawisko koalescencji nie występuje, gdy istnieją siły przeciwdziałające połączeniu. Mogą to być oddziaływania elektrostatyczne lub steryczne wynikające z wprowadzenia do układu związku powierzchniowo czynnego adsorbującego się na powierzchni międzyfazowej. Z badań wynika również, że istnieją krytyczne wartości deformacji powierzchni, poniżej których uszkodzenie błony przegradzającej nie występuje [9, 12]. W pianach, których powierzchnie graniczne są stabilizowane białkami, a błonka przegradzająca zawiera mobilne cząstki, np. kropelki tłuszczu, w pewnych warunkach również następuje przerwanie błony i koalescencja pęcherzyków gazu, szczególnie, gdy tłuszcz źle zwilża dostępną powierzchnię graniczną. Sytuacja taka często może wystąpić podczas prowadzenia ciasta, tj. podczas kolejnych zabiegów mieszenia, fermentacji itp.

Istotne znaczenie w kształtowaniu właściwości funkcjonalnych układów spożywczych mają również specyficzne zjawiska zachodzące na granicy faz ciecz – ciało stałe, takie, jak zwilżanie powierzchni ciała stałego przez ciecz (np. zwilżanie cząstek mąki podczas mieszenia ciasta), adsorpcja cząsteczek na powierzchni stałej itp.

Metody badania właściwości powierzchniowo czynnych białek

Badania fizykochemiczne właściwości powierzchniowo czynnych białek są prowadzone na układach o wysokim stopniu rozcieńczenia (koncentracja objętościowa białka rzędu 1–100 mg/dm³). Ilość materiału zużywanego w badaniach jest bardzo mała, co ma znaczenie w przypadku trudnych technik preparatywnych, ale dużą trud-

ność sprawia dokonywanie ekstrapolacji wyników na układy rzeczywiste, o stężeniach spotykanych w technologii żywności.

Badanie właściwości powierzchniowo czynnych białek zbóż prowadzone jest w dwóch aspektach. Pierwszy z nich obejmuje pomiary zdolności obniżania przez białka napięcia powierzchniowego na granicach faz i wyznaczanie kinetyki adsorpcji cząsteczek białka na granicach faz. Drugi aspekt badań obejmuje poznanie zmian konformacji cząsteczek białka adsorbującego się na granicy faz, wyznaczenie ruchliwości cząsteczek białkowych w cienkich błonach, czy wreszcie zbadanie właściwości reologicznych powierzchni międzyfazowej (granicy faz). Poznanie tak zróżnicowanego zespołu cech pociąga za sobą konieczność stosowania bardzo zróżnicowanych technik pomiarowych.

Badanie napięcia powierzchniowego – tensiometry

Metody pomiarów tensiometrycznych charakteryzuje bardzo wysoka czułość i dokładność. Sprawia to, że nawet śladowe zanieczyszczenia fazy ciekłej powodują zmianę (spadek) napięcia powierzchniowego, co narzuca eksperymentatorom konieczność bezwzględnego respektowania reżimu czystości pracy. Jednak nawet w takich warunkach wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego czystego rozpuszczalnika oraz badanych dyspersji makrocząsteczkowych są obciążone pewnym błędem. W celu zminimalizowania znaczenia tego błędu wyniki badań najczęściej podaje się w postaci ciśnienia powierzchniowego, $\pi = \sigma_0 - \sigma$, gdzie σ_0 – napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika, σ – napięcie powierzchniowe badanego roztworu (dyspersji makrocząsteczkowej). Do wyznaczania napięcia powierzchniowego na granicach faz ciecz – gaz oraz ciecz – ciecz stosowane są tensiometry oparte na zasadzie pomiaru siły potrzebnej do zrównoważenia siły napięcia międzyfazowego, pomiaru ciśnienia w pęcherzyku lub kropli, pomiaru wzniesienia kapilarnego lub oparte na pomiarze wielkości i kształtu kropli. Budowa i zasady działania tensiometrów są opisane w powszechnie dostępnych podręcznikach chemii fizycznej.

Badanie właściwości błon powierzchniowych – wanna Langmuira

W literaturze spotyka się dwa terminy stosowane w odniesieniu do tego przyrządu: *Langmuir trough* – wanna Langmuira oraz *Langmuir balance* – waga Langmuira. W tym przeglądzie używane jest określenie wanna Langmuira.

Wanna Langmuira pozwala na równoczesny pomiar napięcia powierzchniowego i zmianę powierzchni granicy międzyfazowej. Za pomocą wanny Langmuira można badać przebieg procesu rozpościerania się na granicy faz ciecz-powietrze związków powierzchniowo czynnych, tworzenie powierzchniowych błon monomolekularnych lub zbudowanych z wielu warstw cząsteczek, jak również zmiany zachodzące w tych

błonach podczas ściskania (zmniejszania) oraz rozciągania (powiększania) powierzchni granicy faz, włącznie z wyznaczeniem powierzchni zajmowanej przez pojedynczą makrocząsteczkę na granicy faz. Ponieważ przyrząd ten służy przede wszystkim do badania błon powierzchniowych, można za jego pomocą badać właściwości powierzchniowo czynne nawet substancji trudno rozpuszczalnych podczas ich rozpościerania na granicy faz ciecz-powietrze z rozpuszczalnikiem lub bezpośrednio z proszku [16].

Wanna Langmuira ma postać prostokątnego, płytkiego pojemnika wyposażonego w dwie przegrody na granicy faz. Pojemnik wypełnia się odpowiednią cieczą (wodą lub buforem) aż do poziomu krawędzi roboczej w taki sposób, że błona powierzchniowa nie może przedostać się poza przegrody. Przegrody zamontowane są tak, że mogą przesuwać się po krawędzi roboczej, przy czym podczas pomiarów jedna z nich poruszana jest z kontrolowaną prędkością liniową. Pomiedzy przegrodami można ze ściśle określoną prędkością zmieniać powierzchnię warstwy granicznej. Próbką badanej substancji jest nanoszona na powierzchnię cieczy wypełniającej wannę w wybranym punkcie pomiędzy przegrodami, po czym inicjowany jest ruch przegrody według zadanego programu, któremu towarzyszy ciągły pomiar napięcia powierzchniowego. Pomiar napięcia powierzchniowego dokonywany jest zwykle przy użyciu płytki Wilhelmy'ego.

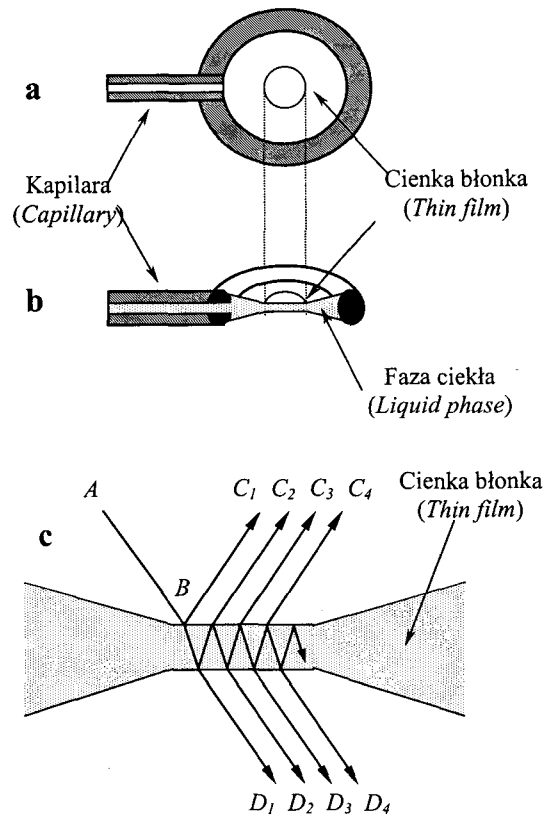
Gdy wanna Langmuira posiada odpowiednie układy optyczne i laser, można prowadzić badania prędkości dyfuzji makrocząsteczek znaczonych sondą fluorescencyjną w błonach powierzchniowych bądź orientację cząsteczek powierzchniowo czynnych związków niskocząsteczkowych w warstwie granicznej [4].

Badanie grubości cienkich błon, ruchliwości makrocząsteczek w błonach oraz konformacji makrocząsteczek w warstwie granicznej – interferometria, elipsometria, dichroizm kołowy, powrót fluorescencji

Główne pytania, na które poszukuje się odpowiedzi podczas badania warunków tworzenia i stabilizacji pian, to pytanie o mechanizm powstawania powierzchni granicy faz, jej strukturę, grubość powstałych błonek cieczy, jej ewolucję w czasie oraz ruchliwość występujących w nich cząsteczek i makrocząsteczek powierzchniowo czynnych. Do badania tych zjawisk zostały wprzęgnięte różne techniki spektroskopowe i fotooptyczne.

Interferometryczny pomiar grubości cienkich błon

Scheludko i wsp. [13] opracowali metodę badania właściwości błonek pian opartą na wykorzystaniu zjawiska interferencji światła na pojedynczej błonce rozpiętej na pierścieniu (rys. 1). Pierścień osadzony jest na kapilarze, której jeden wylot znajduje



Rys. 1. Zastosowanie techniki rozpinania błony na pierścieniu oraz interferometrii do badania grubości i struktury cienkich błon oraz zjawiska drenażu w cienkich błonach. Pierścień z rozpiętą błoną: (a) - widok z góry; (b) - przekrój boczny; (c) - powstawanie prążków (pierścieni) interferencyjnych wskutek załamania światła na powierzchniach granicznych w cienkiej błonie: AB – promień padający, C_1-C_4 – promienie odbite, D_1-D_4 promienie przechodzące.

Fig. 1. Application of a liquid thin film forming on the ring to studying thickness and structure of a thin film and drainage effects in thin films. A ring and a thin film: (a) - top view, (b) - lateral cross-section, (c) - schematic representation of light interference at the thin film caused by light reflection and refraction at the interfaces: AB – incident beam, C_1-C_4 - reflected beams, D_1-D_4 passing beams.

się na wewnętrznej powierzchni pierścienia, a drugi jest wyprowadzony poza komorę ciśnieniową, w której pierścień jest zamknięty. Kapilara jest wypełniona tą samą cieczą, z której w pierścieniu została uformowana błona, zatem możliwy jest przepływ cieczy pomiędzy wnętrzem błony i kapilarą. W płaskiej części błony ciśnienie odpychania obu warstw granicznych jest równe ciśnieniu kapilarnemu, które można obliczyć. Równowagową grubość błony można zmieniać w sposób kontrolowany przez

zmianę ciśnienia w komorze. Przy zwiększaniu ciśnienia następuje drenaż cieczy do kapilary, a błona staje się cieńsza. Za pomocą tego przyrządu można badać rozkład grubości błony wzdłuż promienia pierścienia oraz kinetykę jej ewolucji, spontanicznej lub w warunkach narzuconego profilu ciśnień. Można też użyć tego zestawu do badania ruchliwości makrocząsteczek w warstwach granicznych. Ograniczenie metody polega na tym, iż można badać jedynie siły odpychania pomiędzy warstwami granicznymi błony, nie można natomiast badać występujących w układzie sił przyciągania.

Grubość błony wyznacza się interferometrycznie. Zasada pomiaru interferometrycznego jest następująca. Powierzchnię błony oświetla się pod pewnym kątem wiązka równoległą światła. Wiązka ta wnikając do błony załamuje się na granicy faz, po czym opuszczając błonę załamuje się ponownie na drugiej granicy faz. Fala rozchodząca się w błonie od pierwszej granicy faz w głąb jest wynikiem interferencji fali załamanej przechodzącej z powietrza przez granicę 1 oraz fali odbitej wewnątrz błony po raz pierwszy od granicy 2 i po raz drugi od granicy 1. Na powierzchni błony oświetlonej wiązką równoległą światła monochromatycznego, obserwuje się układ pierścieni interferencyjnych. Gdy obraz błony tak oświetlonej jest rzutowany na szczelinę spektrografu, to uzyskane widmo ma postać zbioru równoległych, wąskich prążków interferencyjnych, noszących nazwę *prążków równego rzędu chromatycznego*. Jeżeli powierzchnię błony oświetli się równoległą wiązką światła białego, wówczas różnym jej grubościom odpowiada interferencyjne zabarwienie o różnych długościach fali, przy których warstwa ma największą transmisję i najmniejszą zdolność odbijania. Analizując przebieg interferencji światła można wyznaczyć grubość błony w różnych jej punktach z dokładnością do 0,1 nm [12].

Badanie warstw zaadsorbowanych na podłożu stałym oraz sił oddziaływań pomiędzy warstwami

Równie istotne znaczenie praktyczne, jak badanie właściwości powierzchni granicznych ciecz – gaz i ciecz – ciecz, ma poznanie interakcji powierzchni stałej z otoczeniem. Badane są siły oddziaływania między cząsteczkami tworzącymi powierzchnie ciała stałego, a także oddziaływania między warstwami cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchniach stałych (*warstwy Langmuira – Blodget*). Jedną z głównych trudności towarzyszących tego rodzaju badaniom jest przygotowanie odpowiednio gładkiej powierzchni stałej. Z tego względu jako modelowa powierzchnia stała najczęściej używana jest mika, z której z łatwością można uzyskać płatki o molekularnej gładkości. Następną trudność stanowi fakt, że odległość między powierzchniami musi być określona z dokładnością poniżej 0,1nm, a mierzone siły są bardzo małe, rzędu $10^{-9} - 10^{-6}$ N.

Aparat do pomiaru sił powierzchniowych, zaadaptowany do badania warstw zaadsorbowanych przez Israelachvilego i wsp. [7], wyposażony jest w głowicę składającą

cą się z dwóch płytek o kształcie połówki cylindra i o powierzchni ok. 1 cm^2 (rys. 2). Płytki są skierowane stronami wypukłymi, pokrytymi mika, ku sobie i ustawione według geometrii skrzyżowanych cylindrów. Płytką dolną zamontowaną jest w układzie sprężynowym mierzącym siłę oddziaływań. Płytką górną zamontowaną jest na końcu rurki piezoelektrycznej. Zmiana napięcia prądu w układzie piezoelektrycznym pozwala bardzo precyzyjnie przesuwając górną płytkę w pionie, co umożliwia kontrolę rozsunienia obu powierzchni. Głowica umieszczona jest w zamkniętej obudowie, wypełnionej, zależnie od prowadzonych badań, powietrzem, parą nasyconą lub cieczą (dyspersją). Dokładną odległość między oddziałującymi powierzchniami ustala się interferometrycznie, oświetlając powierzchnię płytki wiązką światła białego. Jeżeli aparatura jest dostatecznie czuła, można za jej pomocą mierzyć międzypowierzchniową energię właściwą rzędu 10^{-6} J/m^2 .

Pomiar powrotu fluorescencji po fotoodbicieniu

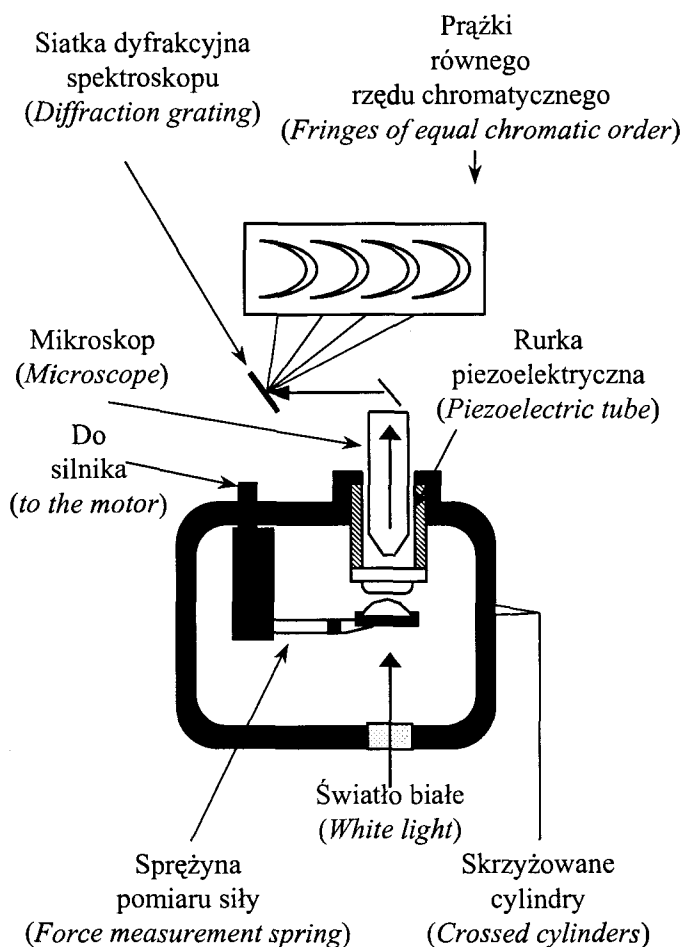
Makrocząsteczki w rozcieńczonej dyspersji pozostają w ciągłym ruchu. Dyfundują one z głębi fazy ciekłej do powierzchni granicznej, na której adsorbują się, a po obsadzeniu powierzchni granicznej poruszają się w płaszczyźnie warstwy granicznej. Ruchy boczne makrocząsteczek w płaszczyźnie warstwy granicznej można śledzić, posługując się metodą pomiaru powrotu fluorescencji po fotoodbicieniu [4].

Pomiar przebiega następująco. Dyspersję badanego białka, sprzężonego chemicznie z sondą fluorescencyjną, nastrzykuje się na powierzchnię cieczy w wannie Langmuira, której dno zaopatrzone zostało w układ optyczny. Następnie wzbudza się fluorescencję znakowanego białka poprzez oświetlenie błony powierzchniowej wiązką światła laserowego o niskiej energii. Intensywność wzbudzonej fluorescencji jest rejestrowana aż do ustabilizowania. Gdy emisja światła fluorescencyjnego jest stabilna, co dowodzi osiągnięcia stanu równowagi powierzchniowej, emitowany jest krótki (kilka milisekund) impuls światła laserowego o wysokiej energii (około 100 razy większej, niż energia światła wzbudzającego fluorescencję). Powoduje on unieczynnienie (odbicie) sondy fluorescencyjnej. Następnie emisja światła laserowego wraca do wartości pierwotnej. Rejestrowany obecnie stopniowy przyrost fluorescencji, aż do ponownego osiągnięcia stanu równowagi, odzwierciedla ruchy cząsteczek białka w płaszczyźnie błony. W oparciu o uzyskane wyniki pomiarów fluorescencji można określić ruchliwość cząsteczek oraz wyznaczyć współczynnik dyfuzji bocznej w płaszczyźnie poziomej.

Elipsometria

Pomiary elipsometryczne, oparte na analizie zmian eliptyzacji światła spolaryzowanego po jego odbiciu od powierzchni granicy faz, znajdują zastosowanie podczas

badania procesu adsorpcji lub osadzania danej substancji na granicy faz, zwłaszcza na powierzchni stałej, lecz również na granicy faz powietrze-woda.



Rys. 2. Schemat aparatu do pomiaru sił powierzchniowych. Wielkościami badanymi są: siła oddziaływania pomiędzy warstwami zaadsorbowanymi na powierzchniach skrzyżowanych cylindrów oraz wielkość szczeliny pomiędzy cylindrami. Wyznacza się je na podstawie analizy i kompensacji efektów piezoelektrycznych, pomiaru siły oraz analizy interferencyjnych prążków równego rzędu chromatycznego.

Fig. 2. Surface forces apparatus (SFA). Force of interaction between layers adsorbed at the surfaces of crossed cylinders and size of a gap between the cylinders depending on forces of attraction and repulsion between adsorbed layers are measured on the basis of analysis and compensation of piezoelectric effects, force measurement and analysis of interferential fringes of equal chromatic order (FECO).

Światło *spolaryzowane liniowo* można rozłożyć na dwie wiązki spolaryzowane kołowo, o tej samej fazie i amplitudzie, lecz o przeciwnych kierunkach wektora prostopadłego do płaszczyzny polaryzacji. W świetle *spolaryzowanym eliptycznie* mamy do czynienia z przesunięciem zarówno fazy, jak i amplitudy, w wyniku czego koniec wypadkowego wektora polaryzacji zatacza elipsę. *Przesunięcie fazy* następuje wskutek tego, że promienie o różnych kierunkach polaryzacji mają różne współczynniki załamania światła. Jest to *dwójłomność kołowa*. *Przesunięcie amplitudy* obu wiązek wynika z różnic we współczynnikach absorpcji promieni o różnych kierunkach polaryzacji. Jest to zjawisko *dichroizmu kołowego*.

Jeżeli światło spolaryzowane eliptycznie zostanie odbite od jakiejś powierzchni, ulegnie zmianie stosunek amplitud, jak i przesunięcie fazowe, zmieni się zatem jego eliptyczność. Parametry te można zmierzyć za pomocą elipsometru. Jeżeli znany jest współczynnik załamania światła powierzchni odbijającej, można obliczyć grubość i współczynnik załamania światła warstwy zaadsorbowanej lub osadzonej na danej powierzchni. Z parametrów tych można obliczyć ilość zaadsorbowanej substancji, jeżeli znany jest jej współczynnik załamania światła. Dokładność tej metody pomiarowej jest tak duża, że umożliwia ona śledzenie procesu tworzenia się błony monomolekularnej. W przypadku badania powierzchni ciekłych można odwzorować budowę struktur powierzchniowych z mikrometryczną rozdzielczością poziomą (w płaszczyźnie granicy międzyfazowej) i nanometryczną rozdzielczością pionową [5].

Reologia powierzchni międzyfazowej

Błony powierzchniowe spotykane w wieloskładnikowych i wielofazowych układach spożywczych wykazują właściwości lepkosprężyste o zróżnicowanym udziale cech sprężystych i lepkich.

Analogicznie do badań *właściwości reologicznych cieczy w masie*, badane są *właściwości reologiczne warstwy cieczy na granicy faz*. W badaniach reologicznych powierzchni błona powierzchniowa jest odkształcana w wyniku ścinania lub w wyniku rozciągania i ściskania. Z punktu widzenia analizy zjawisk występujących na granicy faz istotne informacje uzyskuje się stosując metodę rozciągania i kompresji błony powierzchniowej.

W przypadku odkształcenia powierzchni w wyniku jej rozciągania i ściskania (naprężenie działa w kierunku normalnym do obwodu zakreślającego powierzchnię) zmienia się wielkość powierzchni (A) oraz stężenie zaadsorbowanych na niej cząstek (Γ), a w konsekwencji tego zmienia się napięcie powierzchniowe. Zależność pomiędzy zmianą napięcia powierzchniowego a względną zmianą powierzchni (dA/A) została podana przez Gibbsa [2, 10] w postaci:

$$\varepsilon = \frac{d\sigma}{d \ln A} \quad (1)$$

Współczynnik ε występujący w tym równaniu nosi nazwę *modułu dylatacyjnego* lub *modułu sprężystości powierzchni* i jest myślowym odpowiednikiem *modułu sprężystości Younga*. W układzie SI jednostką modułu sprężystości powierzchni jest mN/m.

Właściwości lepkosprężyste błon powierzchniowych bada się, poddając powierzchnię zmiennemu w czasie rozciąganiu i kompresji. Jeżeli względne zmiany powierzchni mają charakter oscylacji o przebiegu sinusoidalnym (określona jest amplituda i częstotliwość oscylacji), wówczas moduł sprężystości powierzchni można, posługując się rachunkiem liczb zespolonych, rozłożyć na dwie składowe, rzeczywistą ε' i urojoną ε'' :

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2)$$

gdzie: ε' – *powierzchniowy moduł zachowawczy*, który charakteryzuje właściwości sprężyste powierzchni, a więc jej zdolność magazynowania energii w wiązaniach międzycząsteczkowych, natomiast ε'' – *powierzchniowy moduł stratności*, charakteryzujący lepkie rozproszenie energii przez cząstki ruchliwe.

Do badania właściwości reologicznych powierzchni można stosować odpowiednio oprzyrządowaną wannę Langmuira, w której w sposób kontrolowany wymusi się ruch oscylacyjny przegrody z zadanymi częstotliwościami cykli. Błona powierzchniowa podlega wówczas oscylacyjnemu rozciąganiu i kompresji [15]. Z kolei Prins i wsp. [8] opracowali metodę pierścieniową, w której sinusoidalnie oscylujące cykle ściskania – rozciągania powierzchni granicznej osiąga się poprzez kontrolowane zanurzenie i wynurzenie (bez odrywania od powierzchni cieczy) całkowicie zwilżonego pierścienia szklanego. Pomiaru napięcia powierzchniowego badanej cieczy dokonuje się w sposób ciągły za pomocą płytki Wilhelmy'ego umieszczonej w środku koła zakreślonego przez pierścień.

Podsumowanie

Wadą przedstawionych powyżej metod badania właściwości reologicznych powierzchni jest konieczność dysponowania stosunkowo dużymi ilościami badanego białka. Nie posiada jej metoda kropli pulsującej, w przypadku której objętość próbki może wynosić zaledwie kilkaset μl . Rejestrowany jest obraz kropli cieczy (lub pęcherzyka gazu) poddawanej pulsacyjnemu powiększaniu i pomniejszaniu (przez kontrolowane wytłaczanie i zasysanie) [11]. Metodę kropli pulsującej można stosować zarówno do badania reologii powierzchni granicznej ciec-z-gaz, jak i ciec-z-ciecz.

Literatura

- [1] Belton P.S.: On the elasticity of wheat gluten. *J. Cereal Sci.*, **19**, 1999, 103-107.
- [2] Benjamins J., Lucassen-Reynders E.H.: Surface dilational rheology of proteins adsorbed at air/water and oil/water interfaces. In: Möbius D., Miller R., red., *Proteins as Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam 1998, 314-384.
- [3] Bloksma A.H.: Rheology of the breadmaking process. *Cereal Foods World*, **35**, 1990, 228-236, 959-960.
- [4] Clark D.C., Wilde P.J.: Mobility of adsorbed protein molecules as studied by fluorescence recovery after photobleaching (FRAP). In: Möbius D., Miller R., red., *Proteins as Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam 1998, 267-301.
- [5] De Feijter J.A., Benjamins J., Veer F.A.: Ellipsometry as a tool to study the adsorption behaviour of synthetic and biopolymers at the air-water interface. *Biopolymers*, **17**, 1978, 1759-1772.
- [6] Eliasson A.-C., Larsson K.: *Cereals in Breadmaking. A Molecular Colloidal Approach*. Marcel Dekker, Inc., New York 1993.
- [7] Israelachvili J.N., Adams G.E.: Measurements of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in range 0-100 nm. *J. Chemical Soc., Faraday Transactions*, **1 (74)**, 1978, 975-1001.
- [8] Kokelaar J.J., Prins A., de Gee M.: A new method for measuring the surface dilational modulus of a liquid. *J. Colloid Interface Sci.*, **146**, 1991, 507-511.
- [9] MacRitchie F.: *Chemistry at Interfaces*. Academic Press, San Diego 1989.
- [10] Miller R., Wüstneck R., Krägel J., Kretzschmar G.: Dilational and shear rheology of adsorbed layers at liquid interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **111**, 1996, 75-118.
- [11] Myrvold R., Hansen F.K.: Surface elasticity and viscosity from oscillating bubbles measured by automatic axisymmetric drop shape analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 1998, 97-105.
- [12] Örnebro J., Nylander T., Eliasson A.C.: Interfacial behaviour of Wheat Proteins, *J. Cereal Sci.*, **31**, 2000, 195-221.
- [13] Scheludko A.: Thin liquid films. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1**, 1967, 391-464.
- [14] Tolstoguzov V.: Thermodynamic aspects of dough formation and functionality, *Food Hydrocolloids*, **11**, 1997, 181-193.
- [15] Van Voorst Vader F., Erkens T., van den Tempel M.: Measurements of dilational surface properties. *Transactions of the Faraday Soc.*, **60**, 1964, 1170-1177.
- [16] Wannerberger L., Nylander T., Eliasson A.-C., Tatham A.S., Fido R.J., Miles M.J., McMaster T.J.: Interaction between α -gliadin layers. *J. Cereal Sci.*, **26**, 1997, 1-13.

METHODS OF STUDYING SURFACE PROPERTIES OF CEREAL PROTEINS AS AN ASPECT OF DETERMINING DOUGH AND CRUMB STRUCTURE

Summary

Capability of gas retention in fermenting dough and porosity of bread crumb strongly depend on interfacial properties of intrinsic cereal flour components like proteins, pentosans and polar lipids as well as on some functional additives, mainly emulsifiers. In this paper basic interfacial phenomena which effect capability of gas retention in dough were presented. In addition, modern methods of studying interfacial properties of macromolecular systems including methods of studying state and evolution of macromolecules' conformation at interfaces were reviewed. Tensiometric methods, surface forces technique, interferometry, ellipsometry, fluorimetry and surface rheology methods were presented. ☒

MACIEJ OZIEMBŁOWSKI

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE, TERMICZNE I FUNKCJONALNE MASY JAJOWEJ PODDANEJ ULTRAPASTERYZACJI

Streszczenie

W pracy analizowano wpływ ultrapasteryzacji na właściwości reologiczne, termiczne i funkcjonalne masy jajowej. W specjalnie skonstruowanym do tego celu stanowisku badawczym, z wbudowanym pasteryzátorem rurowym, przeprowadzono ultrapasteryzację masy jajowej w temperaturze 68°C przez 180 sekund przy szybkości ogrzewania 3°C/min. Analizowano cechy uzyskanej masy jajowej i porównywano z masą niepasteryzowaną celem ustalenia efektu ultrapasteryzacji. Stwierdzono, że dla badanych wyróżników po obróbce cieplnej kluczową rolę odgrywa proporcja żółtka do białka jak również wiek jaj. Nie można jednakże wskazać określonego wariantu, w którym wszystkie analizowane parametry osiągają najkorzystniejsze wartości. W charakterystyce reologicznej wykazano, że masę jajową można traktować jako ciecz o właściwościach najbardziej zbliżonych do cieczy pseudoplastycznych.

Wstęp

Wśród producentów z branży jajczarskiej coraz większym uznaniem cieszy się proces ultrapasteryzacji, zapewniający pełne bezpieczeństwo mikrobiologiczne produktów finalnych. W procesie tym system typu „rury w rurze”, przy jednoczesnym turbulentnym przepływie masy jajowej pod zwiększonym ciśnieniem, umożliwia uzyskanie relatywnie wysokiej temperatury obróbki termicznej masy jajowej (od 68 do 71°C), przy jednoczesnym braku koagulacji surowca w pasteryzatorze.

Proces ultrapasteryzacji aby był skuteczny, spełniać musi wiele wymagań, w tym: wszystkie powierzchnie, z którymi się styka produkt podczas przemysłowej obróbki muszą być sterylne, obróbka termiczna musi powodować redukcję *Listeria monocytogenes* o 9 jednostek logarytmicznych (9D), pakowanie produktu odbywać się musi w warunkach aseptycznych i skutkiem tego minimalny okres przechowywania w temperaturze od 0°C do 4°C wynosi nie mniej niż 4 tygodnie [5]. Dzięki zastosowaniu pro-

cesu ultrapasteryzacji i aseptycznego pakowania produktu uzyskać można płynną masę jajową o tzw. przedłużonej trwałości, która staje się coraz popularniejsza na rynkach światowych i jest alternatywą jaj w skorupkach czy też mrożonej masy jajowej. Produkcja masy jajowej o przedłużonej trwałości, w państwach zachodnich, jest coraz większa, gdyż rynek docenił zalety produktu, tj.: zwiększenie bezpieczeństwa zdrowotnego, obniżenie strat spowodowanych przedwczesnym zepsuciem się, poszerzenie zasięgu dystrybucji.

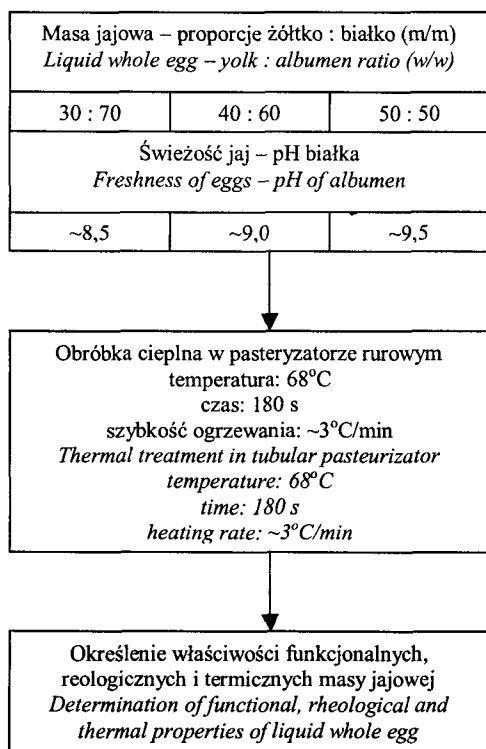
Celem pracy było określenie wpływu ultrapasteryzacji na masę jajową z uwzględnieniem jej właściwości funkcjonalnych, reologicznych i termicznych.

Material i metody badań

W eksperymencie użyto świeże (2–3 dniowe) jaja niosek linii Isa Brown o pH białka poniżej 8,5 (seria I). Część jaj przechowywano w temperaturze 6–7°C przez okres 10 i 20 dni (± 3 dni), doprowadzając tym samym pH białka odpowiednio do wartości 9,0 (seria II) i 9,5 ($\pm 0,1$) – seria III. W każdym z trzech ww. okresów jaja wybijano i oddzielano białka od żółtek, a następnie mieszano je ze sobą w trzech różnych

proporcjach wagowych ($\dot{z} : b = 30:70, 40:60$ lub $50:50$). Następnie masę jajową homogenizowano i filtrowano [14]. Badania właściwości funkcjonalnych i reologicznych (rys. 1) prowadzono przed i po obróbce termicznej w pasteryzatorze rurowym, w którym ustalono stałe warunki pasteryzacji (68°C przez 3 min., szybkość ogrzewania ok. 3°C/min).

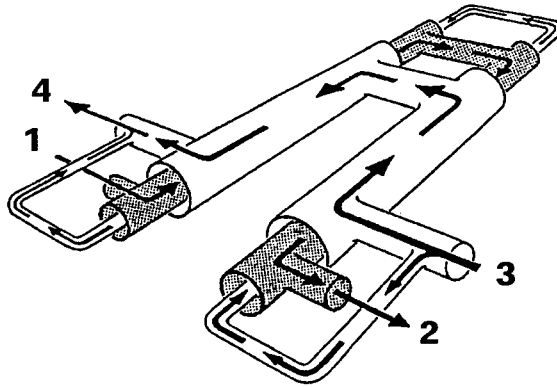
Masę jajową ogrzewano w specjalnie skonstruowanym stanowisku badawczym, którego najważniejszą część – pasteryzator rurowy, przedstawiono na schemacie ideowym (rys. 2). Stanowisko składało się z wielu elementów, z których do najważniejszych zaliczyć można: 3 zbiorniki procesowe, pasteryzator, moduł automatyki oraz zestaw komputerowy służący do sterowania procesem jak i do rejestracji paramet-



Rys. 1. Układ doświadczenia.

Fig. 1. Experimental design.

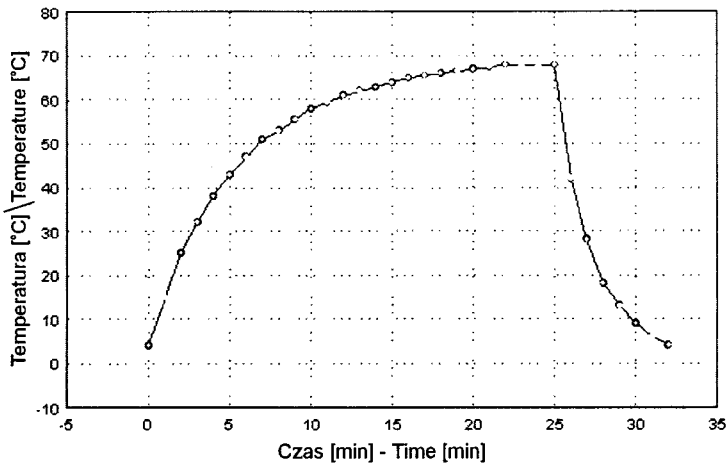
trów pasteryzacji. Wszystkie elementy, za wyjątkiem zestawu komputerowego, umocowane były na ramie wykonanej w kształcie prostopadłościanu o przybliżonych wymiarach 2,1 x 1,2 x 2,0 m. Powierzchnie stykające się z produktem spożywczym, wykonane były ze stali kwasoodpornej gatunku 1H18N9T.



1. Masa jajowa na wejściu, 2. Masa jajowa na wyjściu, 3. Czynnik grzewczy (wejście), 4. Czynnik grzewczy (wyjście)
 1. Liquid whole egg – way in, 2. Liquid whole egg – way out, 3. Heating medium – way in, 4. Heating medium – way out

Rys. 2. Schemat segmentu pasteryzatora rurowego [3].

Fig. 2. Scheme of tubular pasteurizator segment [3].



Rys. 3. Charakter krzywej ogrzewania masy jajowej w pasteryzatorze.

Fig. 3. Characteristics of liquid whole egg heating curve for pasteurizator.

Masa jajowa była wstępnie podgrzewana do 66°C i następnie kierowana do sekcji pasteryzatora, gdzie uzyskano założoną temperaturę obróbki termicznej, czyli 68°C. W sekcji przetrzymywania masa jajowa przebywała przez 180 sekund, po czym była oziębiana w III sekcji pasteryzatora i kierowana do trzeciego zbiornika, gdzie osiągała temperaturę 4°C. Czas pełnego cyklu obróbki termicznej masy jajowej (rys. 3) w ilości około 10 litrów (od temperatury 4°C w pierwszym zbiorniku, poprzez pasteryzację w 68°C, do osiągnięcia temperatury 4°C w trzecim zbiorniku) wynosił około 32 minuty (w tym: ok. 22 minuty – ogrzewanie, 3 min. – przetrzymywanie w 68°C, ok. 7 minut – chłodzenie).

Tabela 1

Zestawienie rodzajów prób poddanych badaniom z uwzględnieniem wieku jaj oraz proporcji żółtka do białka.

Experimental treatments depending on egg age and yolk-albumen ratio.

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH białka ok. 8,5 I series pH of albumen ~ 8.5	II seria pH białka ok. 9,0 II series pH of albumen ~ 9.0	III seria pH białka ok. 9,5 III series pH of albumen ~ 9.5
	Przed obróbką cieplną / Before thermal treatment		
30 : 70	1	4	7
40 : 60	2	5	8
50 : 50	3	6	9
	Po obróbce cieplnej / After thermal treatment		
30 : 70	10	13	16
40 : 60	11	14	17
50 : 50	12	15	18

gdzie numery od 1 do 18 oznaczają określony wariant badawczy / numbers 1–18 – different variants of experiment.

Właściwości reologiczne, termiczne i funkcjonalne były określane zarówno na niepasteryzowanej masie jajowej (warianty 1–9) jak i pasteryzowanej (warianty 10–18) – tab. 1. Właściwości termiczne masy jajowej oznaczano przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC [2, 6, 14]. Z właściwości funkcjonalnych wybrano do analiz pienistość (przyrost objętości piany ΔV_p , trwałość piany T_p , indeks piany I_p) [20] oraz barwę mierzoną w skali $L^*a^*b^*$ (gdzie L^* oznacza jasność, zaś a^* i b^* odpowiednio – intensywność barwy czerwonej oraz żółtej). Właściwości reologiczne określano przy wykorzystaniu analizatora termomechanicznego TMA [13], jak również reometru rotacyjnego RS 100 firmy Haake, składającego się z 6 elementów: przyrządu pomiarowego, urządzenia sterującego RheoStress RS 50, sterownika temperatury Temp Control TC 500, termostatu cieczowego K15 z programatorem temperatury DC1, modułu komputerowego oraz przystawek pomiarowych. Analiza masy jajowej przy wykorzystaniu reometru RS 100 przeprowadzona została w jednym z trzech

podstawowych trybów pracy, a mianowicie w trybie CR. W trybie tym określa się prędkość kątową wirującego sensora i mierzy się naprężenie ścinające, wynikające z lepkości badanej substancji.

Podczas badań masy jajowej wykorzystywano przystawkę pomiarową Z38 (pełny cylinder z kubkiem pomiarowym). Pomiary przeprowadzane były w temperaturze 20°C, a wyznaczone parametry reologiczne odpowiadały przedziałowi naprężenia ścinającego τ od 0 do 5,0 [Pa]. Obliczenia statystyczne przeprowadzono z wykorzystaniem programów komputerowych Statistica 5.0 oraz WinStat 3.1.1.

Wyniki i dyskusja

Pienistość

Wyniki dotyczące pienistości przedstawiono w tab. 2. Przyrost objętości piany ΔV_p surowca pasteryzowanego mieścił się w przedziale 334–452%, zaś w przypadku masy niepasteryzowanej przedział ten wynosił 378–531%, co wskazuje na lepsze właściwości pianotwórcze surowca niepasteryzowanego. Największe zmniejszenie wartości parametru ΔV_p po pasteryzacji wystąpiło w przypadku, gdzie udział procentowy

Tabela 2

Parametry pienistości masy jajowej (n = 5).

Foamability parameters of liquid whole egg (n = 5).

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH części białkowej ok.8,5 I series pH of albumen ~ 8.5			II seria pH części białkowej ok.9,0 II series pH of albumen ~ 9.0			III seria pH części białkowej ok.9,5 III series pH of albumen ~ 9.5		
	Przed obróbką cieplną / Before thermal treatment								
	ΔV_p [%]	T_p [%]	I_p	ΔV_p [%]	T_p [%]	I_p	ΔV_p [%]	T_p [%]	I_p
30 : 70	468 ^c	98,2 ^g	4,60 ^e	505 ^d	95,8 ^{ef}	4,84 ^e	466 ^c	96,0 ^f	4,46 ^{de}
40 : 60	451 ^{bc}	91,6 ^d	4,14 ^d	460 ^c	89,8 ^d	4,14 ^d	531 ^d	96,3 ^f	5,12 ^f
50 : 50	378 ^b	94,8 ^e	3,56 ^c	518 ^d	86,2 ^c	4,44 ^{de}	407 ^b	96,3 ^f	3,92 ^d
Po obróbce cieplnej / After thermal treatment									
30 : 70	354 ^a	44,0 ^a	1,54 ^a	343 ^a	47,6 ^a	1,66 ^a	334 ^a	51,4 ^a	1,72 ^a
40 : 60	380 ^b	80,2 ^c	3,04 ^b	365 ^a	65,0 ^b	2,37 ^b	423 ^b	62,6 ^b	2,66 ^b
50 : 50	344 ^a	86,8 ^c	2,98 ^b	452 ^{bc}	82,1 ^c	3,71 ^c	359 ^a	90,6 ^d	3,24 ^{bc}

Objaśnienia: ΔV_p – przyrost objętości piany / increase in foam volume, T_p – trwałość piany / foam stability, I_p – indeks piany / foam index.

Jednakowe litery oznaczają grupy jednorodnie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ (w ramach poszczególnych parametrów).

The same letters mean homogeneous groups at significant level $\alpha = 0.05$ (at the range of particular parameters).

żółtko-białko wynosił 30:70, co wytłumaczyć można większą podatnością części białkowej na obróbkę termiczną. Najmniejsze różnice w odniesieniu do ΔV_p pomiędzy masą pasteryzowaną a niepasteryzowaną miały miejsce w próbach gdzie ilość żółtka kształtowała się na poziomie 50%.

Trwałość piany była na ustabilizowanym poziomie (86,2–98,2%), w odniesieniu do masy jajowej nie poddanej obróbce cieplnej. Duże zróżnicowanie parametru T_p miało miejsce w masie jajowej po pasteryzacji (44,0–90,6%), z wyraźnie najniższymi wartościami w przypadkach, gdzie było procentowo najwięcej białka (44,0–51,4%). Najmniej obniżyły się wartości T_p (tak jak było to w przypadku V_p) w próbach o największej ilości żółtka.

Indeks piany, będący bezwymiarowym parametrem, przedstawia w postaci jednej liczby jakość piany uzależnionej od dwóch poprzednio opisanych parametrów – V_p i T_p . Obrazuje on niejako wypadkową obu cech - przyrostu objętości piany i jej trwałości. Piana z masy jajowej niepasteryzowanej wraz ze wzrostem ilości żółtka posiadała coraz słabsze cechy funkcjonalne, co zobrazowane jest niższymi wartościami indeksu piany (od 4,60 do 3,56). Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku wszystkich trzech serii masy jajowej pasteryzowanej. W serii pierwszej wzrost I_p wraz ze wzrostem udziału żółtka wynosił od 1,54 do 3,04, w serii drugiej od 1,66 do 3,71, a w serii trzeciej od 1,72 do 3,24. W serii 2. i 3., w odniesieniu do masy jajowej niepasteryzowanej, tendencje te nie były jednoznaczne, zaś wartości mieściły się w przedziałach 4,14–4,84 (seria 2) oraz 3,92–5,12 (seria 3).

Wartości przyrostu objętości piany masy jajowej niepasteryzowanej były generalnie wyższe w porównaniu z masą jajową pasteryzowaną. Również pozostałe wyróżniki opisujące pienistość, a więc trwałość piany (T_p) oraz indeks piany (I_p), wskazywały również na lepsze właściwości pian uzyskanych z masy jajowej niepasteryzowanej.

Barwa

Wyniki dotyczące barwy (skala $L^*a^*b^*$) przedstawiono w tab. 3. Największe różnice (rzędu dwóch, trzech jednostek) w odniesieniu do L^* wystąpiły w seriach I i II (o pH części białkowej 8,5 i 9,0). Wartości parametru a^* były na zbliżonym poziomie w ramach poszczególnych serii (masy jajowej po pasteryzacji) i wynosiły: ok. 5,0 (30% udział żółtka), ok. 6,0 (40% udział żółtka) oraz ok. 8,0 (50% udział żółtka). Podobną zależność zaobserwowano w przypadku prób, których nie obrabiano cieplnie, ale występujące tam różnice pomiędzy masą jajową o tych samych proporcjach żółtko-białko (a różniących się stopniem świeżości) były większe. Nie można również stwierdzić, że pasteryzacja masy jajowej miała jednoznaczny wpływ na parametr a^* barwy (w zależności od wariantu był on wyższy lub niższy).

Tabela 3

Parametry barwy masy jajowej (n = 7).

Colour parameters of liquid whole egg (n = 7).

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH części białkowej ok.8,5 I series pH of albumen ~ 8.5			II seria pH części białkowej ok.9,0 II series pH of albumen ~ 9.0			III seria pH części białkowej ok.9,5 III series pH of albumen ~ 9.5		
	Przed obróbce cieplnej / Before thermal treatment								
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
30 : 70	66,6 ^f	2,4 ^a	48,6 ^c	65,0 ^{de}	5,7 ^{bc}	48,7 ^c	61,7 ^a	6,1 ^c	51,3 ^d
40 : 60	66,1 ^f	5,5 ^{bc}	52,5 ^d	64,2 ^d	6,6 ^c	50,2 ^c	62,7 ^b	7,4 ^d	51,6 ^d
50 : 50	64,7 ^d	8,5 ^c	60,1 ^b	65,2 ^{ef}	6,5 ^c	56,0 ^f	62,6 ^b	8,8 ^e	53,8 ^e
Po obróbce cieplnej / After thermal treatment									
30 : 70	63,1 ^c	4,3 ^b	41,1 ^a	62,9 ^{bc}	4,3 ^b	40,0 ^a	61,4 ^a	5,6 ^{bc}	41,1 ^a
40 : 60	63,2 ^c	7,0 ^d	47,5 ^c	63,7 ^c	6,2 ^c	43,0 ^b	63,5 ^c	5,6 ^{bc}	42,7 ^b
50 : 50	65,3 ^{ef}	7,7 ^d	53,9 ^c	62,3 ^b	8,5 ^e	52,1 ^d	61,1 ^a	8,2 ^{de}	48,1 ^c

Objaśnienia: L* – jasność / brightness, a* – intensywność barwy czerwonej / red colour intensity, b* – intensywność barwy żółtej / yellow colour intensity.

Jednakowe litery oznaczają grupy jednorodne (osobno dla każdego z parametrów L*, a* lub b*) przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

The same letters mean homogeneous groups at significant level $\alpha = 0.05$ (for each of L*, a* and b* parameters separately).

Bardziej jednoznaczny jest wpływ obróbki cieplnej na obniżenie wartości parametru b*, co zaobserwowano we wszystkich wariantach – w zakresie liczbowym pomiędzy 3,9 a 10,2. Najmniejsze różnice (dwie i pół jednostki) w ramach serii stwierdzono w odniesieniu do masy jajowej nie poddanej pasteryzacji i pH części białkowej wynoszącym ok. 9,5. We wszystkich przypadkach wartość parametru b* rosła wraz ze wzrostem udziału procentowego żółtka w masie jajowej. Tak więc największe i najbardziej regularne zmiany pod wpływem obróbki cieplnej zaobserwowano w przypadku parametru b* (intensywność barwy żółtej) i w nieco mniejszym stopniu w odniesieniu do jasności (L*). Niemniej jednak niższe wartości parametru L* w większości analizowanych przypadków odnosiły się również do prób po pasteryzacji.

Właściwości termiczne

Przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej – DSC [6] określono właściwości cieplne masy jajowej przed i po pasteryzacji w takim samym układzie (18 wariantów) jak przy określeniu właściwości funkcjonalnych i reologicznych. Wyznaczone parametry analizy DSC zamieszczono w tab. 4. Termogramy masy jajowej poddanej pasteryzacji charakteryzowały się dłuższą linią lewego ramienia termogramu w

porównaniu do krzywej sygnału DSC masy jajowej nie poddanej obróbce termicznej (rys. 4), co wynikało z denaturacji białek mniej odpornych na oddziaływanie ciepłe.

Tabela 4

Parametry analizy termicznej masy jajowej (n = 3).

Thermal parameters of liquid whole egg (n = 3).

Udział procentowy żółtka i białka Yolk-albumen ratio	I seria pH części białkowej ok.8,5 I series pH of albumen ~ 8.5			II seria pH części białkowej ok.9,0 II series pH of albumen ~ 9.0			III seria pH części białkowej ok.9,5 III series pH of albumen ~ 9.5		
	Przed obróbką cieplną / Before thermal treatment								
	T _P [°C]	T _{MAX} [°C]	ΔH [J/g]	T _P [°C]	T _{MAX} [°C]	ΔH [J/g]	T _P [°C]	T _{MAX} [°C]	ΔH [J/g]
30 : 70	65,84 ^a	79,50 ^a	1,4 ^b	66,90 ^a	79,27 ^a	1,3 ^b	68,02 ^b	79,84 ^a	1,5 ^c
40 : 60	65,26 ^a	79,83 ^a	1,6 ^c	67,09 ^{ab}	78,93 ^a	1,6 ^c	67,69 ^b	79,73 ^a	1,5 ^c
50 : 50	66,23 ^a	79,51 ^a	1,7 ^d	67,45 ^b	80,06 ^a	1,8 ^d	67,95 ^b	80,84 ^{ab}	1,6 ^{cd}
	Po obróbce cieplnej / After thermal treatment								
30 : 70	69,99 ^c	79,72 ^a	1,0 ^a	71,08 ^{cd}	79,52 ^a	1,2 ^b	71,54 ^d	79,73 ^a	1,2 ^b
40 : 60	70,59 ^c	79,27 ^a	1,1 ^a	71,24 ^d	79,06 ^a	1,3 ^b	70,95 ^c	80,95 ^a	1,2 ^b
50 : 50	70,87 ^c	80,06 ^a	1,3 ^b	71,66 ^d	79,97 ^a	1,3 ^b	71,04 ^c	81,28 ^b	1,4 ^b

Objaśnienia: T_P – temperatura początkowa przemiany fazowej / initial temperature of transition, T_{MAX} – temperatura maksymalna przemiany fazowej / maximum temperature of transition, ΔH – entalpia przemiany / enthalpy of transition.

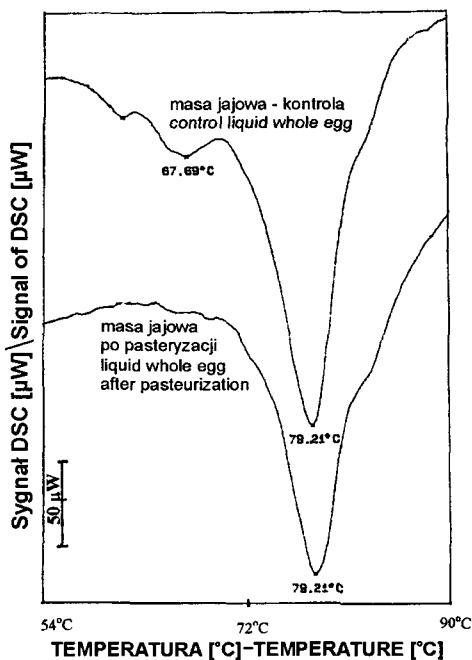
Jednakowe litery oznaczają grupy jednorodne przy poziomie istotności α = 0,05 (w ramach poszczególnych parametrów).

The same letters mean homogeneous groups at significant level α = 0.05 (at the range of particular parameters).

W przypadku masy jajowej pasteryzowanej, temperatura początkowa przemiany termicznej (T_P) była wyższa w odniesieniu do prób niepasteryzowanych i mieściła się w zakresie 69,99–71,66°C. Zakres występowania T_P prób niepoddanych obróbce cieplnej wynosił 65,26–68,02°C. Różnice wynikające z efektu obróbki cieplnej miały miejsce również w przypadku wielkości entalpii (ΔH). Wyższe wartości odnotowano w przypadku masy jajowej nie poddanej pasteryzacji (1,3–1,8 mJ/mg). W odniesieniu do prób masy jajowej po obróbce cieplnej wartości te mieściły się w przedziale 1,0–1,4 mJ/mg. Tak wyraźnego wpływu pasteryzacji nie stwierdzono w przypadku T_{MAX} głównego pikę, gdzie wartości wszystkich 18 wariantów zawierały się w przedziale 78,93–81,28°C.

Po obróbce cieplnej w temperaturze 68°C zauważalne było zanikanie mniejszych pików na termogramie, z których jeden mógł odpowiadać konalbuminie [2]. Kształt największego pikę widocznego na termogramie DSC masy jajowej przypisywany

owoalbuminie, w każdym z wariantów obróbki cieplnej i elektrycznej pozostawał zasadniczo bez zmian. Prawie na niezmienionym poziomie pozostawała wartość T_{MAX} , która wynosiła ok. $80^{\circ}C$. Szybkość ogrzewania przy wszystkich pomiarach była na stałym poziomie $3^{\circ}C/min$. Wartość entalpii ΔH , pokazującej ilość pochłoniętej energii (przez jednostkę masy) podczas przemiany fazowej, była niższa w przypadku prób poddanych uprzednio pasteryzacji, w porównaniu z próbami niepoddawany takim oddziaływaniom, o około $0,3-0,4$ mJ/mg.

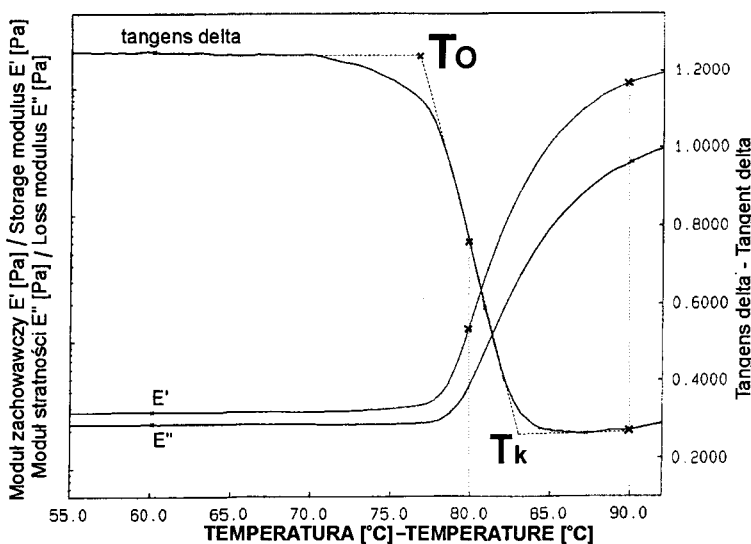


Rys. 4. Termogramy masy jajowej poddanej i niepoddanej pasteryzacji.

Fig. 4. Thermograms of liquid whole egg before (control) and after pasteurization.

Właściwości reologiczne (TMA i reometr Haake)

Wyniki analizy termomechanicznej TMA zostały przedstawione na wykresach (rys. 6, 7, 8, 9) wyznaczonych metodą "płaszczyzny odpowiedzi" RSM [1, 4]. Zmiennymi były: udział procentowy żółtka w masie jajowej (30, 40, 50% m/m) oraz stopień świeżości masy jajowej określony wartością pH białka. We wszystkich seriach pH białka mierzono przed pobraniem surowca do analiz. Temperatura początkowa T_0 oraz końcowa T_k przemiany fazowej w ujęciu termomechanicznym wyznaczana była na podstawie reotermogramu tangens delta w sposób pokazany na rys. 5. Na podstawie uzyskanych wartości T_0 oraz T_k (we wszystkich wariantach eksperymentu) wykreślano "płaszczyznę odpowiedzi" (RSM).

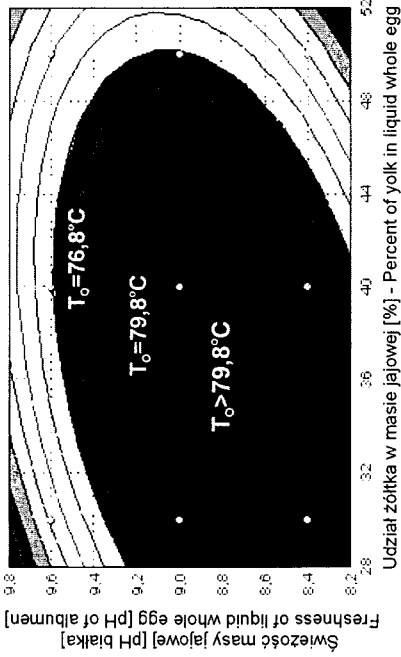


Rys. 5. Estymacja temperatury początkowej T_o i końcowej T_k przemiany fazowej na podstawie reoterogramu tangens delta.

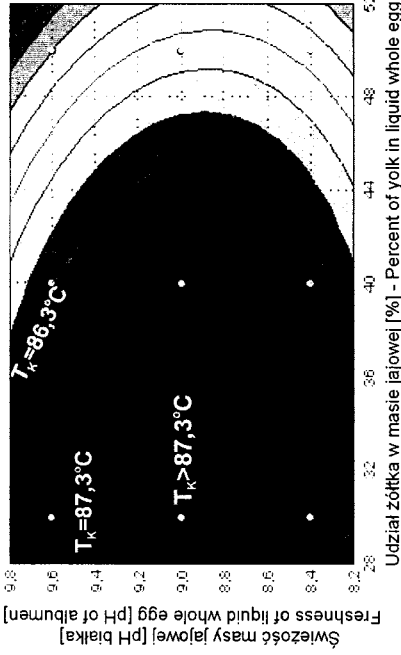
Fig. 5. Estimation of initial (T_o) and final (T_k) temperature of transition on rheothermograms of tangent delta.

Masa jajowa niepoddana pasteryzacji była charakteryzowana wykresem funkcji RSM o bardzo wyraźnie zaznaczonym maksimum (rys. 6), zaś po pasteryzacji występowało "rozbicie" jednego głównego ekstremum na dwa lokalne (rys. 7). Na wykresach TMA masy jajowej, zarówno tej przed jak i po pasteryzacji, zauważono większy wpływ czynnika „świeżość” (aniżeli czynnika udział żółtka w masie jajowej) na analizowany parametr reologiczny tangens delta. Podobny w charakterze przebieg miały wykresy odnoszące się do końca przemiany fazowej (rys. 8, 9). Powiązane ze sobą wykresy na rys. 6 (początek przemiany fazowej) i rys. 8 (koniec przemiany) odnoszące się do niepasteryzowanej masy jajowej różniły się między sobą przesuniętym maksimum, zaś para wykresów na rys. 7. i rys. 9. (masa jajowa po pasteryzacji) podobna do siebie w przebiegu funkcji różniła się większym wpływem świeżości surowca na końcową temperaturę przejścia fazowego (rys. 9) aniżeli na początkową (rys. 7).

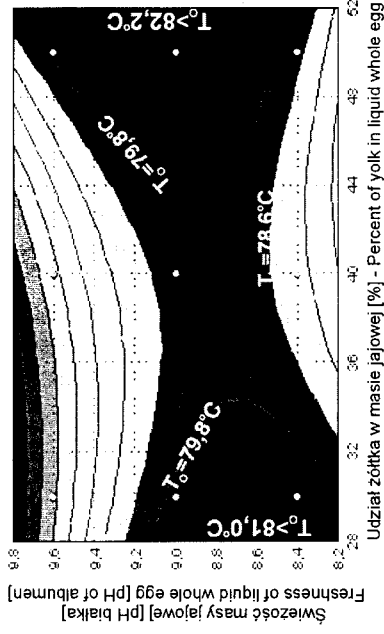
W zależności od wariantu, temperatura początku przejścia fazowego wynosiła od 69,7 do 82,6°C (różnica 12,9°C). Przyczyną takiego stanu rzeczy mógł być przede wszystkim zmienny udział procentowy żółtka w masie jajowej [10, 12]. Biorąc pod uwagę średnie wartości początku i końca przemiany fazowej masy jajowej o naturalnych proporcjach żółtka i białka (30:70) należy stwierdzić, że w obu przypadkach wartości te były niższe aniżeli w odniesieniu do masy jajowej po oddziaływaniach impulsami silnego pola elektrycznego [14]. Zakres przejścia fazowego (od T_p =



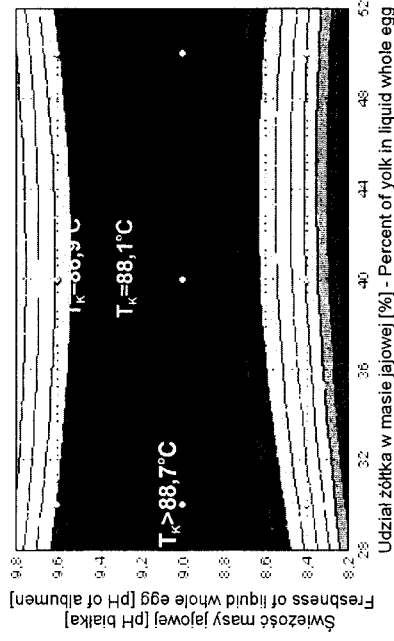
Rys. 6. Temperatura początku przemiany fazowej T_o [°C] masy jajowej nie poddanej pasteryzacji.
 Fig. 6. Initial temperature of sol-gel transition T_o [°C] of control liquid whole egg.



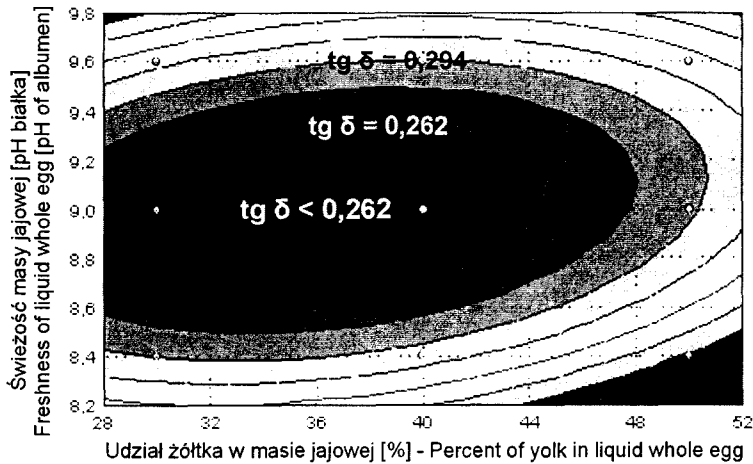
Rys. 8. Temperatura końca przemiany fazowej T_k [°C] masy jajowej nie poddanej pasteryzacji.
 Fig. 8. Final temperature of sol-gel transition T_k [°C] of control liquid whole egg.



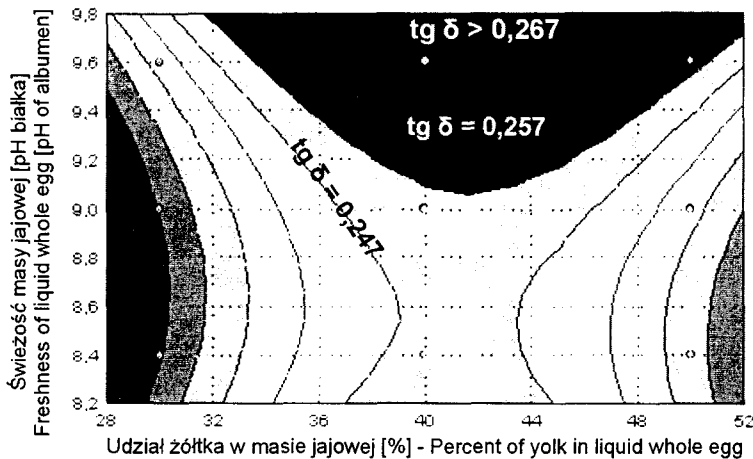
Rys. 7. Temperatura początku przemiany fazowej T_o [°C] masy jajowej poddanej pasteryzacji.
 Fig. 7. Initial temperature of sol-gel transition T_o [°C] of liquid whole egg after pasteurization.



Rys. 9. Temperatura końca przemiany fazowej T_k [°C] masy jajowej poddanej pasteryzacji.
 Fig. 9. Final temperature of sol-gel transition T_k [°C] of liquid whole egg after pasteurization.



Rys. 10. Wartości tangensa delta ($\text{tg } \delta$) przy temperaturze 90°C (masa jajowa nie poddana pasteryzacji).
 Fig. 10. Values of tangent delta ($\text{tg } \delta$) at temperature 90°C for control liquid whole egg.

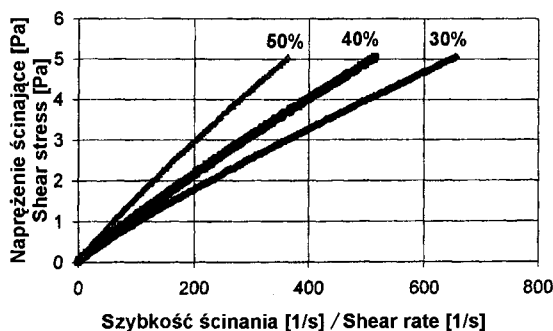


Rys. 11. Wartości tangensa delta ($\text{tg } \delta$) przy temperaturze 90°C (masa jajowa poddana pasteryzacji).
 Fig. 11. Values of tangent delta ($\text{tg } \delta$) at temperature 90°C for liquid whole egg after pasteurization.

$78,6^{\circ}\text{C}$ do $T_K = 84,9^{\circ}\text{C}$) świeżej masy jajowej (30:70) po pasteryzacji był nieco szerszy w przypadku masy po oddziaływaniach elektrycznych [14]. Przyczyną tego stanu rzeczy może być lepsze powinowactwo białek do szybszego tworzenia wiązań sieciujących, co może wiązać się z mniej destrukcyjnym wpływem oddziaływań elektrycznych na białka w porównaniu z pasteryzacją przeprowadzoną w 68°C .

Masa jajowa, otrzymana przy stałych warunkach obróbki cieplnej w pasteryzatorze rurowym (68°C / 180 s przy szybkości ogrzewania ok. 3°C/min), była scharakteryzowana również pod względem cech termomechanicznych (rys. 10, 11), w tym sprężystości przy temperaturze 90°C (na podstawie parametru tangens delta odczytanego z reotermogramu w T=90°C i wyznaczeniu wykresów RSM). Uzyskane wyniki wykazały, że większa sprężystość występowała w żelach otrzymanych ze świeższego surowca, co można wytłumaczyć większym udziałem bardziej termoopornej S-owoalbuminy w starszym materiale [18]. Stopień świeżości surowca odgrywał ważniejszą rolę w przypadku masy jajowej nie poddawanej pasteryzacji, gdzie maksymalna sprężystość występowała przy $\text{tg } \delta \approx 0,2600$ (rys. 10). Wpływ obydwu parametrów – świeżości surowca oraz stosunku żółtka : białko był równie ważny w masie jajowej pasteryzowanej, zaś maksimum cech sprężystych występowało przy $\text{tg } \delta \approx 0,2300$ (rys. 11).

Na podstawie wyników uzyskanych przy wykorzystaniu reometru rotacyjnego Haake sporządzono wykresy ukazujące zależność naprężenia ścinającego τ [Pa] od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ [1/s] czyli tzw. krzywe płynięcia [17] w temperaturze 20°C (rys. 12).



Rys. 12. Przykład krzywych lepkości masy jajowej.

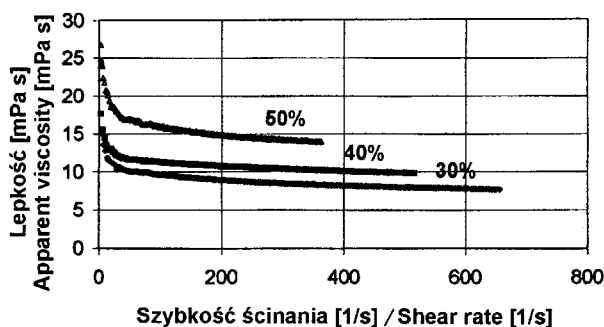
Fig. 12. Example of rheogram (apparent viscosity vs. shear rate) of liquid whole egg.

Zależności te w odniesieniu do masy jajowej niepoddawanej pasteryzacji (warianty 1-9) są charakterystyczne w odniesieniu do płynów newtonowskich. Niemniej jednak nie są to proste, które można opisać równaniem liniowym typu $y = ax + b$. Jeżeli przyjmiemy, że naprężenie ścinające zależy od szybkości ścinania, czyli $\tau = f(\dot{\gamma})$, to funkcję tego typu (we wszystkich 9 wariantach dotyczących masy jajowej niepasteryzowanej) słuszniej byłoby zaliczyć jako krzywą płynięcia charakterystyczną dla cieczy pseudoplastycznych.

W odniesieniu do masy jajowej poddanej uprzednio obróbce cieplnej w pasteryzatorze rurowym zaobserwować można skokowe wahania wartości naprężenia ścinającego wraz ze wzrostem szybkości ścinania. W największym stopniu dotyczyło to prze-

biegu krzywej masy jajowej o proporcjach żółtka-białko zbliżonych do naturalnych (czyli warianty 10, 13 i 16). Im masa jajowa w tych wariantach była starsza tym zakłócenia w regularności krzywych płynięcia były mniejsze, co w tym przypadku świadczyło o mniej gwałtownych zmianach naprężenia ścinającego wraz ze wzrostem szybkości ścinania (w odniesieniu do starszego surowca o naturalnych proporcjach białko-żółtka). Pasteryzowana masa jajowa (warianty 10–18) w większości przypadków charakteryzowała się cechami płynu pseudoplastycznego.

Krzywe lepkości ukazujące zależność lepkości [mPa·s] od szybkości ścinania [1/s], wyznaczono w temperaturze 20°C (rys. 13). Podobnie jak to miało miejsce w przypadku krzywych płynięcia, zaobserwowano większą regularność krzywych w odniesieniu do masy jajowej niepoddanej pasteryzacji (z tych samych przyczyn, o których wspomniano przy omówieniu krzywych płynięcia).



Rys. 13. Przykład krzywych płynięcia masy jajowej.

Fig. 13. Example of rheogram (shear stress vs. shear rate) of liquid whole egg.

Charakter krzywych lepkości płynów newtonowskich powinien być jak najbardziej zbliżony do prostej o równaniu typu $y = a$, czyli prostej równoległej do osi OX. W cieczy pseudoplastycznej charakter krzywej opisuje równanie potęgowe typu $y = ax^b$ gdzie $a > 1$ zaś $b < 0$. W zdecydowanej większości wariantów, krzywe w swoim kształcie w zakresie szybkości ścinania większym niż 100 [1/s] zbliżają się do prostych typu $y = ax + b$ ($a < 0$), co świadczy o wolnym i (prawie) liniowym obniżaniu się wartości lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania.

Bezwzględne wartości lepkości [mPa·s] masy jajowej niepoddanej obróbce cieplnej malały wraz ze spadkiem procentowej zawartości żółtka – od 12–15 mPa·s do 7–9 mPa·s przy szybkości ścinania większej od 200 1/s. Masa jajowa po procesie pasteryzacji charakteryzowała się wyższymi wartościami lepkości, które w przypadku np. masy o 50% udziale żółtka wynosiły 25–38 mPa·s. Na uwagę zasługuje zaobserwowa-

ny wzrost wartości lepkości w materiale o 50% udziale żółtka wraz z zaawansowaniem procesu starzenia się jaj.

Właściwości reologiczne masy jajowej określone na podstawie wyznaczonych krzywych płynięcia wskazują, że we wszystkich przypadkach były to ciecze pseudoplastyczne. W niektórych opracowaniach, w zależności od dodatków lub warunków obróbki termicznej czy przechowywania, którym poddawany był surowiec jajczarski, określono kilka innych modeli opisujących właściwości reologiczne płynnej masy jajowej [8]. W prezentowanej pracy masę jajową scharakteryzowano jako ciecz o właściwościach cieczy pseudoplastycznej, gdzie wartość współczynnika n w równaniu krzywych płynięcia jest bliska 1, co świadczy o pewnym podobieństwie do zachowań cieczy newtonowskiej [11, 17].

Stwierdzono również, że w we wszystkich wariantach pasteryzowanej masy jajowej zaobserwowano wzrost lepkości, co może być związane z zachodzącymi procesami agregacji. Jako ciekawe zjawisko można uznać zaobserwowane zróżnicowanie lepkości w pasteryzowanej masie po odejściu od proporcji naturalnych, tj. w przypadku 40 i 50% udziału żółtka. W materiale o 50% udziale żółtka lepkość wzrastała w przypadku starszego surowca, natomiast przy 40% udziale żółtka proces ten był niejednoznaczny. Przyczynę tego zjawiska trudno wyjaśnić.

Krzywe płynięcia oraz lepkości masy jajowej pozwoliły wysnuć wniosek o większym jej podobieństwie do płynów pseudoplastycznych aniżeli do newtonowskich. Przyczyną tego może być budowa molekularna naturalnych polimerów występujących w części białkowej i żółtkowej [9]. W pewnym uproszczeniu można przyjąć, że masa jajowa jest roztworem polimerów, gdzie niektóre z nich charakteryzują się długimi, poplątanymi łańcuchami molekularnymi. Podczas spoczynku ma miejsce nieregularne uporządkowanie wewnętrzne, które charakteryzuje się pewnym oporem wewnętrznym przeciwko oddziaływaniom zewnętrznym, w tym przeciw przepływowi, co często jest skorelowane z wyższą lepkością danego ośrodka [15, 16]. Podczas zwiększającej się szybkości ścinania, zawieszony w cieczy cząstki podłużne ustawiają się długą osią w kierunku przepływu. Biopolimery w masie jajowej mogą częściowo rozciągać się i rozplątywać, ustawiając się równolegle do działającej siły. Takie ustawienie części cząsteczek ułatwia im wzajemne przesuwanie się względem siebie, co podczas działania określonego naprężenia ścinającego skutkuje zwiększeniem prędkości przepływu oraz tzw. rozrzedzeniem cieczy [17]. Efekt chwilowego rozrzedzenia masy jajowej jest najczęściej zjawiskiem odwracalnym, aczkolwiek znane są w literaturze [7, 19] doniesienia o właściwościach masy jajowej, która w określonych warunkach zachowuje się jak nienewtonowska ciecz zależna od czynnika czasu – np. jak ciecz tiksotropowa. W większości jednak przypadków, cząsteczki zawarte w masie jajowej powracają do swojego naturalnego stanu po ustaniu działania siły zewnętrznej. Łańcuchowe cząstki

przechodzą z powrotem w stan większego nieuporządkowania, a agregaty odtwarzają się dzięki ruchom Browna.

Reasumując należy podkreślić, że przeprowadzone badania na drodze monitorowania procesu ultrapasteryzacji masy jajowej pozwoliły określić wpływ obróbki cieplnej na jej wybrane właściwości. Skoncentrowano się głównie na określeniu cech funkcjonalnych, termicznych i reologicznych. Uwzględniając fakt wysokiej wrażliwości termicznej struktur polipeptydowych treści jaja, główna uwaga skierowana była na poszukiwaniu obszarów oddziaływań energetycznych o minimalnej destrukcji struktur białkowych, pozwalając jednocześnie na zachowanie możliwie najlepszej jakości produktu finalnego.

Wnioski

1. Właściwości reologiczne i funkcjonalne masy jajowej poddanej ultrapasteryzacji wskazują na istotną rolę proporcji żółtka do białka w masie jajowej oraz wieku jaj, przy czym nie można jednoznacznie wskazać określonego wariantu, w którym wszystkie ww. czynniki osiągają najkorzystniejsze wartości.
2. Obróbka cieplna obniżyła zdolności pianotwórcze szczególnie w odniesieniu do prób o naturalnych proporcjach żółko-białko. Wyróżnik ΔV_p (przyrost objętości piany) w przypadku masy niepasteryzowanej osiągnął maksymalną wartość 531%, zaś w masie pasteryzowanej – 452%.
3. Pasteryzacja wpłynęła na zmniejszenie wartości parametru b^* wszystkich analizowanych prób średnio o około 5–10 jednostek. Pasteryzacja spowodowała również istotne zmniejszenie jasności barwy (L^*) pasteryzowanej masy jajowej.
4. Reologiczne badania termomechaniczne wykazały, że największy udział cech elastycznych ($\text{tg } \delta \approx 0,2300$) zaobserwowano w żelach otrzymanych z masy, gdzie pH białka $\approx 9,0$.
5. Początek przemiany fazowej zol-żel białek masy jajowej zarówno pasteryzowanej ($T_0 = 73,8 \div 82,0^\circ\text{C}$), jak i niepoddanej obróbce cieplnej ($T_0 = 69,7 \div 82,6^\circ\text{C}$) w większym stopniu był uzależniony od świeżości materiału aniżeli od jej składu. Po przemianie fazowej ważniejszym czynnikiem różnicującym sprężystość wyrażaną wartością tangensa delta w przypadku masy jajowej niepasteryzowanej była jej świeżość, zaś w masie jajowej po pasteryzacji zarówno skład masy jak i jej świeżość okazały się ważne w jednakowym stopniu.
6. Z charakterystyk reologicznych wynika, że masę jajową można traktować jako ciecz o właściwościach zbliżonych do cieczy pseudoplastycznych, na co wskazuje charakter i przebieg krzywych płynięcia i krzywych lepkości.

Fragment pracy doktorskiej, której promotorem był prof. dr hab. Tadeusz Trziszka z AR we Wrocławiu, a recenzentami prof. dr hab. Jacek Kijowski z AR w Poznaniu oraz prof. dr hab. Jerzy Borowski z UWM w Olsztynie.

Literatura

- [1] Arteaga G.E., Li-Chan E., Vazquez-Arteaga M.C., Nakai S.: Systematic experimental designs for product formula optimization, *Trends in Food Science & Technology*, **5**, 1994, 243-254.
- [2] Barbut S., Findlay C.J.: Thermal analysis of egg proteins. Thermal analysis of foods. V.R. Harwalkar and C.-Y. Ma ed., Elsevier Applied Science, 1990, s. 126-148.
- [3] Cunningham F.E.: Egg-product pasteurization. In: *Egg Science and Technology*, ed. Stadelman W.J. and Cotterill O.J., Food Products Press, New York, 1995, s. 289-321.
- [4] Dawson P.L., Martinez-Dawson R.: Using Response Surface Analysis to optimize the quality of ultrapasteurized liquid whole egg, *Poultry Science*, **77**, 1998, 468-474.
- [5] Giese J.: Ultrapasteurized liquid whole eggs earn 1994 IFT Food Technology Industrial Achievement Award, *Food Technology*, **48(9)**, 1994, 94-96.
- [6] Haines P.J., Reading M., Wilburn F.W.: Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 1: Principles and Practice*. M.E. Brown, ed., Elsevier, 1998, s. 279-361.
- [7] Hamid-Samimi M., Swartzel K.R., Ball H.R. Jr.: Flow behavior of liquid whole egg during thermal treatments, *J. Food Sci.*, **49**, 1984, 132-136.
- [8] Herald T.J., Osorio F.A., Smith D.M.: Rheological properties of pasteurized liquid whole egg during frozen storage. *J. Food Sci.*, **54**, 1989, 35-38.
- [9] Hsieh Y.L., Regenstein J.M.: Modeling gelation of egg albumen and ovalbumin, *J. Food Sci.*, **57**, 1992, 856-861.
- [10] Kiosseoglou V.D., Sherman P.: Influence of egg yolk lipoproteins on the rheology and stability of o/w emulsions and mayonnaise. 1. Viscoelasticity of groundnut oil-in-water emulsions and mayonnaise, *J. Texture Stud.*, **14**, 1984, 397-417.
- [11] Lefebvre J.: Some examples of the application of rheological methods to the study of macromolecular systems, INRA – Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolécules, Nantes 1996.
- [12] Lorient D.: Functional properties of egg constituents, *Proceed. of the 7th European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products*, Poznań, 1997, s. 218-223.
- [13] Oziembłowski M.: Parametry analizy termomechanicznej na przykładzie badań masy jajowej, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **3(20) Supl.**, 1999, 151-159.
- [14] Oziembłowski M.: Wpływ impulsów silnego pola elektrycznego na właściwości reologiczne i termiczne oraz barwę masy jajowej, *Żywność. Nauka. Technol. Jakość*, **2(31)**, 2002, 65-78.
- [15] Raeker M.Ö., Johnson L.A.: Thermal and functional properties of bovine blood plasma and egg white proteins, *J. Food Sci.*, **60(4)**, 1995, 685-690.
- [16] Rossi M., Pompei C., Casiraghi E.: The chemical, physical and functional properties of pasteurized and frozen egg products, *Proceed. of the 7th European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products*, Poznań, 1997, s. 299-306.
- [17] Schramm G.: *Reologia. Podstawy i zastosowania*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań 1998.
- [18] Smith M.B., Nguyen L.: Studies on ovalbumin: II, The formation and proteines S-ovalbumin a more stable from albumin, *Austr. J. Biol. Sci.*, **18**, 1984, 365-377.
- [19] Trziszka T., Smolińska T., Kopeć W.: Qualification of egg white foams in relation to foaming method and pasteurization, *Arch. Geflügelk.*, **53(4)**, 1989, 137-143.

- [20] Trziszka T.: Fyzykochemiczna i technologiczna charakterystyka pian z białka jaja, Rozprawa habilitacyjna, Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, 1988, Wrocław.

RHEOLOGICAL, THERMAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF LIQUID WHOLE EGG AFTER ULTRAPASTEURISATION

S u m m a r y

Effect of pasteurisation on rheological, thermal and functional properties of liquid whole egg (LWE) was studied. Process of ultrapasteurisation was carried out in constructed tubular pasteurisator in following conditions: temperature 68°C, time of thermal treatment 180 s, heating rate 3°C/min. Pasteurised LWE was compared with control LWE to investigate effect of ultrapasteurisation. It was concluded that the most important factors were yolk-albumen ratio and age of eggs. It is not possible to indicate only one variant where all investigated parameters are characterized with the best values. Rheological studies showed that LWE could be treated as shear-thinning fluid. ☒

KRYSZTOF KRYGIER, ANNA ŻBIKOWSKA

WPLYW TŁUSZCZU NA WYBRANE CECHY CIASTA BISZKOPTOWO-TŁUSZCZOWEGO

Streszczenie

Celem pracy było określenie przydatności tłuszczów roślinnych, różniących się składem kwasów tłuszczowych (szczególnie izomerów trans), do wypieku ciasta biszkoptowo-tłuszczowego. Oceniono jakość siedmiu tłuszczów roślinnych. Przeprowadzono ocenę właściwości surowego ciasta, właściwości technologicznych i sensorycznych gotowego wyrobu, otrzymanego przy udziale badanych tłuszczów. Stwierdzono, że rodzaj zastosowanego tłuszczu miał bardzo istotny wpływ na cechy ciasta biszkoptowo-tłuszczowego. Wykazano korzystny wpływ izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych na masę objętościową surowego ciasta i gotowego wyrobu. Ciasta wypieczone z ciekłym olejem rzepakowym generalnie uzyskały noty średnie. Sensorycznie najlepiej zostały ocenione ciasta, do których wytworzenia zastosowano tłuszcze o najwyższych zawartościach izomerów trans.

Wstęp

W ostatnim czasie następują duże zmiany w produkcji tłuszczów do pieczywa cukierniczego. Związane jest to z rosnącymi wymaganiami konsumentów, którzy poszukują produktów o wysokiej wartości odżywczej, ograniczonej kaloryczności, a jednocześnie dobrych cechach sensorycznych.

Ciasta biszkoptowo-tłuszczowe należą do ciast tzw. ciężkich, zawierających duże ilości tłuszczu i cukru. Dodatek tłuszczu (25–40% w stosunku do ogólnej masy surowców) zwiększa kaloryczność produktów, ale poprawia ich smak i czyni strukturę mniej porowatą niż ciast biszkoptowych [4, 5, 6]. Tłuszcz podczas przygotowywania ciasta zatrzymuje powietrze w formie małych pęcherzyków. Powietrze to zawiera parę wodną i dwutlenek węgla, które podczas pieczenia zmieniają objętość formując w ten sposób porowatą strukturę wypieku [7, 8, 19].

Właściwości fizyczne tłuszczów zależą nie tylko od składu kwasów tłuszczowych, ale także od ich rozmieszczenia w cząsteczkach triacylogliceroli [12].

Do produkcji ciast mogą być stosowane tłuszcze piekarskie, ciastkarskie, cukiernicze, margaryny, oleje ciekłe oraz tłuszcze zwierzęce np. smalec, masło.

Pod pojęciem tłuszczów piekarskich (szorteningów) rozumie się grupę tłuszczów stałych, półstałych i ciekłych o zróżnicowanych cechach fizycznych i chemicznych, które nie zawierają fazy wodnej, jak to ma miejsce w margarynach. Nazywa się je stuprocentowymi, chociaż zawierają często podobne dodatki, jakie zawarte są w osnowach tłuszczowych margaryn [9, 20].

Ogólne właściwości stawiane tłuszczom ciastkarskim są następujące [2]:

- szeroki zakres plastyczności,
- zawartość fazy stałej w temperaturze pokojowej - nie mniej niż 20%,
- temperatura topnienia tłuszczu wyższa niż temperatura fermentacji ciasta,
- występowanie tłuszczu w postaci drobnokrystalicznej, gładkiej formy β' .

Celem pracy było określenie przydatności do produkcji ciasta biszkoptowo-tłuszczowego wybranych tłuszczów roślinnych różniących się składem kwasów tłuszczowych.

Zakres pracy obejmował wpływ jakości 7 tłuszczów roślinnych, różniących się m.in. zawartością izomerów trans, na właściwości surowego ciasta oraz właściwości technologiczne i sensoryczne gotowego wyrobu.

Material i metody badań

Materiałem podstawowym do badań były następujące tłuszcze:

- utwardzony rzepakowo-słonecznikowy, kokosowo-palmowy, kokosowy surowy, ciekły olej rzepakowy oraz margaryna „Zwykła”, pochodzące z Zakładów Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie,
- piekarskie: Eureka Cake 716 i Eureka Plus – będące kompozycją rafinowanych, uwodornionych olejów i tłuszczów roślinnych wyprodukowanych przez firmę Karlshamns (Szwecja),
- mieszanki tłuszczów: rzepakowo-słonecznikowego z tłuszczem kokosowym surowym oraz z olejem rzepakowym.

Wszystkie tłuszcze znajdowały się w okresie przydatności do spożycia i spełniały wymagania norm w zakresie liczby kwasowej i nadtlenkowej.

Ponadto zastosowano mąkę tortową typu 480 (Młyn Szymanów), świeżą masę jajową oraz cukier puder (cukrownia Dobrzelin).

Ciasto biszkoptowo-tłuszczowe wykonywano metodą na „zimno” zgodnie z recepturą babki biszkoptowo-tłuszczowej [5], stosując proporcje 1: 1: 1:1, po 250 g - tłuszczu, cukru, jaj i mąki. Nie stosowano dodatku chemicznych środków spulchniających, aby uniknąć ich wpływu na jakość ciasta.

Badania efektywności wybranych tłuszczów do wypieku ciasta biszkoptowo-tłuszczowego zostały oparte na właściwościach fizycznych surowego ciasta i gotowego wyrobu.

Oznaczenie składu kwasów tłuszczowych wykonano metodą chromatografii gazowej w aparacie Hewlett Packard 6890 wg PN-ISO 5509 [13] i PN-EN ISO 5508 [14].

W ocenie sensorycznej tłuszczów uwzględniono smakowitość, barwę, konsystencję (tłuszcze stałe) i klarowność (tłuszcze ciekłe). Została ona wykonana przez zespół 8-osobowy o sprawdzonej wrażliwości sensorycznej zgodnie normą PrPN-A-86935 [15] oraz PrPN-A-86936 [16]. Dopuszczono stosowanie ocen połówkowych.

Analiza ciasta obejmowała [18]:

- a) oznaczenie masy objętościowej surowego ciasta, którą wykonano na gotowym cieście surowym poprzez jego zważenie w rurce szklanej o określonej objętości,
- b) oznaczenie masy objętościowej gotowego wyrobu, którą wyznaczono ze stosunku masy gotowego ciasta do jego objętości,
- c) oznaczenie masy objętościowej miękiszu, którą wyznaczono ze stosunku masy właściwej miękiszu do jego objętości.

Ocenę sensoryczną, uwzględniającą wygląd zewnętrzny, cechy skórki, strukturę miękiszu oraz smak i zapach dokonał zespół 10-osobowy wg wymagań normy BN-85/8098-07 [11].

Wyniki zostały podane w systemie punktowym:

- wygląd zewnętrzny 0–5 pkt.,
- struktura miękiszu 0–5 pkt.,
- barwa 0–5 pkt.,
- smak i zapach 0–6 pkt.

Analizę statystyczną przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Statgraphics 5.0. Wykonano jednoczynnikową analizę wariancji i analizę regresji oraz porównanie średnich – testem Dunkana.

Wyniki i dyskusja

Charakterystyka tłuszczów

Tłuszcze do badań dobrano tak, aby wyraźnie różniły się składem kwasów tłuszczowych, a tym samym żeby można stwierdzić ewentualny wpływ wybranych kwasów bądź ich grup na właściwości ciasta. Skład kwasów tłuszczowych badanych tłuszczów przedstawiono w tab. 1.

Zgodnie z założeniami skład kwasów tłuszczowych w poszczególnych tłuszczach był bardzo zróżnicowany. Ilościowo głównym kwasem tłuszczowym był kwas oleino-

wy C 18:1 – jego zawartość wahała się od 47,2% do 69,7%. Wyjątek stanowił tłuszcz kokosowy – 7%, charakteryzowała go wysoka zawartość kwasu laurynowego C12:0–47,2% (rys. 1) i kwasu mirystynowego C14:0–19,3, co jest typową cechą tego tłuszczu [17].

Tabela 1

Skład kwasów tłuszczowych badanych tłuszczów [%]

Fatty acids composition [%]

Typ kw. tłuszczowego Kind of fatty acid	Rodzaj tłuszczu / Sort of fat						
	1	2	3	4	5	6	7
8:0	-	-	-	5,7	0,7	0,7	0,1
10:0	-	-	-	5,5	0,7	0,7	0,1
12:0	0,2	-	0,2	47,2	5,7	8,7	0,7
14:0	0,2	0,1	0,2	19,3	2,7	3,1	0,6
16:0	8,8	4,6	8,3	9,6	23,2	21,1	18,1
16:1	0,1	0,2	0,1	-	0,1	0,1	0,1
17:0	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1
17:1	-	0,1	-	-	-	-	-
18:0	10,4	1,7	14,5	3,0	8,7	5,4	5,6
18:1 trans	16,9	-	28,1	-	12,7	16,5	24,2
18:1 c9	31,5	56,0	28,4	6,9	29,1	32,5	37,8
18:1 c11	2,0	3,3	3,3	0,1	1,3	1,8	2,4
18:1 c /inne/	5,7	-	9,9	-	4,1	3,2	4,4
18:2 trans	1,8	0,1	2,4	-	0,9	0,6	0,5
18:2 cc	17,7	19,6	3,6	2,4	8,6	4,2	2,7
18:3 trans	0,2	0,6	-	-	-	0,1	-
18:3ccc	1,7	9,0	0,1	-	0,3	0,1	-
20:0	0,5	0,6	0,4	0,1	0,3	0,4	0,5
20:1	0,6	1,9	0,2	0,1	0,2	0,3	0,6
20:2	-	0,1	-	-	-	-	-
22:0	0,6	0,4	0,6	-	0,3	0,2	0,2
22:1	0,3	1,2	0,1	-	0,1	-	0,1
24:0	0,2	0,1	0,2	-	0,1	0,1	0,1
24:1	0,1	0,2	-	-	-	-	-

Objaśnienia (Notes):

Rodzaj tłuszczu (Sort of fat)

1 - osnowa margaryny "Zwykłej" (fat from "Zwykła" margarine)

2 - olej rzepakowy (rapeseed oil)

3 - utwardzony tłuszcz rzepakowo - słonecznikowy (hydrogenated rapeseed + sunflowerseed fat)

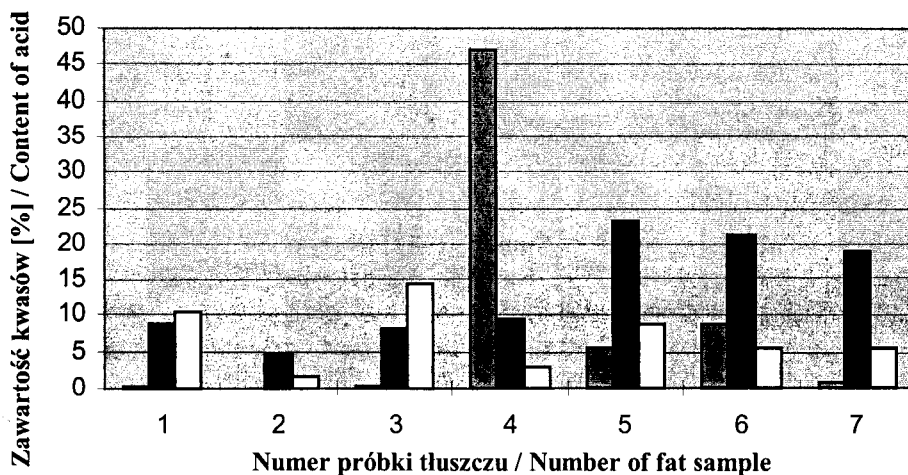
4 - tłuszcz kokosowy (coconut oil)

5 - tłuszcz kokosowo – palmowy (coconut and palm oil mixture)

6 - Eureka Cake 716

7 - Eureka Plus

Duże różnice w poszczególnych tłuszczach występowały w przypadku zawartości kwasu palmitynowego C16:0 (od 4,6% do 23,2%) i kwasu stearynowego C18:0 (od 3,0 do 10,4), co przedstawiono na rys. 1.

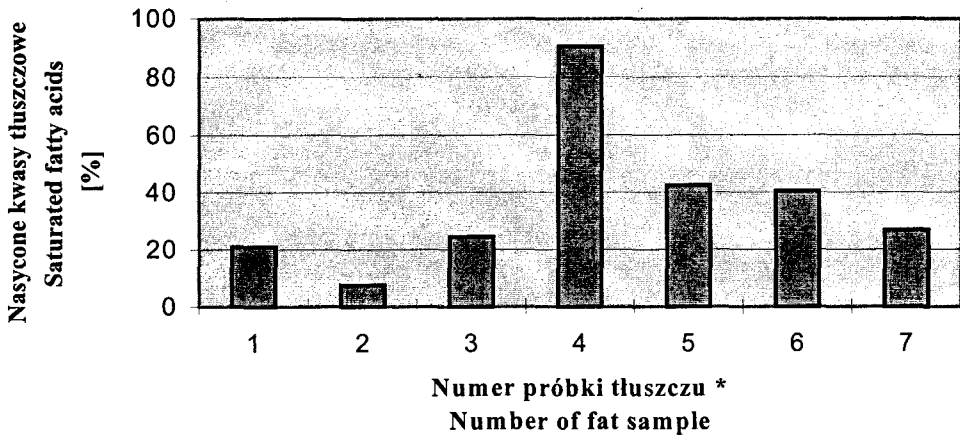


- kwas laurynowy (lauric acid)
- kwas palmitynowy (palmitic acid)
- kwas stearynowy (stearic acid)

Rys. 1. Zawartość kwasów: laurynowego, palmitynowego, stearynowego, w badanych tłuszczach
Fig. 1. Contents of lauric, palmitic, stearic acids

Suma nasyconych kwasów tłuszczowych była zdecydowanie najwyższa w przypadku tłuszczu kokosowego – 90%, duża, ale znacznie mniejsza w tłuszczach: kokosowo-palmowym i Eureka Cake około 40%, natomiast margaryna „Zwykła”, utwardzony tłuszcz rzepakowo-słonecznikowy, Eureka Plus około 24%, najniższą zaś miał olej rzepakowy – 7,6%, co potwierdziło dane literaturowe [10] (rys. 2).

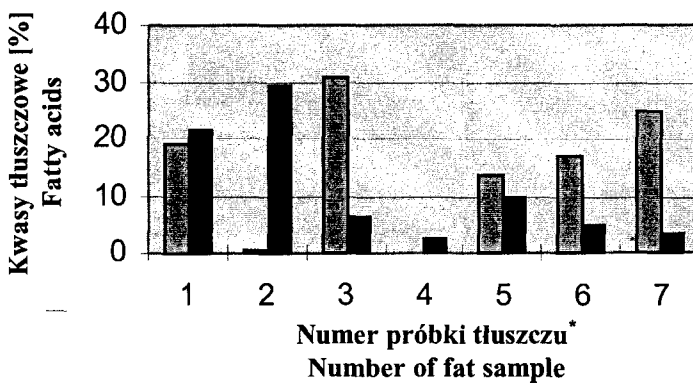
Suma izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych była najniższa w przypadku surowego tłuszczu kokosowego – 0% i oleju rzepakowego – 0,7% (tak również podaje literatura [10]), a najwyższa w tłuszczu Eureka Plus – 24,7% i utwardzonym rzepakowo-słonecznikowym – 30,5% (rys. 3). Zawartość izomerów trans może odgrywać istotną rolę w kształtowaniu cech jakościowych ciasta.



* oznaczenia jak w tab. 1 (notation like in tab. 1).

Rys. 2. Zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych ogółem, w badanych tłuszczach

Fig. 2. Total contents of saturated acids



■ zawartość izomerów trans (contents of trans isomers)

■ zawartość kwasów linolowego i linolenowego (content of linoleic and linolenic acids)

* oznaczenia jak w tab. 1. (notation like in tab.1.)

Rys. 3. Zawartość izomerów trans oraz kwasu linolowego i linolenowego w badanych tłuszczach

Fig. 3. Contents of trans isomers and cis linoleic and linolenic acids.

W przypadku nienasyconych kwasów tłuszczowych cis najwyższą ich zawartością charakteryzował się olej rzepakowy – 87,9% (wartość zbliżona do podanej przez literaturę [10]), mniejszą margaryna „Zwykła” – 58,6%, najmniejszą tłuszcz kokosowy

– 9,4%. Pozostałe tłuszcze charakteryzowały się średnią zawartością izomerów cis – około 40%.

Łączna zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (suma kwasów linolowego i linolenowego) była najwyższa w oleju rzepakowym – 29,3%, nieco niższa w margarynie „Zwykłej” – 21,4%, w pozostałych tłuszczach wahała się od 2,4% (tłuszcz kokosowy) do 9,8% (tłuszcz kokosowo-palmowy) (rys. 3).

Wyniki oceny sensorycznej tłuszczów przedstawiono w tab. 2.

Najwyższą ocenę końcową uzyskał tłuszcz Eureka Cake – 5,0 i Eureka Plus – 4,9, a najniższą tłuszcz kokosowy 1,4. Wysoka ocena świadczyła o dobrej jakości sensorycznej tłuszczu, co miało wpływ na gotowy wyrób (jego smak i zapach). Niskie oceny tłuszczu kokosowego były spowodowane tym, że był on surowy tzn. nie został poddany rafinacji. Natomiast konsystencja tłuszczu kokosowo-palmowego została nisko oceniona z powodu niejednorodności (kaszkowata konsystencja). Pozostałe tłuszcze wykazały się zgodnością z normami i oceniono je powyżej 4,0.

Tabela 2

Ocena sensoryczna badanych tłuszczów
Results of sensory analysis of fats

Nr próbki Sample number	Rodzaj tłuszczu Sort of fat	Smakowość pkt. / Palatability grades	Barwa pkt./ Colour grades	Konsystencja pkt. / Consistence grades	Ocena końcowa pkt./ Total opinion grades
1	Margaryna „Zwykła”	5,0	3,8	4,4	4,8
2	Olej rzepakowy	5,0	-	4,0*	4,7
3	Utwardzony tłuszcz rzepakowo- słonecznikowy	4,3	5,0	4,8	4,5
4	Kokosowy**	1,2	1,5	2,0	1,4
5	Kokosowo-palmowy	4,6	5,0	2,3	4,2
6	Eureka Cake	5,0	5,0	5,0	5,0
7	Eureka Plus	5,0	5,0	4,5	4,9

*klarowność (clarity)

**Tłuszcz nierafinowany (unrefined fat)

Charakterystyka ciasta

Masa objętościowa surowego ciasta informuje nie tylko o właściwościach użytych tłuszczów, ale również o prawidłowym przebiegu procesu wytwarzania ciasta. Im mniejsza masa objętościowa tym lepsza jakość surowego ciasta. Na podstawie wyników badań zamieszczonych w tab. 3. można wnioskować, że ciasta z tłuszczem kokosowym, mieszaniną oleju rzepakowego z utwardzonym tłuszczem rzepakowo-

słonecznikowym miały konsystencję i strukturę nieprawidłową – zbyt wysoka wartość masy objętościowej surowego ciasta. Najlepszy stopień napowietrzenia i wymieszania posiadały ciasta z tłuszczami Eureka Cake ($750,0 \text{ g/dm}^3$) i Eureka Plus ($785,4 \text{ g/dm}^3$). Ciasto z tłuszczem kokosowym surowym miało największą masę objętościową ($1050,7 \text{ g/dm}^3$), a więc charakteryzowało się najgorszym stopniem napowietrzenia.

Statystycznie stwierdzono dodatnią zależność pomiędzy zawartością izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych a masą objętościową surowego ciasta (współczynnik korelacji – 0,72).

Na podstawie wartości masy objętościowej gotowego wyrobu (tab. 3.) można wnioskować przede wszystkim o jakości gotowego ciasta. Im większa objętość ciasta przy mniejszej masie, tym mniejsza masa objętościowa i tym lepsza jakość ciasta. Najmniejszą masą objętościową, czyli najlepszą jakością charakteryzowały się ciasta wypieczone z tłuszczu Eureka Cake, Eureka Plus i utwardzonego rzepakowo-słonecznikowego (ok. 550 g/dm^3). Najwyższą objętością charakteryzowały się ciasta wypieczone z tłuszczu kokosowego ($1034,5 \text{ g/dm}^3$) i mieszanki tłuszczu kokosowego z utwardzonym tłuszczem rzepakowo-słonecznikowym ($851,6 \text{ g/dm}^3$).

Tabela 3

Cechy surowego i upieczonego ciasta biszkoptowo-tłuszczowego.
Characteristic of dough and biscuit-fat cake.

Nr	Rodzaj zastosowanego tłuszczu Sort of fat	Masa objętościowa surowego ciasta / Volume mass of dough g/dm^3	Masa objętościowa gotowego wyrobu / Volume mass of cake g/dm^3	Masa objętościowa miększu / Volume of crumb g/dm^3
1	Margaryna „Zwykła”	827,8	717,4	604,6
2	Olej rzepakowy	933,9	782,5	656,5
3	Utwardzony tłuszcz rzepakowo-słonecznikowy	857,3	558,1	437,9
4	50% olej rzepakowy i 50% utwardzony tłuszcz. rzepak.-słon.	1005,9	652,8	505,6
5	Kokosowy	1050,7	1034,5	727,8
6	50% kokosowy i 50% utwardzony tłuszcz rzepak-słon.	1027,1	851,6	591,7
7	Kokosowo-palmowy	946,9	693,4	491,7
8	Eureka Cake	750,0	534,9	467,6
9	Eureka Plus	785,4	555,7	477,8

Na podstawie wyników analizy statystycznej wykazano znaczącą zależność pomiędzy zawartością izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych a masą objętościową gotowego wyrobu (współczynnik korelacji –0,83), jak również pomiędzy

ilością kwasu laurynowego a masą objętościową ciasta (współczynnik korelacji +0,79).

Wskaźnikiem porowatości miękiszu jest masa objętościowa miękiszu (tab. 3.). Im mniejsza masa objętościowa miękiszu tym lepsza porowatość i jakość ciasta. Najmniejszą masę objętościową miały ciasta wypieczone z tłuszczu: Eureka Cake ($467,6\text{g/dm}^3$) i Eureka Plus ($477,8\text{g/dm}^3$), a największą z tłuszczu kokosowego surowego ($727,8\text{g/dm}^3$).

Analiza statystyczna wykazała współzależność pomiędzy masą objętościową miękiszu a zawartością izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych (-0,86) i zawartością kwasów: laurynowego C12:0 (0,62), palmitynowego C 16:(-0,59), stearynowego C18:0 (-0,61).

Tabela 4

Ocena sensoryczna ciasta biszkoptowo-tłuszczowego.
Sensoric characteristics of biscuit-fat cake.

Nr	Rodzaj zastosowanego tłuszczu Sort of fat	Wygląd zewnętrzny, pkt. / Appearance, grades	Struktura, pkt. / Structure, grades	Smak, zapach, pkt. / Taste, Flavour, grades	Barwa miękiszu, pkt. / Crumb colour, grades	Suma punktów, pkt. / Total, grades
1	Margaryna „Zwykła”	2,0	2,0	4,0	3,5	11,5
2	Olej rzepakowy	3,0	2,0	4,5	3,5	13,0
3	Utwardzony tłuszcz rzepakowo-słonecznikowy	4,0	4,5	4,5	4,0	17,0
4	50% olej rzepakowy i 50% utwardzony tłuszcz rzepakowo-słonecznikowy	3,5	4,0	4,5	4,0	16,0
5	Kokosowy	2,0	2,0	0	3,0	7,0
6	50% kokosowy i 50% utwardzony tłuszcz rzepakowo-słonecznikowy	3,0	2,5	0	3,0	8,5
7	Kokosowo-palmowy	4,0	4,0	5,0	4,0	17,0
8	Eureka Cake	4,0	4,0	5,0	4,5	17,5
9	Eureka Plus	4,5	4,0	5,0	4,5	18,0

Omawiając wygląd zewnętrzny gotowego wyrobu (tab. 4.) należy zwrócić uwagę, że babka biszkoptowo-tłuszczowa powinna posiadać charakterystyczne pęknięcie na wierzchu skórki. Taką cechą charakteryzowały się ciasta z tłuszczem utwardzonym rzepakowo-słonecznikowym, mieszaniną powyższego tłuszczu z olejem rzepakowym i tłuszczem kokosowo-palmowym oraz z tłuszczem Eureka Cake i Eureka Plus. Oceniając wygląd zewnętrzny brano pod uwagę stopień wyrośnięcia, barwę i grubość skórki. Najwyższe noty otrzymały ciasta wypieczone z tłuszczem utwardzonym rzepakowo-słonecznikowym, tłuszczem kokosowo-palmowym, Eureka Cake, Eureka Plus, natomiast najniższe ciasta z tłuszczem kokosowym, jego mieszaniną z utwardzonym rzepakowo-słonecznikowym oraz z margaryną „Zwykłą”.

Najlepszą strukturą miększu wyróżniły się te same ciasta co w przypadku wyglądu zewnętrznego. Zdecydowanie najgorszą strukturę posiadały ciasta zawierające margarynę „Zwykłą”, olej rzepakowy i tłuszcz kokosowy.

Smak i zapach ciast był charakterystyczny dla babki biszkoptowo-tłuszczowej, z wyjątkiem ciast otrzymanych z udziałem tłuszczu kokosowego, co pokrywało się z oceną samego tłuszczu kokosowego. Pozostałe babki biszkoptowo-tłuszczowe zastały ocenione wysoko przez wszystkich oceniających.

Oceny barwy były stosunkowo wysokie i wynosiły od 3 do 4,5 pkt.

Najlepszą końcową ocenę uzyskały ciasta przygotowane z tłuszczu Eureka Plus – 18,0, Eureka Cake – 17,5, utwardzonego rzepakowo-słonecznikowego – 17,0 oraz mieszanki oleju rzepakowego z utwardzonym tłuszczem rzepakowo-słonecznikowym – 16,0. Najgorzej oceniono produkty zawierające tłuszcz kokosowy – 7,0 i mieszankę utwardzonego tłuszczu rzepakowo-słonecznikowego z tłuszczem kokosowym – 8,5.

Wnioski

1. Rodzaj stosowanego tłuszczu miał bardzo istotny wpływ na jakość ciasta biszkoptowo-tłuszczowego.
2. Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych i analizy statystycznej wykazały:
 - pozytywny wpływ zawartości izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych na masę objętościową surowego ciasta, masę objętościową gotowego wyrobu i masę objętościową miększu,
 - negatywny wpływ zawartości kwasu laurynowego na masę objętościową gotowego wyrobu.
3. Stwierdzono korzystny wpływ wzrostu zawartości izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz kwasów nasyconych na wybrane cechy ciasta.
4. Ciasto wypieczone z ciekłym olejem rzepakowym charakteryzowało się średnią jakością.

Literatura

- [1] Ambroziak Z.: Produkcja piekarsko-ciastkarska. Część 2, WSiP, Warszawa 1999, s. 132-135, 184-186, 200-201.
- [2] Anonim: Tłuszcze piekarskie, cukiernicze i kuchenne. Przegl. Piek. Cuk., **1**, 1993, 20.
- [3] Bander R., Nauta J.: Bakery fats & margarines. Karlshamns Technical Bulletins. Food Technology Europe, 1995, s. 97,101.
- [4] Bartnik M., Jakubczyk T.: Surowce w piekarstwie. WSiP, Warszawa 1995, s. 71-72, 128, 132, 154, 174-176.
- [5] Dojutrek Cz., Pietrzyk A.: Ciastkarstwo. WSiP, Warszawa 1991, s. 30, 73-77.
- [6] Fennema O.R.: Food chemistry. Marcel Dekker INC, New York 1996, s.310.
- [7] Gaman P.M.: The science of food – an introduction to food science, nutrition and microbiology. Pergamon Press LTD, England Sherrington 1977, s.83.
- [8] Kazier H.P.: Fat reduction in bakery products. Inform, **6**, 1995, 484.
- [9] Kirk R.E., Othmer D.F: Encyclopaedia of chemical technology. The Interscience Encyclopaedia, New York 1954, t.12, s. 260.
- [10] Krygier K.: Współczesne roślinne tłuszcze jadalne. Przem. Spoż., **4**, 1997, 11-13.
- [11] BN-85/8089-07. Wyroby ciastkarskie z ciasta biszkoptowo-tłuszczowego. Babki biszkoptowo-tłuszczowe. Wymagania wspólne.
- [12] Piesiewicz H.: Stearyna 1 i stearyna 2 - masło piekarsko-ciastkarskie. Przegl. Piek. Cuk., **2**, 1995, 15.
- [13] PN-ISO 5509. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- [14] PN-EN ISO 5508. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.
- [15] PrPN-A-86935. Ocena sensoryczna smakowitości metodą punktową rafinowanych olejów i tłuszczów.
- [16] PrPN-A-86936. Ocena sensoryczna margaryn metodą punktową.
- [17] Praca zbiorowa: Poradnik inżyniera - przemysł tłuszczowy. WNT, Warszawa 1976, s. 39-43.
- [18] Praca zbiorowa: Analiza zbóż i przetworów zbożowych. Skrypt SGGW, (pod red. Jakubczyka T. i Habera T.), Warszawa 1983, s. 101-103.
- [19] Warink S.: Shortening replacement in cakes. Food Technology, **48**, 1988, 114-117.
- [20] Wasylik K., Krygier K.: Współczesne margaryny i szorteningi piekarskie i cukiernicze. Przegl. Piek. Cuk., **1**, 1995, 12.

THE INFLUENCE OF FATTY ACIDS COMPOSITION ON BISCUIT-FAT CAKE QUALITY

S u m m a r y

The aim of work was to determine the suitability of vegetable fats, which vary in composition of fatty acids (especially trans isomers), for baking biscuit-fat cake. Quality of seven vegetable fats was examined. Quality assessment of dough was carried out as well as, technological and sensoric examinations of the cake received with the use of vegetable fats. The kind of applied fat was estimated to have a great influence on biscuit-fat cake properties. Trans isomers of unsaturated fatty acids had advantageous influence on the volume mass of dough as well as on the baked cake. Cakes baked with the liquid rape oil obtained average notes. The best results of sensory evaluation was obtained for cakes with the highest trans fatty acids content. ☒

BARBARA BARANIAK, ANNA KRZEPIŁKO, MAŁGORZATA STRYJECKA

AKTYWNOŚĆ ANTYUTLENIAJĄCA ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH EKSTRAHOWANYCH RÓŻNYMI ROZPUSZCZALNIKAMI Z KALAFIORA

Streszczenie

Związki fenolowe ekstrahowano z handlowego, mrożonego kalafiora firmy Hortex. Zastosowano cztery układy rozpuszczalników: aceton-woda, etanol-woda, metanol-woda (4:1v/v) oraz metanol-woda (1:1 v/v), w czasie 15, 30, 45 i 60 min. Zawartość związków fenolowych zależna była od zastosowanego w procesie ekstrakcji układu rozpuszczalników i czasu jej trwania.

Wszystkie ekstrakty wykazały najwyższą aktywność antyutleniającą po dwudziestoczworgodzinnej inkubacji z kwasem linolowym. Nie znaleziono prostej zależności pomiędzy poziomem związków fenolowych w ekstraktach a ich aktywnością antoksydacyjną.

Wstęp

Żywność pochodzenia roślinnego, obok podstawowych składników energetycznych, witamin i związków mineralnych, dostarcza organizmowi wielu metabolitów wtórnych. Wśród nich znajdują się związki fenolowe. W ostatnich latach uwaga badaczy zwrócona jest na specyficzne oddziaływania tych związków, a szczególnie oznaczanie ich właściwości antyutleniających [1, 3, 13, 16, 17, 22, 23]. Organizm człowieka narażony jest bowiem na działanie wolnych rodników pochodzących ze źródeł wewnętrznych (oddychanie komórkowe) i zewnętrznych – promieniowanie ultrafioletowe i jonizujące, zanieczyszczenia powietrza, niektóre leki czy niewłaściwie przetwarzane lub przechowywane produkty żywnościowe. Podstawowy enzymatyczny system obronny organizmu, do którego zaliczamy dysmutazę ponadtlenkową SOD (E.C.1.15.1.1), katalazę (E.C.1.11.1.6) i peroksydazy: glutationową (E.C.1.11.1.9) i askorbinianową (E.C.1.11.1.11), jest wspomagany działaniem przeciwutleniaczy nie-

enzymatycznych takich jak: tokoferole, karotenoidy, kwas askorbinowy, polifenole. Substancje te mogą podobnie jak enzymy spełniać rolę inhibitorów zapobiegawczych, głównie poprzez chelatowanie jonów metali przejściowych lub przerywać reakcję łańcuchową poprzez dezaktywację aktywnych wolnych rodników.

Celem niniejszej pracy było zbadanie efektywności czterech różnych układów rozpuszczalników w procesie ekstrakcji związków fenolowych z kalafiora i oznaczenie właściwości antyutleniających wyizolowanych związków.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań był handlowy mrożony kalafior firmy „Hortex”. Po dokładnym rozdrobieniu surowca i uzyskaniu średniej próby sporządzano 3g naważki, z których ekstrahowano związki fenolowe czterema układami rozpuszczalników: aceton-woda, etanol-woda, metanol-woda (4:1v/v) oraz metanol-woda (1:1 v/v), w czasie 15, 30, 45 i 60 min. Proces przeprowadzano trzykrotnie w wytrząsarce, w temperaturze pokojowej, osad każdorazowo odwirowywano (10 min, 3000 obr./min). Uzyskane ekstrakty łączono i uzupełniano do objętości 100 ml. Poziom związków fenolowych oznaczano spektrofotometrycznie z odczynnikiem Folin-Ciocalteau [18], stosując jako wzorzec kwas chlorogenowy.

Właściwości antyutleniające oznaczano metodą Lingherta i wsp. [11] wobec kwasu linolowego, prowadząc inkubację przez 6, 12, 18, 24 i 30 godzin.

Aktywność antyutleniającą (AOA) obliczano z równania:

$$AOA = [\Delta A_{234(k)} - \Delta A_{234(p)}] / \Delta A_{234(k)}$$

gdzie:

$\Delta A_{234(k)}$ – wzrost absorpcji podczas inkubacji w próbce kontrolnej,

$\Delta A_{234(p)}$ – wzrost absorpcji próby badanej.

Wyniki i dyskusja

Zawartość związków fenolowych wahała się w granicach od 113 do 192 mg/100g świeżej masy i uzależniona była od czasu trwania procesu i zastosowanego do ekstrakcji układu rozpuszczalników (tab. 1). Najwięcej związków fenolowych uzyskano stosując etanol z wodą, po trzydziestu minutach trwania procesu. W przypadku stosowania acetonu z wodą już po piętnastu minutowej ekstrakcji wyizolowano maksymalną ilość związków fenolowych, natomiast w przypadku stosowania układów zawierających metanol, poziom związków fenolowych w otrzymanych ekstraktach wzrastał, wraz z wydłużaniem czasu trwania procesu. Liczne dane literaturowe potwierdzają fakt, że poziom związków fenolowych uzależniony jest od gatunku rośliny, fazy jej rozwoju i metody hodowli [1, 4, 8, 26]. Mało jest natomiast danych o skuteczności stosowania zmiennych układów ekstrakcyjnych – w większości badań do izolowania

związków fenolowych stosowany jest układ metanol-woda 1:1, natomiast do wyodrębniania związków o właściwościach przeciwutleniających aceton-woda 4:1. Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy stwierdzono, że najlepszym układem do izolowania związków fenolowych z kalafiora był etanol z wodą 4:1.

Tabela 1

Zawartość związków fenolowych (mg/100g świeżej masy) wyekstrahowanych z kalafiora różnymi układami rozpuszczalników.

The content of phenol compounds (mg/100g fresh matter) extracted from cauliflower by different solvent systems.

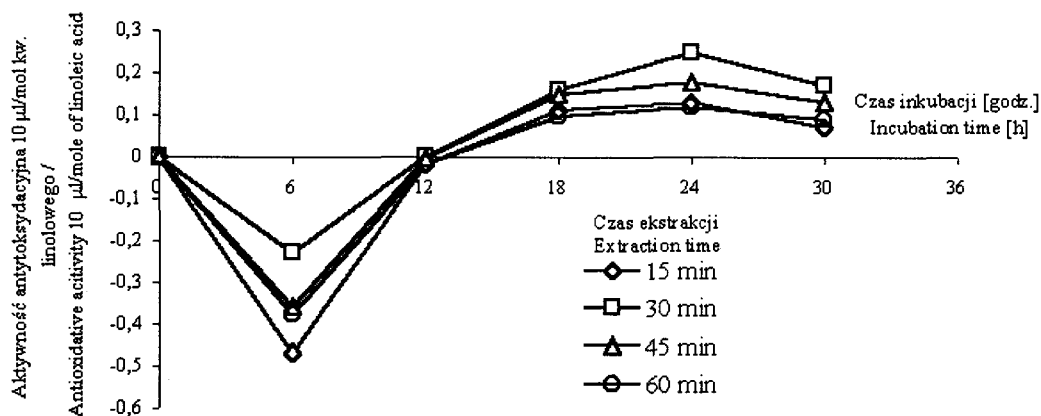
Układ rozpuszczalników Solvent system	Zawartość związków fenolowych / Phenol compounds content Czas ekstrakcji / Extraction time			
	15 min	30 min	45 min	60 min
Aceton-woda 4:1 Acetone-water 4:1	125	117	115	113
Etanol-woda 4:1 Ethanol-water 4:1	180	192	187	167
Metanol- woda 4:1 Methanol-water 4:1	144	164	178	178
Metanol-woda 1:1 Methanol-water 1:1	127	152	158	181

Natomiast Amarowicz i wsp. [2], analizując skuteczność różnych ekstrahentów w procesie izolowania związków fenolowych z nasion soczewicy, otrzymali ponad dwukrotnie wyższą ich zawartość w ekstraktach po zastosowaniu układu aceton-woda (8:2 v/v) niż w ekstraktach po użyciu w tym samym stosunku objętościowym mieszanin metanol-woda i etanol-woda. Cytowane dane i wyniki tej pracy dowodzą, jak ważnym czynnikiem z analitycznego punktu widzenia jest dobór odpowiednich układów rozpuszczalników do prowadzenia ekstrakcji. Istotne znaczenie ma również czas jej trwania – w przypadku najefektywniej działających układów (roztwory acetonu i etanolu), czas potrzebny do wyizolowania maksymalnej ilości związków fenolowych był o połowę krótszy, niż po zastosowaniu roztworów metanolu. Spadek zawartości fenoli wraz z wydłużaniem czasu ekstrakcji mógł być spowodowany ich częściową koprecypitacją.

Związki fenolowe występujące w żywności pochodzenia roślinnego przez wiele lat uważane były za substancje przeciwżywniowe, z uwagi na ich łatwość utleniania do chinonów, które z kolei polimeryzują do związków wielkocząsteczkowych, a w obecności amin ulegają przemianom do melanin. Niekorzystna jest również możliwość tworzenia kompleksowych połączeń fenoli z białkami, gdyż przez tę zdolność polifenole mogą inaktywować działanie enzymów [15]. Te same cechy polifenoli, które są podstawą ich ujemnych oddziaływań, a szczególnie włączanie się do reakcji redoks i

reagowanie z rodnikami, stanowią podstawę do stosowania związków fenolowych jako przeciwutleniaczy.

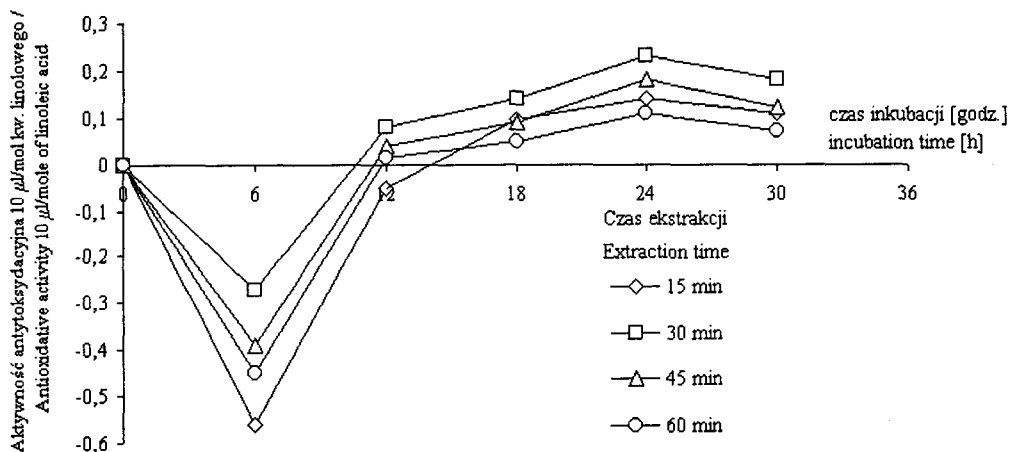
Otrzymane wielkości aktywności antyutleniającej uzależnione były od czasu inkubacji z kwasem linolowym. Po kilkugodzinnym procesie, niezależnie od układu ekstrahującego, nie otrzymano żadnych efektów antyutleniających. Właściwości takie uzyskano dopiero po dwudziestoczterogodzinnej inkubacji z kwasem linolowym (rys. 1-4). Mało jest w literaturze danych o poziomie związków aktywnych biologicznie w kalafiorze. Zarówno wyniki uzyskane w tej pracy, jak i wcześniejsze badania [5], dotyczące analizowania aktywności inhibitorów enzymów proteolitycznych izolowanych z wybranych warzyw, wskazują na obecność w kalafiorze związków o specyficznym oddziaływaniu. W cytowanej pracy, ekstrakty inhibitorów proteaz wyizolowane z kalafiora hamowały działanie trypsyny i pepsyny, natomiast w przypadku pankreatyny wykazały odwrotną zależność – zamiast inaktywować ten enzym powodowały wzrost jego aktywności. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy (działanie prooksydacyjne po krótszych czasach inkubacji) również wskazały na potrzebę izolowania z kalafiora i określania właściwości związków odpowiedzialnych za te specyficzne oddziaływania.



Rys.1. Wpływ czasu inkubacji na właściwości antyutleniające związków fenolowych kalafiora wyekstrahowanych układem rozpuszczalników aceton-woda 4 : 1

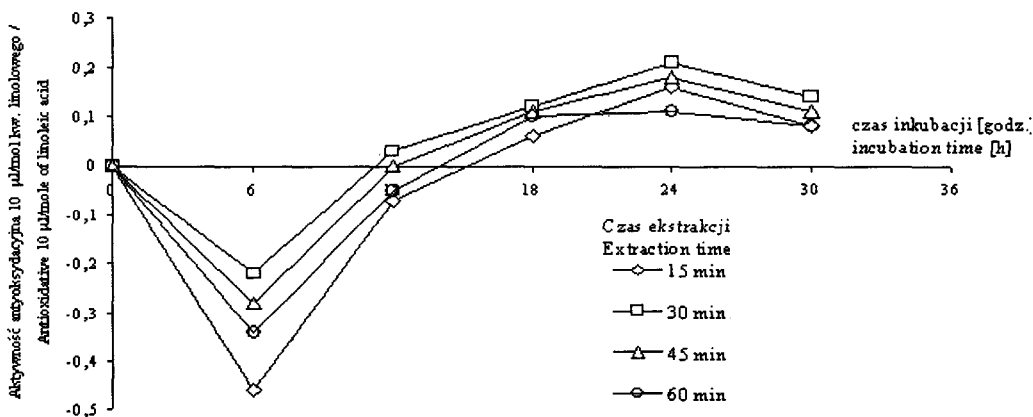
Fig.1. The effect of incubation time on antioxidative activity (AOA) of cauliflower phenol compounds extracted acetone –water solvent system 4:1.

Otrzymane wartości liczbowe efektów antyutleniających trudno jest porównywać z wynikami uzyskanymi przez innych autorów, gdyż w badaniach stosowane są różnorodne surowce i różne metody analityczne. Aktywność antyutleniająca oznaczana jest w oparciu o hamowanie reakcji samoutlenienia kwasu linolowego w układzie alkohol-woda [21, 25], utlenianie kwasu linolowego nadtlakiem wodoru i badanie wpływu otrzymanych produktów na szybkość degradacji β -karotenu [1, 3, 22, 24], hamowanie



Rys. 2. Wpływ czasu inkubacji na właściwości antyutleniające związków fenolowych kalafiora wyekstrahowanych układem rozpuszczalników etanol-woda 4 : 1.

Fig. 2. The effect of incubation time on antioxidative activity (AOA) of cauliflower phenol compounds extracted ethanol-water solvent system 4:1.

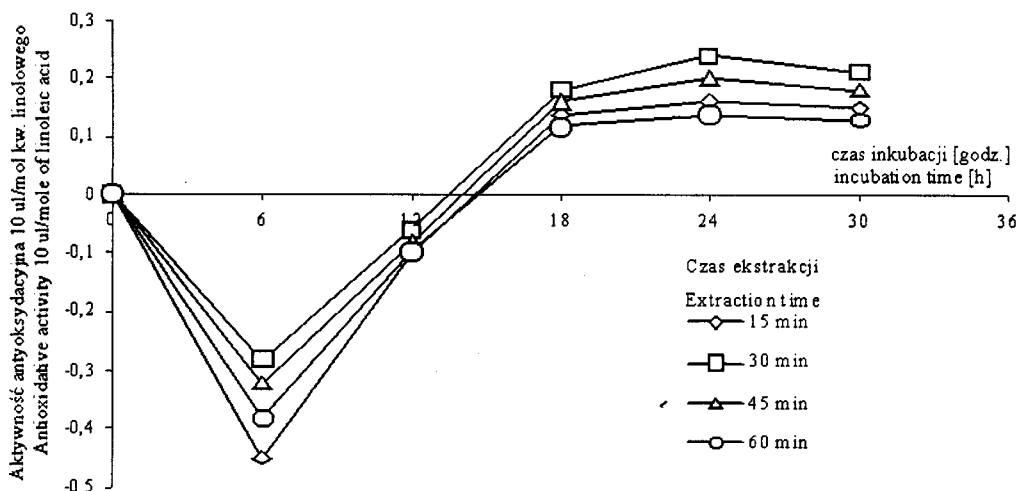


Rys. 3. Wpływ czasu inkubacji na właściwości antyutleniające związków fenolowych kalafiora wyekstrahowanych układem rozpuszczalników metanol-woda 4 : 1.

Fig. 3. The effect of incubation time on antioxidative activity (AOA) of cauliflower phenol compounds extracted methanol-water solvent system 4:1.

fotoutleniania kwasu linolowego w obecności sensybilizatorów [6, 10], utlenianie estrów kwasu linolowego przez wolne rodniki wytwarzane w wyniku rozpadu 2,2'-azobis (2,4-dimetylowaleronitrylu) [6, 13, 20]. Stosowana jest także metoda utleniania fosfatydylocholiny przez jony żelaza i kwas askorbinowy [14]. Określane jest również

hamowanie procesu utleniania lipoprotein jonami miedzi czy żelaza i kwasem askorbinowym [7, 23]. Często badana jest zdolność „zmiatania” wolnych rodników, generowanych z kwasu 2,2'-azobis-(3-etylobenzotiazolo-6sulfonowego) [19, 27] lub z 1,1 difenylo-1-pikrylohydrazylu [6, 12, 24, 28]. Właściwości antyoksydacyjne są oznaczane również poprzez pomiar efektywności inhibitowania aktywowanej chemiluminescencji wolnych rodników [6, 16, 17].



Rys. 4. Wpływ czasu inkubacji na właściwości antyutleniające związków fenolowych kalafiora wyekstrahowanych układem rozpuszczalników metanol-woda 1 : 1

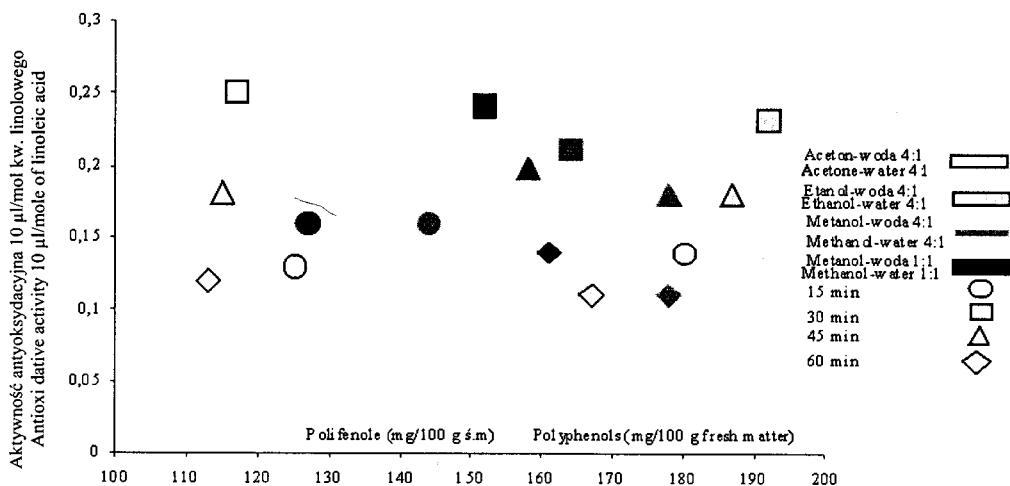
Fig. 4. The effect of incubation time on antioxidative activity (AOA) of cauliflower phenol compounds extracted methanol -water system 1:1

Ta różnorodność metod oznaczania właściwości antyutleniających wynika z różnych mechanizmów działania czynników utleniających, do których zaliczamy wolne rodniki (hydroksylowy, anion nadtlenkowy, tlenek azotu, rodniki lipidowe), tlen singletowy, nadtlenek wodoru czy kwas podchlorawy. Najaktywniejsze w działaniu są formy wolnorodnikowe, niemniej jednak i inne połączenia tlenu łatwo ulegają reakcjom, w wyniku których powstają bardzo aktywne rodniki. Również aktywność antyutleniaczy warunkowana jest ich strukturą i interakcjami z innymi składnikami. Dowodzą tego porównania efektów antyutleniających oznaczonych tą samą metodą w ekstraktach uzyskanych z tego samego surowca, ale innym układem rozpuszczalników otrzymane w niniejszej pracy, jak również rezultaty otrzymane przez innych badaczy [10, 19].

Powszechnie uważa się, że za właściwości antyutleniające ekstraktów izolowanych z surowców roślinnych rozpuszczalnikami organicznymi odpowiedzialne są w głównej mierze związki fenolowe. Thushida i wsp. [22], analizując ekstrakty z czter-

dziestu trzech gatunków warzyw, stwierdzili wyższą aktywność antyutleniającą warzyw o większej zawartości związków fenolowych. Podobne rezultaty otrzymali Luga si i wsp. [12] oraz Drużyńska [9].

W niniejszej pracy nie znaleziono takich zależności (rys. 5). Tylko po zastosowaniu acetonu z wodą ekstrakt najzasobniejszy w związki fenolowe wykazał największą aktywność antyutleniającą po dwudziestoczerogodzinnej inkubacji z kwasem linolowym. Podobnie Amarowicz i wsp. [3], porównując aktywność antyoksydacyjną acetonowych ekstraktów z nasion różnych roślin strączkowych, również nie znaleźli jej prostej zależności od poziomu związków fenolowych.



Rys. 5. Zależność pomiędzy aktywnością antyoksydacyjną ekstraktów a zawartością związków fenolowych wyekstrahowanych w zróżnicowanych warunkach z kalafiora (czas inkubacji 24 godz.).

Fig. 5. The relationship between antioxidative activity of extracts and the content of polyphenols extracted various conditions from cauliflower (incubation time 24 h).

Wnioski

1. Ilość wyekstrahowanych związków fenolowych była zależna od zastosowanego układu rozpuszczalników i czasu trwania ekstrakcji.
2. Ekstrakt otrzymany mieszaniną metanol-woda (1:1 v/v) charakteryzował najniższy poziom związków fenolowych.
3. Największą aktywność antyutleniającą wykazały ekstrakty otrzymane po trzydziestominutowej ekstrakcji i dwudziestoczerogodzinnej inkubacji z kwasem linolowym w odniesieniu do wszystkich testowanych układów rozpuszczalników.

4. Aktywność antyutleniająca ekstraktów z kalafiora nie była uzależniona od poziomu związków fenolowych i pozostałych substratów reakcji z odczynnikiem Folin-Ciocalteu.

Literatura

- [1] Al-Saikhan M.S., Howard L.R., Miller J.C.jr.: Antioxidant activity and total phenolic compounds in different genotypes of potato (*Solanum tuberosum* L.). *J. Food Sci.*, **2** (60), 1995, 34.
- [2] Amarowicz R., Piskula M., Honke J., Rudnicka B., Troszyńska A., Kozłowska H.: Extraction of phenolic compounds from lentil seeds (*Lens culinaris*) with various solvents. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **4/45** (3), 1995, 53.
- [3] Amarowicz R., Troszyńska A., Karmać M., Kozłowska H.: Antioxidative properties of legume seed extracts. In: *Agri-Food Quality*, ed. G.R. Fenwick, C.Hedley, R.L. Richards, S. Khokhar, The Royal Society of Chemistry, 1996, s. 376.
- [4] Baraniak B., Bubicz M., Niezabitowska M.: Ocena jakości ziarna różnych odmian jęczmienia jarego uprawianego w zmiennych warunkach. *Bromat. Chem. Toksykol.*, **2** (31), 1998, 147.
- [5] Baraniak B., Bubicz M., Niezabitowska M.: Proteinase inhibitors in string bean, green pea and cauliflower. In: *Bioactive substance in food of plant origin*. ed.. H. Kozłowska, J. Fornal and Z. Zduńczyk. Centre for Agrotechnology and Veterinary Sciences, Polish Academy of Sciences, Olsztyn, Poland, **1**, 1994, 244.
- [6] Chen H.M, Muramoto K., Yamauchi F., Fujimoto K., Nokihara K.: Antioxidative properties of histidine-containing peptides designed from peptide fragments found in the digests of a soybean protein. *J. Agric. Food Chem.*, **1** (46), 1998, 49.
- [7] Dekker M., Verkerk R., van der Sluis A.A., Khokhar S., Jongen W.M.F.: Analysing the antioxidant activity of food products: Processing and matrix effects. *Toxicology in Vitro*, **13**, 1999, 797.
- [8] Dimberg L.H., Molteberg E.L., Solheim R., Frølich W.: Variation in oat groats due to variety, storage and heat treatment. I. Phenolic compounds. *J. Cereal Sci.*, **24**, 1996, 263.
- [9] Drużyńska B.: The use of fluorometric method to study the antioxidative properties of legume seeds. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **9/50** (2), 2000, 47.
- [10] Jung M.Y., Kim J.P., Kim S.Y.: Methanolic extract of *Coptis japonica* Makino reduces photosensitized oxidation of oils. *Food Chem.*, **67**, 1999, 261.
- [11] Lingnert H., Vallentin K.V., Eriksson C.E.: Measurement of antioxidative effect in model system. *J. Food Proc. Preserv.*, **3**, 1979, 87.
- [12] Lugasi A., Dworschak E., Hovari J.: Antioxidant property of polyphenolic compounds of culinary herbs and medicinal plants. In: *Agri-Food Quality*, ed. G.R. Fenwick, C. Hedley, R.L. 1996, s. 372.
- [13] Maoka T., Ito Y., Sakushima A., Ohno K., Coskun M., Nishibe S.: Comparison of antioxidative activity of phenolic compounds in *Boreava orientalis* and their related compound. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **11** (46), 1997, 1399.
- [14] Murase H., Nagao A., Terao J.: Antioxidant and emulsifying activity of N-(Long-chain-acyl) histidine nad N-(Long-chain-acyl) carnosine. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1993, 1601.
- [15] Quesada C., Bartolomé B., Nieto O., Gómez-Cordovés C., Hernández T., Estrella I.: Phenolic inhibitors of α -amylase and trypsin enzymes by extracts from pears, lentils, and cocoa. *J. Food Protec.*, **2** (59), 1995, 185.
- [16] Raab B., Hempel J., Bohm H.: Antioxidative and antigenotoxic properties of flavonoids prevailing in vegetable. In: *Agri-Food Quality*, ed. G.R. Fenwick, C. Hedley, R.L. Richards, S. Khokhar, The Royal Society of Chemistry, 1996, s. 368.

- [17] Sawa T., Nakao M., Akaike T., Ono K., Maeda H.: Alkylperoxyl radical-scavenging activity of various flavonoids and other phenolic compounds: Implications for the anti-tumor-promoter effect of vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, **2** (47), 1999, 397.
- [18] Swain T., Hillis W.E.: The phenolic constituents of *Prunus domestica* L.: The quantitative analysis of phenolic constituents. *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 1959, 63.
- [19] Sz wajgier D., Targoński Z.: Comparison of *in vitro* antioxidant activities of malt, hops, worts and lager type beer. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **9/50** (4), 2000, 53.
- [20] Terao J., Karasawa H., Arai H., Nagao A., Suzuki T., Takama K.: Peroxyl radical scavenging activity of caffeic acids and its related phenolic compounds in solution. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **7** (57), 1993, 1204-1205.
- [21] Tsuda T., Watanabe M., Oshima K., Norinobu S., Choi S.W., Kawakishi S., Osawa T.: Antioxidative activity of the anthocyanin pigment cyanidin 3-O- β -D-glucoside and cyanidin. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1994, 2407-2410.
- [22] Tsushida T., Suzuki M., Kurogi M.: Evaluation of antioxidant activity of vegetable extracts and determination of some active compounds. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **9** (41), 1994, 611-618.
- [23] Vinson J.A., Jang J., Dabbagh Y.A., Serry M.M., Cai S.: Plant polyphenols exhibit lipoprotein-bound antioxidant activity using an *in vitro* oxidation model for heart disease. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1995a, 2798-2799.
- [24] Von Gadow A., Joubert E., Hansmann C.F.: Comparison of the antioxidant activity of aspalathin with that of other plant phenols of rooibos tea (*Aspalathus linearis*), α -tocopherol, BHT and BHA. *J. Agric. Food Chem.*, **3** (45), 1997, 632-638.
- [25] Wang C.K., Wu M.J.: The separation of phenolic from *Piper betle* leaf and the effect on the mutagenicity of arecoline. *J. Chinese Agric. Chem. Soc.*, **5** (34), 1996, 638-647.
- [26] Wilska-Jeszka J., Stasiak A.: Polyphenol compounds in grain legumes. In: Bioactive substance in food of plant origin. ed. H. Kozłowska, J. Fornal and Z. Zduńczyk. Centre for Agrotechnology and Veterinary Sciences, Polish Academy of Sciences, Olsztyn, Poland, **1**, 1994, 126-130.
- [27] Wołosiak R., Worobiej E.: Aktywność antyoksydacyjna izolatu i hydrolizatów białek grochu. *Żywność. Nauka, Technol., Jakość*, **3** (20) Supl., 1999, 105-111.
- [28] Xiong Q., Kadota S., Tani T., Namba T.: Antioxidative effects of phenylthianthridinoids from *Cistanche deserticola*. *Biol. Pharm. Bull.*, **12** (19), 1996, 1580-1585.

ANTIOXIDATIVE ACTIVITY OF PHENOL COMPOUNDS EXTRACTED BY DIFFERENT SOLVENT SYSTEMS FROM CAULIFLOWER

S u m m a r y

Phenol compounds were extracted from commercial frozen cauliflower (Hortex company) using acetone-water, ethanol-water, methanol-water (4:1 v/v) and methanol-water (1:1 v/v) solvent system. The amount of phenol compounds was depended on the solvent system used in extraction process and on the extraction time.

The antioxidant activity of all extracts was the highest after 24-hour incubation with linoleic acid. The results do not confirm the correlation between the phenol content in obtained extracts and their antioxidant activity. ❀

URSZULA SAMOTYJA, MARIA MAŁECKA, INGA KLIMCZAK

SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWRODNIKOWE FENOLOKWASÓW SŁODU

Streszczenie

Kwasy fenolowe należą do istotnych składników roślinnych surowców żywnościowych ze względu na ich przeciwutleniające właściwości. W pracy oznaczono ogólną zawartość związków fenolowych oraz zidentyfikowano i dokonano ilościowej analizy następujących fenolokwasów: ferulowego, kawowego, sinapinowego i p-kumarowego w słodzie wyprodukowanym z dwóch odmian jęczmienia. W największych ilościach występował kwas ferulowy. Ponad 90% kwasów fenolowych występowało w postaci związanej. Dokonano również oceny właściwości przeciwrodnikowych kwasów fenolowych zidentyfikowanych w słodzie. Największą aktywność przeciwrodnikową w teście z DPPH[•] wykazał kwas sinapinowy.

Wstęp

Związki fenolowe występują powszechnie w surowcach roślinnych i obejmują grupę flawonoidów oraz kwasów fenylokarboksylowych i fenylopropenowych. W ostatnich latach poświęcono wiele uwagi przeciwutleniającym właściwościom tych związków [10] oraz wyjaśnieniu ich roli w mechanizmie obronnym organizmu przeciw stresowi oksydacyjnemu, związanemu z obecnością nadmiernej ilości wolnych rodników [4]. Efekty korzystnego oddziaływania związków fenolowych wynikają głównie ze zdolności do dezaktywacji wolnych rodników, kompleksowania metali oraz obniżania aktywności enzymów katalizujących utlenianie [5, 9].

Związki fenolowe występują w wielu surowcach pochodzenia roślinnego – owocach, warzywach, ziarnach zbóż, roślinach przyprawowych [16], a także przetworzonej żywności, np. w wyrobach przemysłu fermentacyjnego, m.in. w piwie [7].

Słód jęczmienny, stosowany w procesie produkcji piwa, dostarcza 80% ogółu związków fenolowych. Pozostała ilość polifenoli zawartych w piwie pochodzi z

chmielu oraz, w niewielkiej części, jest produktem przemian metabolicznych drożdży [14]. Należy podkreślić znaczną rolę związków fenolowych w technologii browarnictwa, a zwłaszcza ich wpływ na kształtowanie jakości piwa [17]. Podczas procesu słodowania zachodzi degradacja lipidów [3]. W wyniku utleniania kwasu linolowego, który stanowi 50–60% kwasów tłuszczowych zawartych w tłuszczu jęczmienia, tworzy się m.in. trans 2–nonenal. W dużej mierze przyczynia się on do powstania niepożądanego smaku piwa, określanego jako „kartonowy” [8]. Podobnie jak i inne substancje o działaniu przeciwutleniającym występujące w słodzie, związki fenolowe zapobiegają pogarszaniu cech sensorycznych, głównie w początkowym etapie procesu piwowarskiego [6]. Jednakże zbyt wysoka zawartość niektórych kwasów, głównie ferulowego, może wpływać na obniżanie się stabilności cech smakowo–zapachowych piwa. W wyniku dekarboksylacji kwasu ferulowego powstaje 4-winyloguajakol, związek o niekorzystnym wpływie na cechy sensoryczne napoju [2].

Celem pracy było oznaczenie ogólnej ilości związków fenolowych oraz jakościowo – ilościowa analiza fenolokwasów w słodzie otrzymanym z dwóch odmian jęczmienia, a także ocena właściwości przeciwrodnikowych kwasów fenolowych obecnych w słodzie.

Material i metody badań

Material doświadczalny stanowiły próby słodu jęczmiennego, otrzymanego z dwóch odmian jęczmienia: Brenda i Rudzik¹.

Kwasy fenolowe: kawowy, ferulowy, sinapinowy oraz p–kumarowy pochodziły z firmy Sigma – Aldrich (Niemcy). 2,2–difenylo–1–pikrylhydrazyl (DPPH') został wyprodukowany przez firmę Sigma – Aldrich (Szwajcaria).

Oznaczenie ogólnej zawartości związków fenolowych w słodzie

Ekstrakcję wolnych związków fenolowych oraz hydrolizę związanych związków fenolowych przeprowadzano według metodyki opracowanej przez Maillard [6]. Rozdrobnione próbki słodu ekstrahowano metanolem, stosując trzy etapy wytrząsania. Po każdym etapie zlewano płyn z nad osadu i uzupełniano nową objętością rozpuszczalnika. Połączone ekstrakty odparowywano pod zmniejszonym ciśnieniem i rozpuszczano w etanolu.

Pozostałą, po ekstrakcji wolnych związków fenolowych, śrutę hydrolizowano przez 4 godziny w temperaturze otoczenia i atmosferze azotu, przy użyciu 2N NaOH, po czym ekstrahowano uwolnione związki fenolowe i sporządzano ekstrakty etanolewe.

¹ W tekście w celu uproszczenia stosowano skróty „słód Brenda” i „słód Rudzik” jako określenia sładów otrzymanych z odmian jęczmienia Brenda i Rudzik.

Zawartość związków fenolowych w ekstraktach ze słodu oznaczano metodą Folina-Ciocalteu [15] i wyrażano w przeliczeniu na kwas kawowy.

Identyfikacja i ilościowe oznaczanie fenolokwasów w ekstraktach słodowych techniką HPLC

Analizę jakościową i ilościową wolnych kwasów fenolowych przeprowadzano za pomocą wysokosprawnego chromatografu cieczowego firmy Waters. Do rozdzielania wykorzystano kolumnę NovaPak C₁₈ (3,9x150 mm, 5 μm) firmy Waters. Zastosowano elucję gradientową. Fazę ruchomą stanowiły rozpuszczalniki: acetonitryl oraz woda z 2% (v/v) dodatkiem kwasu octowego. Prędkość przepływu wynosiła 0,6 cm³/min. Detekcji badanych związków dokonywano za pomocą detektora fotodiodowego UV-VIS przy długości fali λ=280 nm w przypadku kwasu kawowego, a w odniesieniu do kwasów: p-kumarowego, ferulowego i sinapinowego przy λ=310 nm. Kwasy fenolowe identyfikowano i oznaczano ilościowo przez porównanie czasów retencji i powierzchni pików badanych związków z czasami i powierzchnią pików ich wzorców.

Badanie aktywności przeciwrodnikowej fenolokwasów występujących w słodzie

Badanie aktywności przeciwrodnikowej kwasów fenolowych przeprowadzano w oparciu o metodykę opracowaną przez Sanchez-Moreno i wsp. [13], z modyfikacją polegającą na ustaleniu częstotliwości pomiarów i zakresu stężeń fenolokwasów w badanym układzie oraz użyciu etanolowego roztworu DPPH'. Oceniano zdolność poszczególnych fenolokwasów do wygaszania rodnika DPPH'. Etanolowy roztwór DPPH' wykazuje silną absorbancję przy λ=515 nm. Oznaczenie polega na pomiarze spadku absorbancji, który zachodzi podczas inkubacji etanolowego roztworu DPPH' z fenolokwasem. Pomiarów dokonywano przy użyciu spektrofotometru Genesys 2 firmy Milton Roy.

Stężenie DPPH' w układzie reakcyjnym obliczano na podstawie sporządzonej krzywej wzorcowej. Zawartość niewygaszonego (pozostałego w układzie) rodnika DPPH' obliczano na podstawie początkowej ilości rodnika DPPH' w układzie reakcyjnym oraz jego stężenia po czasie t.

Wyznaczano trzy parametry:

- EC₅₀ – definiowany jako stężenie przeciwutleniacza potrzebne do obniżenia początkowej zawartości DPPH' o połowę;
- T_{EC50} – określający czas potrzebny do osiągnięcia stałego stężenia DPPH' przy stężeniu przeciwutleniacza odpowiadającym EC₅₀;
- AE – będący miarą aktywności przeciwrodnikowej. Parametr ten wyznaczano z równania:

$$AE = 1 / EC_{50} \cdot T_{EC 50}$$

Wyniki i dyskusja

Ogólną zawartość związków fenolowych w próbkach słodów przedstawiono w tab. 1. Wyraźne jest zróżnicowanie badanych próbek słodów pod względem zawartości związków fenolowych oznaczonych przed i po hydrolizie, a także ich sumarycznej ilości. Słód z jęczmienia odmiany Rudzik zawierał o ponad 25% więcej związków fenolowych niż słód otrzymany z jęczmienia Brenda. Prezentowane wyniki stanowią średnią z trzech równoległych oznaczeń.

Tabela 1

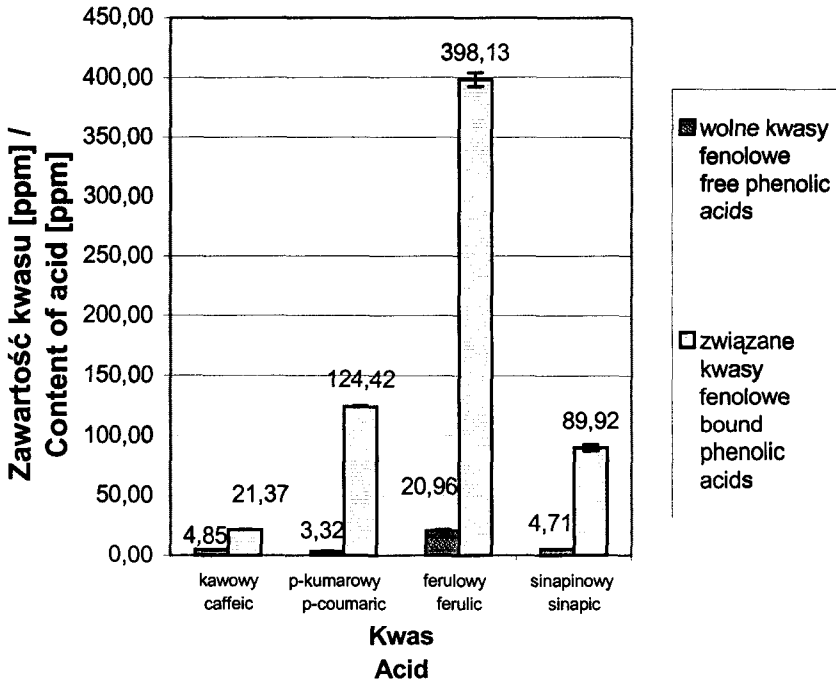
Zawartość związków fenolowych ogółem i zawartość fenolokwasów w próbach słodu.
Total phenolic compounds and phenolic acids content in barley.

Odmiana jęczmienia Barley's variety	Zawartość związków fenolowych ogółem [ppm] Total phenolic compounds content [ppm]			Zawartość kwasów fenolowych oznaczonych techniką HPLC [ppm] Phenolic acids content measured by HPLC [ppm]		
	przed hydrolizą before hydrolysis	po hydrolizie hydrolyzed	ogółem total	przed hydrolizą before hydrolysis	po hydrolizie hydrolyzed	ogółem total
Brenda	1220	1850	3070	33,85	633,84	667,69
Rudzik	1430	2460	3890	40,05	543,78	583,83

Badane próby zawierały od 583,8 ppm s.m. (Rudzik) do 667,7 ppm s.m. (Brenda) kwasów fenolowych, przy czym ponad 90% fenolokwasów występowało w formie związanej ze śrutą i nie uległo bezpośredniej ekstrakcji przy użyciu metanolu. Udział kwasów fenolowych w ogólnej ilości związków fenolowych w słodzie z jęczmienia odmiany Brenda był większy niż w przypadku słodu z odmiany Rudzik i stanowił odpowiednio 22% i 15% (tab. 1).

Badane próbki słodów charakteryzowały się zbliżoną zawartością fenolokwasów w porównaniu z odmianami wykorzystywanymi w browarnictwie we Francji. Maillard i Berset [6] stwierdziły od 300 do 700 ppm (s.m.) fenolokwasów w próbach różnych słodów.

Profil fenolokwasów słodu Brenda oraz Rudzik przedstawiono na rys. 1. i 2. W obu próbach słodów zidentyfikowano i oznaczono ilościowo następujące fenolokwasy: kawowy, p-kumarowy, ferulowy i sinapinowy. Przedstawione wartości stanowią średnią z trzech oznaczeń.



Rys. 1. Kwasy fenolowe słodu Brenda.

Fig. 1. Phenolic acids profile of malt from barley variety Brenda.

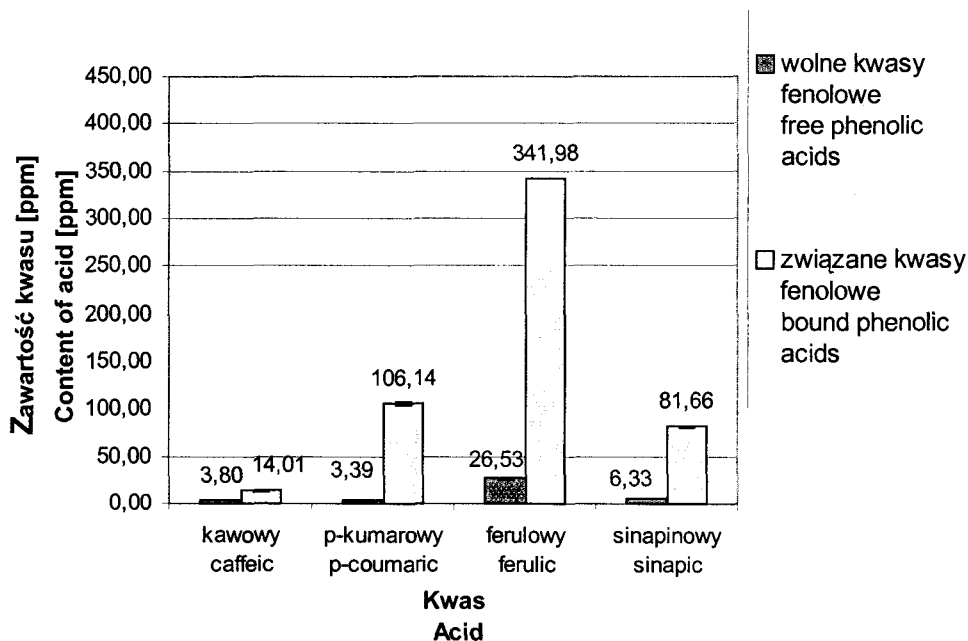
Głównym wolnym fenolokwasem występującym w słodzie z odmiany Brenda był kwas ferulowy. Stanowił on prawie 62% całkowitej zawartości zidentyfikowanych wolnych fenolokwasów. Pozostałe kwasy fenolowe występowały w mniejszej ilości: kwas kawowy – ponad 14%, sinapinowy – 13,9%, p-kumarowy – 10% ogólnej ilości wolnych kwasów fenolowych.

Znacznie większe ilości kwasów fenolowych występowały w słodach w postaci związanej z frakcją błon komórkowych. Kwas ferulowy stanowił większość związanych fenolokwasów słodu z odmiany jęczmienia Brenda (około 63%). Związany kwas p-kumarowy występował w ilości około 20%, a sinapinowy stanowił ponad 14% sumy związanych fenolokwasów. Najmniej było kwasu kawowego.

W przypadku słodu z jęczmienia Rudzik, również kwas ferulowy stanowił większość wolnych fenolokwasów (66% ogólnej ilości zidentyfikowanych wolnych kwasów fenolowych). Prawie 16% stanowił kwas sinapinowy. Kwasy: kawowy i p-kumarowy występowały w mniejszych ilościach.

Blisko 2/3 związanych kwasów fenolowych słodu Rudzik stanowił kwas ferulowy. 20% ogólnej ilości nierozpuszczalnych fenolokwasów stanowił kwas p-kumarowy, a 15% – kwas sinapinowy. Związany kwas kawowy występował w niewielkiej ilości.

Badania przeprowadzone przez Ahluvalia i Fry [1] również wykazały, że dominującym fenolokwasem słodu jest kwas ferulowy.

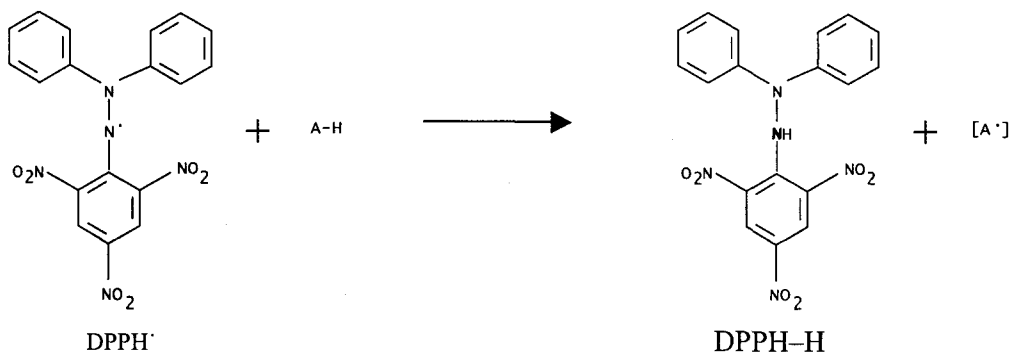


Rys. 2. Kwasy fenolowe słodu Rudzik.

Fig. 2. Phenolic acids profile of malt from barley variety Rudzik.

Po porównaniu zawartości kwasów fenolowych w badanych próbkach słodu stwierdzono, że sól z odmiany jęczmienia Rudzik zawierał większą ilość wolnych fenolokwasów niż sól z odmiany Brenda. Natomiast w przypadku związanych kwasów fenolowych, sól Brenda charakteryzował się większą ich zawartością. Zróżnicowanie słodów otrzymanych z różnych odmian jęczmienia może mieć istotny wpływ na profil związków fenolowych wyprodukowanego piwa, co wiąże się również z jakością sensoryczną i trwałością gotowego napoju. Stwierdzono znaczne różnice w ilościowo-jakościowym składzie fenolokwasów w różnych polskich piwach [12].

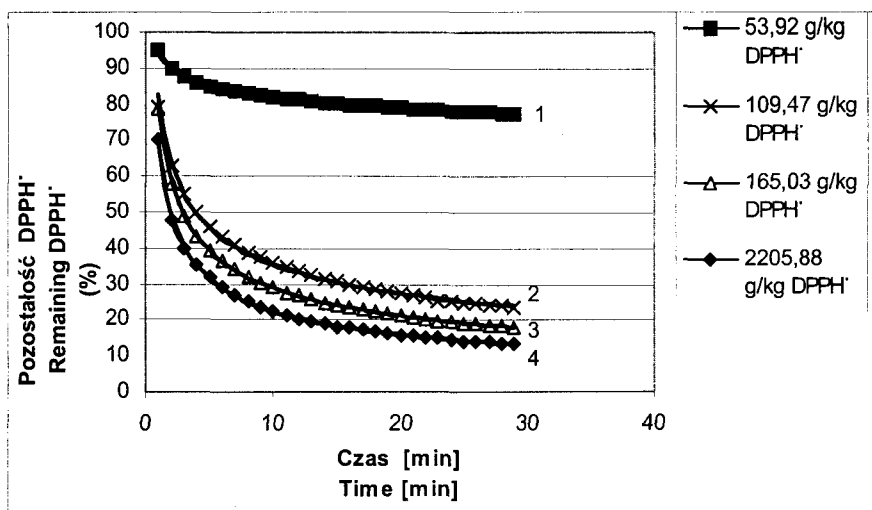
Jednym z mechanizmów przeciwutleniającego działania związków fenolowych jest zdolność do wygaszania wolnych rodników. Przeciwnodnikowe właściwości fenolokwasów zidentyfikowanych w badanych próbkach słodu oceniono w teście z DPPH' (2,2-difenylo-1-pikrylhydrazyl), w którym bada się spadek absorbancji etanolewego roztworu DPPH', mierzony przy $\lambda = 515$ nm, zachodzący w wyniku wygaszania rodnika DPPH' przez dany fenolokwas. Reakcja wolnorodnikowa może zachodzić w poniżej przedstawiony sposób:



gdzie:

DPPH-H – zredukowana forma rodnika DPPH•

A-H – przeciwutleniacz fenolowy.



$$1 - y = 93,597 x^{-0,0565}; R^2 = 0,9949$$

$$2 - y = 82,330 x^{-0,3668}; R^2 = 0,9981$$

$$3 - y = 79,741 x^{-0,4415}; R^2 = 0,9997$$

$$4 - y = 69,452 x^{-0,4912}; R^2 = 0,9993,$$

gdzie: x – czas/time, y – pozostałość niewygaszonego rodnika DPPH• w układzie/remaining DPPH•

Rys. 3. Wygaszanie rodnika DPPH• przez kwas ferulowy.

Fig. 3. Kinetic behaviour of ferulic acid during incubation with DPPH•.

Reakcję wygaszania rodnika DPPH• przez badane fenolokwasy można opisać za pomocą równania potęgowego. Przykładowe krzywe ilustrujące wygaszanie DPPH• podczas inkubacji z kwasem ferulowym przedstawiono na rys. 3.

W miarę wzrostu stężenia fenolokwasu zwiększało się nachylenie krzywej i zmniejszała ilość niewygaszonego DPPH•. W przypadku stosowania takich samych

stężeń różnych związków, wartość nachylenia umożliwiłaby porównanie ich właściwości przeciwrodnikowych.

Wartości parametrów EC_{50} i $T_{EC_{50}}$ przedstawiono w tab. 2. Spośród fenolokwasów słodu, kwas ferulowy charakteryzował się najmniejszą wartością EC_{50} , co oznacza, iż do wygaszenia 50% rodników DPPH[•] potrzebne jest mniejsze jego stężenie niż w przypadku innych kwasów fenolowych. Z kolei biorąc pod uwagę aktywność fenolokwasów o stężeniu, przy którym następuje wygaszenie połowy rodników DPPH[•] (EC_{50}), kwas sinapinowy działał najszybciej (najmniejsza wartość $T_{EC_{50}}$).

Parametr AE pozwala na obiektywne porównanie aktywności przeciwutleniającej badanych związków, gdyż uwzględnia zarówno stężenie przeciwutleniacza niezbędne do obniżenia początkowej ilości DPPH[•] o połowę, jak i czas, w którym to nastąpi. Pozwala więc porównywać związki o podobnych parametrach EC_{50} , ale charakteryzujących się różnymi czasami $T_{EC_{50}}$ (lub odwrotnie – zbliżone $T_{EC_{50}}$, zróżnicowane EC_{50}).

Sanchez–Moreno i wsp.[13] sklasyfikowali przeciwutleniacze w czterech grupach, w zależności od wartości aktywności przeciwrodnikowej ($AE \leq 1 \cdot 10^{-3}$ – aktywność niska; $AE > 1 \cdot 10^{-3}$ i $\leq 5 \cdot 10^{-3}$ – aktywność średnia; $AE > 5 \cdot 10^{-3}$ i $\leq 10 \cdot 10^{-3}$ – aktywność wysoka; $AE > 10 \cdot 10^{-3}$ – aktywność bardzo wysoka). Badane kwasy fenolowe słodu należą do przeciwutleniaczy o średniej aktywności przeciwrodnikowej (tab. 2).

Tabela 2

Aktywność przeciwrodnikowa fenolokwasów.
Antiradical efficiency of phenolic acids.

Kwas fenolowy Phenolic acid	Zakres stężeń Ranges of concentrations (g/kg DPPH [•])	EC_{50} ^a (g/kg DPPH [•])	$T_{EC_{50}}$ ^b (min)	AE ^c ($\times 10^{-3}$)	Klasa aktywności Classification
Kawowy Caffeic	147 – 294	112	5,2	1,72	średnia medium
Ferulowy Ferulic	109 - 2206	87	6,4	1,80	średnia medium
Sinapinowy Sinapic	92 - 138	106	3,7	2,56	średnia medium
Syringinowy Syringic	183 - 1838	192	14	0,37	niska low

a – stężenie przeciwutleniacza potrzebne do obniżenia początkowej zawartości DPPH[•] o 50%;

a – amount of antioxidant necessary to decrease the initial DPPH[•] concentration by 50%.

b – czas potrzebny do osiągnięcia stałego stężenia DPPH[•] przy stężeniu przeciwutleniacza odpowiadającym EC_{50} ;

b – time needed to reach a steady state at the concentration corresponding to EC_{50} .

c – aktywność przeciwrodnikowa = $1/EC_{50} \cdot TEC_{50}$;

c – antiradical efficiency = $1/EC_{50} \cdot TEC_{50}$

Pewne różnice pomiędzy wartościami wyznaczonych parametrów, a podanymi w pracy Sanchez-Moreno i wsp.[13] mogą wynikać z zastosowania innego rozpuszczalnika, a także odmiennego sposobu określania końca spadku absorbancji. Badania przeprowadzone przez Sanchez-Moreno i wsp. [13] oraz Psomiadou i Tsimidou [11] wykazały, że kwasy: kawowy i ferulowy charakteryzują się wyższą aktywnością przeciwrodnikową niż np. BHA, DL- α -tokoferol, kwercetyna, resweratrol. Jednakże w porównaniu z kwasem askorbinowym, którego wartość AE wynosi $11,44 \cdot 10^{-3}$, są mniej aktywne.

Kwas p-kumarowy nie wykazywał właściwości przeciwrodnikowych w warunkach przeprowadzonego testu.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono zróżnicowanie próbek słodu pod względem zawartości związków fenolowych. W badanych ekstraktach słodowych zidentyfikowano i oznaczono ilościowo następujące fenolokwasy: ferulowy, kawowy, sinapinowy i p-kumarowy. Ponad 90% fenolokwasów występowało w formie związanej z frakcją błon komórkowych. W największych ilościach występował kwas ferulowy, natomiast największą aktywność przeciwrodnikową w teście z DPPH' wykazał kwas sinapinowy. Przeprowadzone badania wykazały duży udział związanych fenolokwasów wśród związków fenolowych słodu ogółem.

Literatura

- [1] Ahluwalia B., Fry S.C.: Barley endosperm cell walls contain a feruloylated arabinoxylan and a non-feruloylated β -glucan, *J. Cereal Sci.*, **4**, 1986, 287.
- [2] Debourg A.: Polepszanie organoleptycznej i fizykochemicznej stabilności piwa. Cz. II. Stabilność fizykochemiczna, *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, **10**, 1998, 18.
- [3] Doderer A., Kokkenlink I., Van der Veen S., Valk B.E., Schram A.W., Douma A.C.: Purification and characterization of two lipoxygenase isoenzymes from germinating barley, *Biochim. Biophys. Acta*, **1120**, 1992, 97.
- [4] Ho Ch.-T., Lee Ch.Y. (eds): Phenolic compounds in food and their effects on health – analysis, occurrence and chemistry, American Chemical Society, Washington 1992.
- [5] Madsen H.L., Andersen C.M., Jorgensen L.V., Skibsted L.H.: Radical scavenging by dietary flavonoids. A kinetic study of antioxidant efficiencies, *Eur. Food Res. Technol.*, **211**, 2000, 240.
- [6] Maillard M.-N., Berset C.: Evolution of antioxidant activity during kilning: role of insoluble bound phenolic acids of barley and malt, *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1995, 1789.
- [7] Montanari L., Perretti G., Natella F., Guidi A., Fantozzi P.: Organic and phenolic acids in beer, *Lebens. – Wiss. u. – Technol.*, **32**, 1999, 535.
- [8] Noel S., Liegeois C., Lermusieau G., Bodart E., Badot C., Collin S.: Release of deuterated nonenal during beer aging from labeled precursors synthesizes in the boiling kettle, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1999, 4323.
- [9] Oszmiański J.: Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności, *Przem. Spoż.*, **3**, 1995, 94.

- [10] Pekkarinen S.S., Stockmann H., Schwarz K., Heinonen I.M., Hopia A.I.: Antioxidant activity and partitioning of phenolic acids in bulk and emulsified methyl linoleate, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1999, 3036.
- [11] Psomiadou E., Tsimidou M.: On the role of squalene in olive oil stability, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1999, 4025.
- [12] Samotyja U., Małecka M., Klimczak I.: Skład frakcji wolnych fenolokwasów w piwie, *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, artykuł w druku.
- [13] Sanchez-Moreno C., Larrauri J. A., Saura – Calixto F.: A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols, *J. Sci. Food Agric.*, **76**, 1998, 270.
- [14] Sieliwanowicz B.: Przeciwutleniające właściwości fenoli piwa i ich potencjalne konsekwencje żywieniowe, *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, **4**, 1998, 9.
- [15] Singleton V.L., Rosi J.A.j.r.: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic – phosphotungstic acid reagents, *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, 1965, 144.
- [16] Schwarz K., Bertelsen G., Nissen L.R., Gardner P.T., Heinonen M.I., Hopia A., Huynh – Ba T., Lambelet P., McPhail D., Skibsted L.H., Tijburg L.: Investigation of plant extracts for the protection of processed foods against lipid oxidation. Comparison of antioxidant assays based on radical scavenging, lipid oxidation and analysis of the principal antioxidant compounds, *Eur. Food Res. Technol.*, **212**, 2001, 319.
- [17] Walters M.T., Heasman A.P., Hughes P.S.: Comparison of (+) – catechin and ferulic acid as natural antioxidants and their impact on beer stability. Part 1: Forced – aging, *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **55**, 1997, 83.

COMPOSITION AND ANTIRADICAL ACTIVITY OF PHENOLIC ACIDS OF MALT

Summary

Phenolic acids are interesting constituents of foodstuff of plant origin due to their antioxidant activity. Total phenolic compounds were determined and four phenolic acids (ferulic, caffeic, sinapic and p – coumaric) were identified and quantified in malt from two barley varieties. Ferulic acid has been identified as the most important quantitatively. Insoluble bound phenolic acids covered over 90% of total phenolic acids content. The antiradical efficiency of phenolic acids of malt was investigated using method based on the reaction with DPPH[•]. Sinapic acid appeared as the most effective radical scavenger. ☒

BOŻENA BORYCKA, JERZY BORYCKI

WIĄZANIE KADMU W OBECNOŚCI MAGNEZU PRZEZ WYBRANE PREPARATY WYTŁOKOWE

Streszczenie

Celem badań było określenie zdolności sorpcji kadmu w obecności magnezu przez preparaty z wytlóków czarnych porzeczek i ich kompozycji z wytlókami jabłkowymi oraz wpływu poszczególnych frakcji włókna pokarmowego na jego zdolności sorpcyjne. Oba preparaty wytlókowe w około 35% wiązały kadm, niezależnie od warunków prowadzonego eksperymentu, natomiast preparat mieszany był lepszym desorbentem magnezu.

Wprowadzenie

Błonnik pokarmowy (BP), jako nieodżywczy składnik produktów żywnościowych pochodzenia roślinnego, posiada zdolność wiązania wielu substancji szkodliwych dla organizmu, w tym także metali ciężkich. W ostatnim czasie stał się on poszukiwanym składnikiem w dietetyce, ponieważ może wpływać na poprawę jakości żywienia i żywności. Naturalnym źródłem włókna pokarmowego (WP) są warzywa, owoce, zboża oraz inne surowce roślinne. WP to złożona kompozycja wielu substancji o różnej budowie i właściwościach fizykochemicznych.

Bardzo ważną cechą włókna pokarmowego jest jego zdolność wiązania metali toksycznych. Zdolność do wiązania pierwiastków zależy od budowy chemicznej i procentowego udziału poszczególnych frakcji błonnika pokarmowego [14]. Właściwości sorpcyjne błonnika są funkcją wielu czynników: rodzaju błonnika, stopnia uziarnienia, warunków prowadzonego procesu (pH i temp.), rodzaju adsorbowanego jonu itp.

Celem badań było określenie zdolności sorpcji kadmu w obecności magnezu przez preparaty z wytlóków czarnych porzeczek i ich kompozycji z wytlókami jabł-

kowymi oraz wpływu poszczególnych frakcji włókna pokarmowego na jego zdolności sorpcyjne.

Material doświadczalny i metody badań

W badaniach zastosowano dwa rodzaje preparatów błonnikowych:

- 1) preparat wytlókowy z czarnych porzeczek, wydzielony według własnej metody z próby przemysłowej wytlóków porzeczkowych [4];
- 2) równowagową kompozycję preparatu wytlókowego z czarnych porzeczek oraz preparatu wytlókowego z jabłek [4].

Do sporządzenia adsorbatów stosowano roztwory standardowe firmy Merck. Przy ich użyciu przygotowano roztwory robocze o stężeniach: Mg – 1000 mg/dm³; Cd – 10 mg/dm³.

Z powyższych roztworów przygotowano adsorbaty stosowane w badaniach sorpcji zawierające: Cd – 0,1 mg/dm³, Mg – 165 mg/dm³.

Zastosowanymi ośrodkami dyspersyjnymi były roztwory buforowe firmy POCH Gliwice: o pH = 2,0 ± 0,05 (NH₂CH₂COOH – NaCl - HCl), w przybliżeniu odpowiadające środowisku soków żołądkowych oraz o pH = 6,0 ± 0,05 (Na₂HPO₄ - C₆H₈O₇ x H₂O), symulujące środowisko podczas wstępnych etapów produkcji artykułów mlecznych. Wartość pH środowiska ustalono w oparciu o dane literaturowe (pH = 1,0÷2,5 w żołądku, pH mleka ~ 6,6 oraz pH ~ 4,5 w przypadku jogurtów po ukwaszeniu) [3]. Stężenie Cd pochodzące z roztworów buforowych, ze względu na oznaczone w nich śladowe ilości (zawartość Cd w buforach poniżej poziomu wykrywalności) pominięto. Podobnie nie uwzględniono stężenia Mg z buforów w adsorbaty, z powodu niskiej jego wartości. Stężenie magnezu w adsorbaty dobrano w oparciu o tabele składu chemicznego produktów spożywczych [11], a kadmu przy wykorzystaniu wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach, zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [17], tak aby roztwory te symulowały skażone produkty mleczne.

Model doświadczenia

Próby preparatów wytlókowych nasączano, stosując 10 ml buforowanego adsorbatu na 1 g preparatu. Proces nasączania próbek preparatów prowadzono w ciągu 1 godz., w temperaturze 20 i 37°C przy pH = 2,0 oraz 20 i 45°C przy pH = 6,0. Po tym czasie próbkę odwirowywano w celu oddzielenia warstwy wodnej. Sorbent przemycano wodą redestylowaną, powtarzając trzykrotnie procedurę wytrząsania i odwirowywania próbki, po czym suszono go w 55°C do stałej masy. Każde doświad-

czenie powtarzano sześć- lub ośmiokrotnie, w zależności od powtarzalności wyników oznaczeń.

W badanych preparatach oznaczano frakcje włókna pokarmowego (celuloza, hemiceluloza, lignina) detergentowymi metodami van Soesta, AOAC oraz McQueena i Nicholsona [2].

Całkowite włókno pokarmowe (TDF) oznaczano enzymatyczno-grawimetryczną zmodyfikowaną metodą AOAC [15]. Metoda ta jest stosowana jako odwoławcza w wielu krajach, a polega na enzymatycznym usunięciu z odfuszczonej próbki przyswajalnych białek i węglowodanów (trawienie termamylem, a następnie proteazą i amyloglukozydazą) [2].

Frakcje błonnika pokarmowego w badanych preparatach oznaczano w następujący sposób: kwaśne detergentowe włókno (ADF) metodą van Soesta, frakcję ligninową kwaśnego włókna (ADL) zgodnie z metodyką AOAC, neutralne detergentowe włókno (NDF) (celuloza, hemiceluloza, lignina) modyfikacją McQuena [2]. Metoda van Soesta opiera się na selektywnym wyodrębnianiu, w określonych warunkach, różnych frakcji poprzez oddzielenie ich od innych składników, przy wykorzystaniu związków powierzchniowo czynnych [2].

Ponieważ metoda frakcjonowania van Soesta uniemożliwia oznaczenie pektyn, substancje te oznaczyć można metodą spektrofotometryczną. Frakcje pektynowe ogółem wydzielano na gorąco za pomocą 0,5 M HCl zgodnie z procedurą Kinga, frakcję rozpuszczalną w wodzie izolowano natomiast metodą ekstrakcji Kawabaty. Do określenia zawartości kwasów uronowych w ekstraktach wykorzystywano spektrofotometryczną metodę boranową Bittera. Wybrana do oznaczeń substancji pektynowych metoda Bittera jest często stosowana ze względu na krótki czas ekstrakcji pektyn, w porównaniu z innymi metodami i silniejsze zabarwienie roztworu (np. metody Dische lub Mc Cready) [7].

Badania wykonano w Katedrze Technologii Żywności Człowieka Akademii Rolniczej w Poznaniu.

W celu określenia predyspozycji preparatów błonnikowych do wymiany jonowej niezbędne też było zbadanie wybranych cech fizykochemicznych. Oznaczano zatem zdolność wymiany kationów (CEC), stosowaną w badaniach włókna metodą McConnella [13]. Metoda polega na miareczkowaniu nadmiarem 0,1 M NaOH, w obecności fenoloftaleiny, przeprowadzonego w formę protonową włókna pokarmowego poprzez namoczenie w 0,1 M HCl i odmycie chlorków. Badania przeprowadzono w Katedrze Chemii Akademii Rolniczej w Poznaniu.

Badania obejmowały ponadto określenie charakterystyki mineralnej prób błonnikowych oraz oznaczenie poziomu sorpcji kadmu oraz sorpcji i desorpcji magnezu.

Badania zdolności jonowymiennych preparatów wytłokowych obejmowały mineralizację próbek na sucho [8] oraz atomową spektrofotometrię absorpcyjną ASA.

Zawartość makroelementów oznaczano metodą płomieniową, natomiast do oznaczania zawartości kadmu wykorzystano metodę bezpłomieniową [8].

Badania te wykonano przy wykorzystaniu atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej ASA w Pracowni Analizy Śladów UJ w Krakowie.

Wielkość sorpcji wyliczano z procentowego stosunku zawartości pierwiastka związanego z kompozycją błonnikową do ogólnej ilości tego pierwiastka wprowadzonego do układu.

Poziom desorpcji wyliczono z procentowego stosunku wielkości ubytku pierwiastka zawartego w kompozycji do wyjściowego stężenia metalu w próbce.

Wyniki i dyskusja

Ocena jakościowa preparatów wyłokowych

Zjawisko wiązania metali jest skorelowane z obecnością frakcji BP, zawierających aktywne grupy funkcyjne. Ilościowy i jakościowy skład frakcyjny włókna pokarmowego ma podstawowe znaczenie w ocenie jakości błonnika [6, 14].

Analizując składy frakcyjne WP preparatów wyłokowych z czarnych porzeczek (P) i kompozycji porzeczkowo-jabłkowej (K) – przedstawione w tab. 1., można dostrzec zwiększoną zawartość frakcji celulozowych i hemicelulozowych w preparatach porzeczkowych (odpowiednio – 22,48% i 17,64%) w porównaniu z preparatami mieszanymi (odpowiednio – 20,69 i 16,04%). Wyniki oznaczeń zestawione w tab. 1. wskazują też na znacząco wyższy poziom frakcji pektynowych w preparatach mieszanych (10,2%), w porównaniu z zawartością pektyn w preparatach porzeczkowych (5,32%). Związane jest to ze znaną z doniesień literaturowych wyższą zawartością pektyn w preparacie jabłkowym [1].

Wyniki badań zawartości metali w preparatach wyłokowych (tab. 2) wskazują, że w większości przypadków preparaty te spełniały dopuszczalne normy zawartości metali ciężkich zamieszczone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [17]. Wyniki te pozwalają również stwierdzić, że preparat wyłokowy z czarnych porzeczek charakteryzował się wyższą zawartością Cd, Zn, Fe, Cu i Mg, a niższą Pb w porównaniu z odpowiednią zawartością tych metali w preparacie mieszanym.

Rezultaty badań zdolności wymiany kationów CEC wskazują, że była ona stosunkowo niska w przypadku preparatów wyłokowych – CEC P – 0,26 mEq/1g ; CEC K – 0,30 mEq/1g, w porównaniu z CEC jabłek – 1,9 mEq/1g, czy też CEC pomarańczy – 2,4 mEq/1g) [13]. Pamiętać należy, że zdolność wymienna kwaśnych frakcji włókna pokarmowego związana jest głównie z obecnością w nich grup karboksylowych pektyn i hemiceluloz oraz grup fenolowych ligniny [14], a suma tych grup w obu preparatach może być zbliżona. Przypomnieć trzeba, że McConnell i wsp. [13] wyka-

zali, że znaczna ilość rodzajów WP zachowuje się jak monofunkcyjna żywica słabo wymieniająca kation.

Tabela 1

Skład frakcyjny włókna pokarmowego w preparatach wytłokowych [%].

Fractal composition of dietary fibre in pomace preparations.

Oznaczany parametr / Parameter		Preparat porzeczkowy / Currant preparation	Preparat mieszany / Mixed preparation
		P (x± SD)	K (x± SD)
WP Aspa / DF Asp's	Nierozpuszczalne / Insoluble	76,48 ± 0,15	66,84 ± 0,23
	Rozpuszczalne / Soluble	8,14 ± 0,16	6,27 ± 0,84
WP van Soesta / DF van Soest's	NDF	56,95 ± 0,84	54,27 ± 1,04
	ADF	39,31 ± 0,11	38,23 ± 0,12
Fracje / Fractions	Hemiceluloza / Hemicellulose	17,64	16,04
	Lignina / Lignin	16,83 ± 0,32	17,54 ± 1,20
	Celuloza / Cellulose	22,48 ± 0,98	20,69 ± 1,06
Pektyna / Pectin		5,32 ± 0,31	10,20 ± 0,42
Skrobia / Starch		3,68 ± 0,11	4,49 ± 0,12
Sucha masa / Dry Matter		95,07	91,61

Źródło: badania własne

x – średnia z 3 pomiarów / mean of 3 measurements; SD – odchylenie standardowe / Standard Deviation

NDF – neutralne włókno pokarmowe / Neutral Dietary Fibre

ADF – kwaśne włókno pokarmowe / Acidic Dietary Fibre

WP – włókno pokarmowe / DF – Dietary Fibre

Tabela 2

Zawartość wybranych metali w preparatach błonnikowych z owoców.

Content of selected metals in fruit fibre preparations.

Preparat / Preparations	Zawartość metalu / Metal content (x± SD) [µg/g]				
	Cd	Pb	Zn	Cu	Mg
P	0,08 ± 0,01	0,46 ± 0,04	49,0 ± 0,10	11,3 ± 0,10	1800 ± 10
K	0,04 ± 0,00	0,55 ± 0,01	25,0 ± 0,25	8,8 ± 0,15	1200 ± 15
Norma [17] / Standard	0,10	1,00	50,0	20,0	–

Źródło: badania własne

x – średnia z trzech pomiarów / SD - odchylenie standardowe

x – Mean of 3 measurements / SD- Standard Deviation

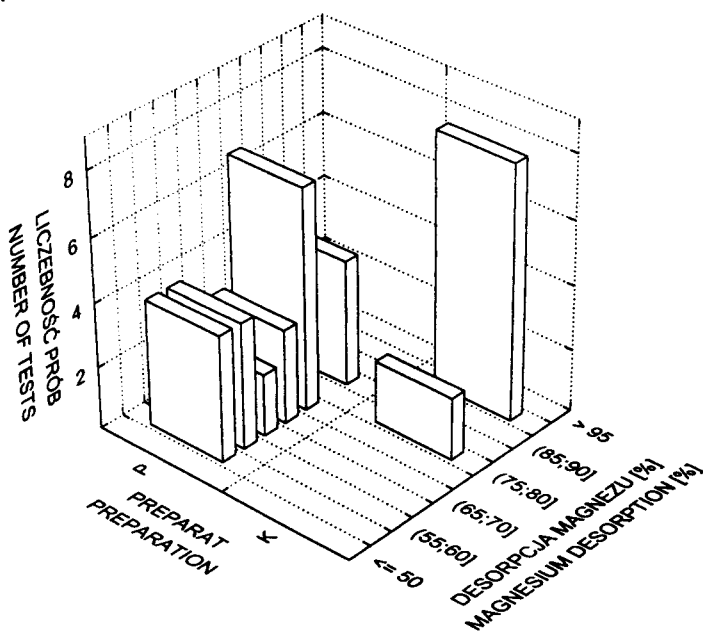
P – preparat porzeczkowy / currant preparation

K – preparat porzeczkowo-jabłkowy / currant-apple preparation

Zdolności wiązania magnezu i kadmu przez preparaty wytłokowe

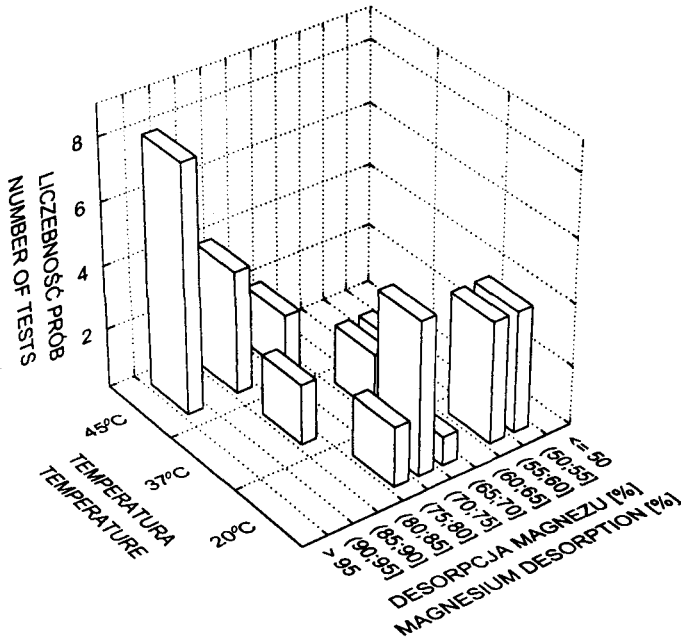
Wiązanie zarówno niezbędnych jak i niepożądanych dla organizmu pierwiastków decyduje o ich przyswajalności i działaniu w organizmie. Podczas procesów technologicznych oraz w trakcie przemian zachodzących w przewodzie pokarmowym człowieka obserwowano oprócz zjawiska sorpcji także zjawisko odwrotne, czyli proces desorpcji [10, 18].

Zestawione w tab. 3. wyniki badań wskazują, że preparaty wytłokowe, niezależnie od warunków prowadzonego procesu, w środowisku słabo lub mocno kwaśnym desorbowały magnez z adsorbatów zawierających jony Mg i Cd, przy czym kompozycje porzeczkowo-jabłkowe desorbowały go więcej (78–92%) niż preparaty porzeczkowe (55–80%). Analizując wpływ odczynu środowiska na poziom desorpcji magnezu z wytłokowych preparatów przemysłowych (rys. 1), potraktowanych jako jednorodna populacja, można stwierdzić, że w warunkach słabo kwaśnych ($\text{pH} = 6$) desorpcja magnezu była dużo wyższa (71–92,8%) aniżeli w środowisku kwaśnym ($\text{pH} = 2$), gdzie wynosiła 55,5–82,4%. Z rys. 2. przedstawiającego zależność desorpcji magnezu z prób wytłokowych od temperatury procesu wynika, że najwyższy poziom desorpcji Mg miał miejsce w temp. 45°C (92,8%). Być może, w tym przypadku silne jest powiązanie uwalniania się magnezu z WP z procesem wiązania kadmu poprzez wymianę jonową szczególnie wysoki poziom sorpcji kadmu – 63% zaobserwowano właśnie w temp. 45°C .



Rys. 1. Wpływ rodzaju preparatu wytłokowego na poziom desorpcji magnezu.

Fig. 1. The effect of pomace preparation on the level of magnesium desorption.



Rys. 2. Wpływ temperatury na poziom desorpcji magnezu.

Fig. 2. The effect of temperature on the level of magnesium desorption.

Tabela 3

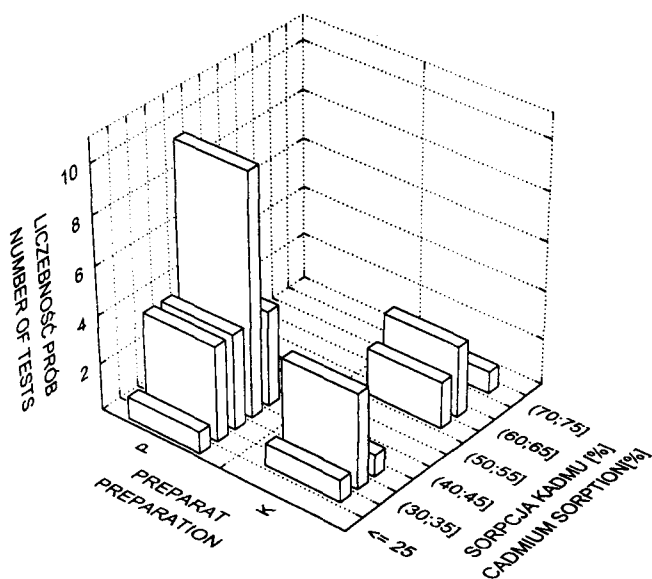
Wiązanie magnezu i kadmu przez preparaty błonnikowe z wytlóków owocowych.
Binding of magnesium and cadmium by fruit pomace fibre preparations.

Preparat / Preparation	Liczba prób / Number of samples		Warunki doświadczalne / Experimental condi- tions		Zawartość magnezu w adsorbacie - 165 µg/g Magnesium content in adsorbate - 165 µg/g	Zawartość kadmu w adsorbacie - 0,1 µg/g Cadmium content in adsorbate - 0.1 µg/g
	Cd	Mg	pH	Temp.[°C]	Desorpcja (D) [%] Desorption (D) [%]	Sorpcja (S) [%] Sorption (S) [%]
P	6	6	6,0	20	71,03	40,03
	6	6	6,0	45	79,27	39,67
	8	8	2,0	20	55,45	29,22
	4	4	2,0	37	65,27	36,78
K	2	2	2,0	20	78,15	34,50
	4	2	2,0	37	82,40	30,95
	6	8	6,0	45	92,78	62,97

P – preparat porzeczkowy / currant preparation,

K – preparat porzeczkowo-jabłkowy / currant-apple preparation

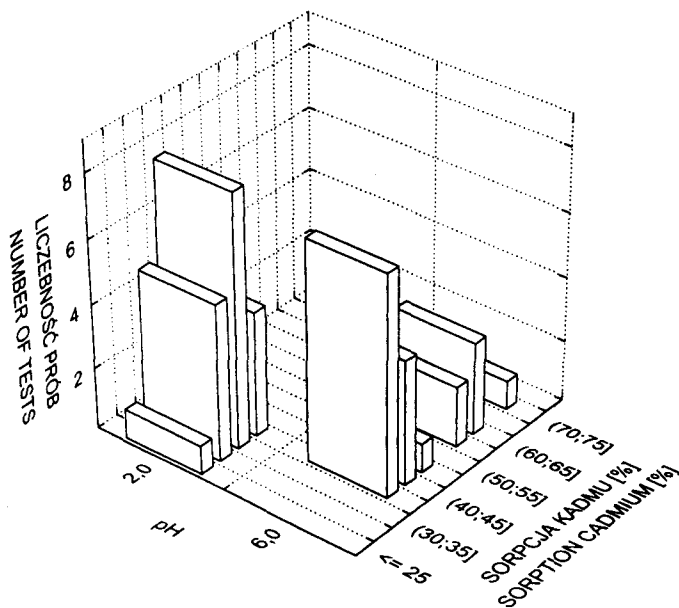
Wyniki badań przedstawiające wpływ rodzaju preparatu wyłokowego na poziom związania kadmu (tab. 3. i rys. 3) wskazują, że preparat mieszany skuteczniej wiązał kadm (K: 30,9–62,9%) niż preparat porzeczkowy (P: 29,2–40%). Należy przy tym zwrócić uwagę, że preparat porzeczkowo-jabłkowy bogatszy jest w skrobię, frakcję rozpuszczalną WP i pektyny, w porównaniu z preparatem porzeczkowym [4]. Przypomnieć też trzeba, że Frölich i Asp [9] wiązali rozpuszczalne frakcje WP z sorpcją składników mineralnych, a Malovikova i Kohn donosili [12] o dodatnim wpływie pektyn na zdolność wiązania kadmu. Być może zatem skrobia wiąże jony kadmu, dołączając tym samym do wymienianej przez wielu badaczy [5, 14, 20] grupy aktywnych składników preparatów błonnikowych w relacjach z metalami.



Rys. 3. Wpływ rodzaju preparatu wyłokowego na poziom sorpcji kadmu.

Fig. 3. The effect of pomace preparations on the level of cadmium sorption.

Graficzny obraz wpływu odczynu środowiska na zdolność wiązania kadmu przez próby wyłokowe przedstawiono na rys. 4. Wszystkie preparaty wyłokowe wiązały jony kadmu w znacznie wyższym stopniu w środowisku słabo kwaśnym, w pH = 6,0 (39,7–63%), aniżeli w środowiku kwaśnym, w pH = 2,0 (29,2–36,8%). Z kolei zaobserwowano stosunkowo słabsze wiązanie tego metalu w temperaturze pokojowej. Trzeba przypomnieć, że wyniki badań desorpcji magnezu zestawione w tab. 3. wskazywały, że proces uwalniania się tego metalu z WP jest intensywniejszy w podwyższonej temperaturze, dlatego być może dzięki zwiększonej liczbie miejsc aktywnych proces sorpcji kadmu przebiega intensywniej w wyższej temperaturze.



Rys. 4. . Wpływ pH na poziom sorpcji kadmu.

Fig. 4. The effect of pH on the level of cadmium sorption.

Możliwość wystąpienia korelacji pomiędzy procesem uwalniania się magnezu z pożywienia a procesem zmniejszania się poziomu kadmu w tkankach zauważył van Barnaweld i wsp. [21]. O dodatnim wpływie diety wzbogaconej w makropierwiastki, niwelującej ujemny wpływ kadmu na organizm, donosił też Revis i wsp. [16].

Przeprowadzone badania zdolności wiązania metali przez preparaty wyłokowe z czarnych porzeczek i preparatów mieszanych z porzeczek i jabłek, w warunkach doświadczalnych z całą pewnością upoważniają do stwierdzenia, że preparaty wyłokowe wiążą kadm oraz uwalniają magnez.

Wnioski

1. Preparaty błonnikowe (z czarnych porzeczek i kompozycja wyłokowa porzeczekowo – jabłkowa) charakteryzowały się ponad 65% zawartością włókna pokarmowego. Preparat mieszany charakteryzował się wyższą zawartością pektyn i ligniny w porównaniu z preparatem porzeczkowym. Preparat porzeczkowy natomiast wyróżniał się wyższym poziomem hemicelulozy i celulozy.
2. Badane preparaty wyłokowe cechowała wysoka zawartość magnezu oraz znacząco niższa, od dopuszczalnej w rozporządzeniu Ministra Zdrowia, zawartość kadmu, ołowiu i innych metali ciężkich.

3. Analizowane preparaty wyłokowe, bez względu na warunki prowadzonego eksperymentu, wiązały kadm (ok. 35%) i uwalniały magnez, przy czym preparat mieszany był lepszym desorbentem magnezu.
4. Poziom desorpcji magnezu istotnie zależał od rodzaju preparatu oraz temperatury prowadzonego doświadczenia i pH środowiska. Natomiast poziom sorpcji kadmu przez preparaty wyłokowe zależał od rodzaju preparatu i warunków prowadzonego eksperymentu.
5. Preparat wyłokowy z czarnych porzeczek może mieć istotne znaczenie praktyczne dostarczając magnezu oraz selektywnie wiążąc toksyczny kadm.
6. Bogatszy w skrobię oraz frakcję rozpuszczalną WP preparat mieszany skuteczniej wiąże kadm niż preparat porzeczkowy.
7. Preparat mieszany może być również używany w żywności jako desorbent magnezu

Literatura

- [1] Anioła J., Gawęcki J., Krejpcio Z., Lis B.: Fyzykochemiczna charakterystyka nowych preparatów wysokobłonnikowych. Materiały z XXIII Sesji Naukowej KTiChŻ PAN, Poznań, 1992, s. 207.
- [2] Borycka B., Borycki J.: Wybrane aspekty metodyki określania zawartości błonnika pokarmowego, Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, LIV, 1999, 111-122.
- [3] Borycka B.: Relationships between calcium and lead on pomace dietary fibre, Pol. J. Food Nutr. Sci., 1, 2000, 23-28.
- [4] Borycka B., Górecka D.: Charakterystyka nowych wysokobłonnikowych preparatów wyłokowych, Przem. Ferm. Owoc.-Warz., 2, 2001, 30-33.
- [5] Casterline J.L. Jr., Ku Y.: Binding of zinc to apple fiber, wheat bran, and fiber components. J. Food Sci., 58 (2), 1993, 365-368.
- [6] Elkner K.: Błonnik pokarmowy a nasze zdrowie. Przem. Spoż., 4, 1994, 20-21.
- [7] Kłyszewko-Stefanowicz L.: Ćwiczenia z biochemii. PWN, Warszawa 1972.
- [8] Kułas-Krełowska M.: Badania jakości produktów spożywczych. PWE, Warszawa 1993.
- [9] Frölich W., Asp N.G.: Mineral bioavailability and cereal fiber. Am. J. Clin. Nutr., 33, 1980, 2397.
- [10] Laszlo J.A.: Effects of gastrointestinal conditions on the mineral-binding properties of dietary fibers. Adv. Exp. Med. Biol., 249, 1989, 133-145.
- [11] Łoś-Kuczera M.: Produkty spożywcze. Skład i wartość odżywcza. IŻŻ, Warszawa 1990.
- [12] Malovikova A., Kohn R.: Binding of cadmium cations to pectin. Collection Czech. Chem. Commun., 47, 1982, 702-709.
- [13] McConnell A.A., Eastwood M.A., Mitchell W.D.: Physical characteristics of vegetable foodstuffs that could influence bowel function. J. Sci. Fd. Agric., 25, 1974, 1457-1463.
- [14] Platt S.R., Clydesdale F.M.: Mineral binding characteristics of lignin, guar gum, cellulose, pectin and neutral detergent fiber under simulated duodenal pH conditions. J. Food Sci., 52(5), 1987, 1414-1419.
- [15] Prosky L., Asp N.G., Furda I., Devries J.W., Schweer T.F., Harland B.F.: Determination of total dietary fiber in products, and total diets: interlaboratory study. J. Assoc. Anal. Chem., 67(6), 1984: 1044-1052.

- [16] Revis N.W., Mayor T.C., Horton C.Y.: The effect of calcium, magnesium, on lipoprotein metabolism and arteriosclerosis in the pigeon. *J. Environ. Pathol.*, **4-2**, 3, 1980, 293.
- [17] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie wykazu substancji dodatkowych dozwolonych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczenia, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach: Dz. U. Nr 9 poz.72, 2001.
- [18] Stachowiak J.: Właściwości sorpcyjne błonnika pokarmowego i jego głównych frakcji. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu*, **256**, 1993, 57-63.
- [19] Thompson A.A., Weber C.: Influence of pH on binding of copper, zinc and iron in six fiber sources. *J. Food Sci.*, **44**, 1979, 752-754.
- [20] Torre M., Rodriquez A.R., Saura-Calixto F.: Binding of minerals by new sources of high dietary fiber content. *Spec. Publ. Soc. Chem., (Diet. Fibre. Chem. Biol. Aspects)*, **83**, 1990, 197-202.
- [21] Van Barnaveld A.A., Van den Hamer J.A.: Influence of Ca and Mg on the uptake and deposition of Pb and Cd in mice. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **79**, 1985, 1-7.

METAL SORPTION CAPACITY OF CADMIUM IN PRESENCE OF MAGNESIUM ON POMACE DIETARY FIBRE

S u m m a r y

The aim of this investigation was to determine cadmium sorption in the presence of magnesium on black currant pomace fibre preparations and their compositions with apple pomace, as well as the influence of special fractions and its sorptional capacities.

Both pomace preparations bound cadmium in about 35%, independent of the experimental conditions, whereas the mixed preparation was a better magnesium desorbent.

DOROTA GUMUL

CHARAKTERYSTYKA PĘCZNIENIA I KLEIKOWANIA SKROBI POCHODZĄCEJ Z NIEDOJRZAŁYCH ZBÓŻ

Streszczenie

Z ziarna pszenicy, żyta i jęczmienia, zebranego z pola w różnych fazach dojrzałości, wyizolowano skrobie metodą laboratoryjną. Oznaczono zawartość suchej substancji i skrobi w ziarnie zbóż, jak również wykonano charakterystykę pęcznienia uzyskanych skrobi, czyli ich zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie, w temp. 60 i 80°C oraz charakterystykę kleikowania w wiskozymetrze Rheotest 2. Stwierdzono, że zawartość skrobi w ziarnie pszenicy, żyta i jęczmienia we wczesno-woskowej fazie dojrzałości wynosiła ponad 55% suchej substancji ziarna i wzrastała w miarę dojrzewania ziarniaków, przy czym wydajność skrobi z niedojrzałych ziarniaków dorównywała uzyskowi skrobi z ziarna dojrzałego. Skrobia wyodrębniona z niedojrzałych ziarniaków charakteryzowała się mniejszą zdolnością wiązania wody i mniejszą rozpuszczalnością w temperaturze 60 i 80°C, w porównaniu ze skrobią z ziarniaków dojrzałych. Kleiki skrobi pochodzącej z niedojrzałych zbóż odznaczały się zarówno większą lepkością maksymalną oraz małą stabilnością lepkości podczas ogrzewania w temperaturze 96°C i znacznym wzrostem lepkości po ochłodzeniu do temperatury 50°C, w odniesieniu do kleików ze skrobi zbóż dojrzałych.

Wstęp

Spośród wielu fizyczno-chemicznych właściwości skrobi duże praktyczne znaczenie mają pęcznienie oraz kleikowanie ziarenek skrobi w wodzie. Ważną cechą skrobi jest więc zdolność wiązania wody i rozpuszczalność skrobi w wodzie. W miarę wzrostu temperatury wodnej suspensji skrobiowej, znaczna ilość wolnej wody zostaje przez skrobię związana, a jednocześnie obserwuje się równoległy wzrost rozpuszczalności skrobi w wodzie. Podczas, gdy skrobie z roślin bulwiastych wykazują znaczną rozpuszczalność, to skrobie zbożowe, ze względu na heksagonalne uporządkowanie cząsteczek tych pierwszych, a interhelikalne drugich, odznaczają się mniejszą rozpuszczalnością [14, 17, 24].

Inną równie cenną właściwością skrobi, oprócz jej zdolności do pęcznienia, jest tworzenie lepkich kleików. Ziarenka skrobiowe są nierozpuszczalne w zimnej wodzie, wykazują natomiast właściwości higroskopijne oraz mają zdolność chłonięcia wody już w temperaturze pokojowej. Jednak zjawisko to przebiega wolno, z zachowaniem kształtu ziarenek. Dopiero w temperaturze kleikowania, ściśle odpowiadającej rodzajowi skrobi, ziarenka tracą swą strukturę i powstaje roztwór koloidalny, czyli tzw. kleik skrobiowy [17, 21, 24, 31].

Kleikowanie skrobi jest ważnym zjawiskiem, zachodzącym podczas wielu procesów przetwarzania żywności. Takie procesy, jak: wypiek chleba, gęstnienie i żelowanie sosów oraz nadzień do ciast, zależą od właściwego przechodzenia skrobi w żel. Nic więc dziwnego, że wiele uwagi w pracach badawczych zwrócono na technologiczne znaczenie kleikowania skrobi.

Do badań procesu kleikowania używano wielu metod. Jedną z nich jest oznaczenie charakterystyki kleikowania, czyli zmian lepkości kleiku podczas wzrostu lub spadku temperatury w różnego typu wiskozymetrach. Temperatura kleikowania oraz przebieg charakterystyki kleikowania zależą zarówno od botanicznego pochodzenia skrobi, wartości pH, ilości dostępnej wody podczas kleikowania, dodatku substancji chemicznych, modyfikacji oraz związanej z tym degradacji cząsteczek skrobi [9, 17]. Wykazano ponadto, że na temperaturę kleikowania wywiera wpływ długość łańcuchów stanowiących rozgałęzienia amylopektyny oraz ich rozmieszczenie [3].

W związku z nadprodukcją ziarna zbóż na świecie wynikają potrzeby wskazania innego niż dotychczas przetwarzania i wykorzystania go w gospodarce. Jak wykazano [1, 4, 5], zboża w stadium niepełnej dojrzałości mogą być źródłem wielu związków, których zawartość w dojrzałych ziarniakach wyraźnie się zmniejsza.

Badania nad dojrzewaniem zbóż, a w szczególności ich ziarniaków, są prezentowane w wielu publikacjach. Badania te jednak odnoszą się wyłącznie do ostatniej fazy dojrzewania, a mianowicie, do dojrzałości pełnej. Natomiast analiza ziarniaków zbóż w fazie niepełnej dojrzałości jest podejmowana tylko przez nielicznych autorów. Poinstalowano więc przeprowadzić badania na ten temat, ze szczególnym uwzględnieniem skrobi jako polisacharydu dominującego w ziarnie zbóż, gdyż synteza skrobi zaczyna się tuż po zapłodnieniu i przebiega głównie w pierwszych fazach rozwoju ziarniaka [1, 4, 25]. Wydaje się więc, że niedojrzałe ziarno może stać się źródłem skrobi o interesujących właściwościach funkcjonalnych w odniesieniu do ziarna zbóż dojrzałych. Konieczne jest jednak poznanie fizyczno-chemicznych właściwości tego polimeru, w porównaniu ze skrobią zbóż dojrzałych.

Celem pracy było porównanie jednej z najważniejszych funkcjonalnych właściwości skrobi pochodzącej ze zbóż zebranych w różnych fazach dojrzałości, a mianowicie jej zdolności do pęcznienia i kleikowania.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań były skrobie wyodrębnione z ziarna pszenicy (odmiany Almari), żyta (odmiany Dańkowskie Żłote) i jęczmienia (z mieszanki bezodmianowej), które zbierano z pól Rolniczego Zakładu Doświadczalnego SGGW w Wilanowie, w latach 1996, 1997 i 1998. Zbioru ziarna dokonywano w różnych fazach jego dojrzałości (tab. 1).

Tabela 1

Zestawienie dat zbiorów zbóż, z których wyodrębniano skrobie.
List of harvesting date of cereals, used for starch separations.

Faza dojrzałości ziarna / Stage of kernel maturity	Rodzaj zboża i data zbioru / Cereals and dates of harvest		
	Pszenica / Wheat	Żyto / Rye	Jęczmień / Barley
wczesno-woskowa / early-waxy	10.07.1997, 29.06.1998	03.07.1997, 29.06.1998	10.07.1997, 06.07.1998
późno-woskowa / late-waxy	17.07.1997, 06.07.1998	17.07.1997, 06.07.1998	17.07.1997, 13.07.1998

W celu porównania te same zboża zebrano w fazie dojrzałości pełnej.
The same cereals were harvested at the stage of full maturity.

Pora zbioru następowała po około 30–40 dniach po kwitnieniu i była dobrana na podstawie oględzin sensorycznych tak, aby pierwszą próbkę pobrać w okresie dojrzałości wczesno-woskowej, a drugą w 7–10 dni później, czyli w okresie dojrzałości późno-woskowej. Kłosa żęto ręcznie, sierpem albo nożem, wraz z 20–40 cm łodygą, źdźbła i młócono w młócarce laboratoryjnej. W celu uzyskania homogeniczności masy ziarnowej, ziarno było rozdrabniane w kutrze Instytutu Przemysłu Mięsnego i Tłuszczowego w Warszawie i natychmiast zamrażane do temperatury $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$. Ziarno nie-dojrzałe przechowywano w opakowaniach próżniowych w stanie zamrożenia, aż do momentu wyodrębnienia z niego skrobi metodą laboratoryjną [8].

Ziarno dojrzałe poddawano mieleniu w młynku laboratoryjnym typu Quadrumat Junior i z uzyskanej mąki wyodrębniano skrobie [8].

W uzyskanych powietrznie suchych próbkach skrobi oznaczano:

- zawartość suchej masy metodą suszarkową,
- zawartość skrobi metodą Clendenninga z chlorkiem wapnia [13],
- zdolność wiązania wody (ZWW) i rozpuszczalność skrobi w wodzie, w temperaturach 60 i 80°C zmodyfikowaną metodą Leacha [27],
- charakterystykę 8,5% dyspersji skrobiowych w wiskozymetrze rotacyjnym Rheo-

test 2 wg programu podstawowego [27], z układem bolców jako elementem pomiarowym [10]. Określano następujące parametry: temperaturę kleikowania, maksimum lepkości, temperaturę przy maksimum lepkości, lepkość w temperaturze 96°C, lepkość po 20 minutach w temperaturze 96°C, lepkość po ochłodzeniu do temperatury 50°C.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą arkusza kalkulacyjnego Microsoft Excel 6.0, przy poziomie istotności $\alpha = 0,01$, a obliczone parametry przedstawiono w tab. 5. i 6.

Wyniki i dyskusja

Wyniki badań zaprezentowane w tej pracy dotyczą skrobi trzech podstawowych gatunków zbóż uprawianych w Polsce, czyli pszenicy, żyta i jęczmienia, zbieranych z pola w latach 1996–1998 w różnych fazach dojrzałości.

Analizując dane zawarte w tab. 2. stwierdzono, że zgodnie z przewidywaniami, zawartość suchej substancji oraz zawartość skrobi wzrastała sukcesywnie w miarę dojrzewania ziarniaków pszenicy, żyta i jęczmienia. Interesujący jest fakt, że nawet przy najwcześniejszym terminie zbioru ziarna, zawartość skrobi wahała się na poziomie około 55% suchej substancji ziarna. Wyniki te pozostają w zgodzie z danymi uzyskanymi przez Abou-Guendię i D'Appolonię [1] oraz D'Egidio i wsp. [4]. Wykazali oni bowiem, że zawartość skrobi w fazie mlecznej, poprzedzającej fazę wczesnowoskową, może osiągać wartość nawet 66% suchej masy ziarna pszenicy.

Wydajność skrobi z ziarniaków niedojrzałych niejednokrotnie dorównywała uzyskowi skrobi z ziarna dojrzałego, a czasem nawet ją przewyższała, jak to stwierdzono w przypadku jęczmienia uprawianego w 1996 i 1998 r. (tab. 2).

W badaniach wcześniejszych Kulp [16] zaobserwował większą zdolność wiązania wody przez ziarenka skrobiowe pochodzące z niedojrzałych ziarniaków. Tłumażył on tę właściwość dużą początkową wilgotnością ziarna pszenicy, pozwalającą na tworzenie się słabych wiązań cząsteczkowych w ziarenkach skrobi, które stają się silniejsze dopiero wówczas, gdy obniża się wilgotność ziarna w miarę jego dojrzewania. Z tymi spostrzeżeniami zgadzają się Park i Lorenz [22], którzy stwierdzili, że „śródcząsteczkowe siły” w skrobiach „niedojrzałych” były słabe, co pozwoliło na większy stopień ich pęcznienia, w porównaniu ze skrobiami pochodzącymi ze zbóż dojrzałych. Wzrost zawartości amylozy w skrobi podczas dojrzewania ziarna może również wpływać na wzmocnienie wiązań cząsteczkowych w ziarenkach skrobiowych [16].

Wyniki zamieszczone w tab. 3. nie potwierdzają powyższych poglądów. Zarówno w temperaturze 60°C jak i 80°C skrobie wyodrębnione z niedojrzałych ziarniaków, zebranych w latach 1996-1998, wykazały mniejszą zdolność wiązania wody, w porównaniu ze skrobią wyizolowaną z ziaren dojrzałych.

Tabela 2

Charakterystyka skrobi zbożowych ze względu na źródło ich pochodzenia i lata zbioru ziarna.
 Characteristics of kernels starch as regards source of starch and year of harvested.

Pochodzenie skrobi / Source of starch	Faza dojrzałości ziarna / Stage of kernel maturity	Zawartość suchej substancji ziarna zbożowego / Content of dry substance of kernels [%]	Zawartość skrobi w ziarnie / Content of starch of kernels [% s.s.]	Wydajność skrobi / Yield of starch [% s.s.]
1997 r.				
Pszenica Wheat	wczesnowoskowa early-waxy	59,4	55,20	40
	późnowoskowa late-waxy	63,0	59,8	48
	pełna full	89,5	68,1	65
Żyto Rye	wczesnowoskowa early-waxy	57,1	55,5	44
	późnowoskowa late-waxy	60,9	56,7	40
	pełna full	88,4	59,5	45
Jęczmień Barley	wczesnowoskowa early-waxy	59,4	55,7	40
	późnowoskowa late-waxy	65,0	57,2	35
	pełna full	89,0	59,2	33
1998 r.				
Pszenica Wheat	wczesnowoskowa early-waxy	58,1	58,6	40
	późnowoskowa late-waxy	62,3	62,1	45
	pełna full	86,6	65,4	50
Żyto Rye	wczesnowoskowa early-waxy	58,3	56,6	30
	późnowoskowa late-waxy	62,7	59,0	32
	pełna full	88,1	62,3	35
Jęczmień Barley	wczesnowoskowa early-waxy	56,1	55,1	43
	późnowoskowa late-waxy	64,0	58,0	40
	pełna full	87,0	58,2	brak materiału

Tabela 3

Charakterystyka pęcznienia skrobi wyodrębnionych z ziarna w różnych fazach dojrzałości.
 Characteristics of swelling of starch from kernels in different stage of maturity

Pochodzenie skrobi / Source of starch	Faza dojrzałości ziarna / Stage of kernel maturity	Zdolność wiązania wody / Water binding capacity [g/1 g s.s.]		Rozpuszczalność w wodzie / Solubility [%]	
		w temp. 60°C	w temp. 80°C	w temp. 60°C	w temp. 80°C
1997 r.					
Pszenica Wheat	wczesnowoskowa early-waxy	5,0	6,5	2,0	3,7
	późnowoskowa late-waxy	5,2	7,4	2,1	3,9
	pełna full	5,8	8,0	2,5	4,9
Żyto Rye	wczesnowoskowa early-waxy	5,7	9,3	4,7	10,8
	późnowoskowa late-waxy	5,9	9,3	2,8	7,5
	pełna full	6,7	10,0	11,7	12,7
Jęczmień Barley	wczesnowoskowa early-waxy	3,0	6,0	0,7	3,8
	późnowoskowa late-waxy	3,2	7,0	0,5	4,7
	pełna full	4,3	7,7	0,4	4,8
1998 r.					
Pszenica Wheat	wczesnowoskowa early-waxy	5,6	6,6	2,9	4,4
	późno-woskowa late-waxy	5,4	6,7	4,0	5,4
	pełna full	6,0	7,4	5,6	6,3
Żyto Rye	wczesnowoskowa early-waxy	6,3	8,8	3,5	8,4
	późnowoskowa late-waxy	7,4	8,7	3,7	8,7
	pełna full	7,6	11,4	5,6	11,7
Jęczmień Barley	wczesnowoskowa early-waxy	5,4	7,4	1,2	1,6
	późnowoskowa late-waxy	5,4	7,6	1,5	2,3
	pełna full	5,3	7,4	1,6	3,8

Z faktem tym wiąże się również mniejsza rozpuszczalność w wodzie większości badanych skrobi, pochodzących ze zbóż niedojrzałych (tab. 3). Mniejsza zdolność wiązania wody i mniejsza rozpuszczalność skrobi „niedojrzałych” świadczą o ich oporności na proces pęcznienia, w porównaniu ze skrobiami ze zbóż dojrzałych. W związku z tym początkowo przypuszczano [12], że przy większej zawartości wody w ziarnie zbożowym w fazie dojrzałości wczesno-woskowej, stopień uporządkowania cząsteczek amylopektyny jest większy, co wpływa na większy stopień krystaliczności ziarenek skrobi ze zbóż niedojrzałych. Jednakże badania dotyczące pomiarów krystaliczności ziarenek skrobiowych przy zastosowaniu promieni X nie wykazały różnic w krystaliczności skrobi pochodzących z ziarna o różnych fazach dojrzałości [12].

Mniejszą zdolność pęcznienia ziarenek skrobi ze zbóż niedojrzałych należy więc tłumaczyć silniejszą asocjacją amylozy i amylopektyny tzn. tworzeniem podwójnych spiral pomiędzy łańcuchami amylozy, a bocznymi łańcuchami amylopektyny [15, 32]. W miarę dojrzewania ziarniaków, substancje tłuszczowe tworząc kompleks z amylozą przeciwdziałają łączeniu się jej łańcuchów z łańcuchami bocznymi amylopektyny w podwójne spirale [20, 28] i w ten sposób oddzielają amylozę od amylopektyny [32], wpływając również na ułożenie przestrzenne cząsteczki skrobi. Tester i Morrison [29, 30] główną rolę w pęcznieniu przypisują amylopektynie, a zwłaszcza takim jej właściwościom jak masa cząsteczkowa, kształt oraz jej ułożenie przestrzenne, a amyloza jest uważana przez tych autorów za „rozcieńczacz” skrobi.

Na uwagę zasługuje mała rozpuszczalność skrobi jęczmiennej, ze zbioru w latach 1997 i 1998, niezależnie od fazy dojrzałości ziarna (tab. 3). Należy to prawdopodobnie wiązać z odmienną strukturą ziarenek tej skrobi, w porównaniu z pozostałymi zbożami, spowodowaną faktem, iż w rozwijających się ziarnach jęczmienia masa cząsteczkowa amylopektyny wzrasta pięciokrotnie do 27 dnia po kwitnieniu, po czym nie ulega zmianie do końca dojrzewania ziarna [2]. O braku zmian masy cząsteczkowej amylopektyny skrobi jęczmiennej w początkowej fazie jej syntezy świadczą wyniki uzyskane za pomocą chromatografii żelowej (GPC) – [12] oraz identyczny wymiar fraktali masowych oznaczony w skrobi z ziarna jęczmienia w fazie dojrzałości wczesno-woskowej i pełnej [12].

Wyniki charakterystyki pęcznienia skrobi ze zbóż dojrzałych, uzyskane w niniejszej pracy (tab. 3) są zgodne z wynikami badań innych autorów [7, 8, 9, 11].

Analizując wyniki zawarte w tab. 4., przedstawiające charakterystykę kleikowania badanych skrobi, na podkreślenie zasługuje wyższa temperatura kleikowania i większa lepkość maksymalna kleików sporządzonych ze skrobi zbóż niedojrzałych, w porównaniu do kleików sporządzonych ze skrobi zbóż dojrzałych, co już wcześniej zauważyli Kulp [16] oraz D'Egidio i wsp. [4]. Kleiki te odznaczały się jednak małą stabilnością podczas ogrzewania w temperaturze 96°C (co jest zgodne z badaniami Kulpa [16]), przy czym po ochłodzeniu ich do temperatury 50°C, lepkość tych kleików

Tabela 4

Charakterystyka kleikowania skrobi wyodrębnionych z ziarna w różnych fazach dojrzałości.
 Characteristics of gelatinization of starch from kernels in different stages of maturity.

Pochodzenie skrobi / Source of starch	Faza dojrzałości ziarna / Stage of kernel maturity	Temp. kleikowania / Temp. of gelatinization [°C]	Lepkość maksymalna / Maximum viscosity [j.u.]	Temp. przy lepkości maks. / Temp. at max. viscosity [°C]	Lepkość w temp. 96°C / Viscosity at temp. 96°C [j.u.]	Lepkość po 20 min w temp. 96°C / Viscosity after 20 minutes at temp. 96°C [j.u.]	Lepkość po ochłodzeniu do temp. 50°C / Viscosity after cooling at temp. 50°C [j.u.]
1997 r.							
Pszenica Wheat	wczesnowoskowa early-waxy	68,5	113,0	96	112,0	59,0	102,0
	późnowoskowa late-waxy	68,5	115,0	96	114,5	67,0	112,0
	pełna / full	67,0	101,0	96	69,5	76,5	113,0
Żyto Rye	wczesnowoskowa early-waxy	62,0	48,5	96	44,0	46,0	57,0
	późnowoskowa late-waxy	66,0	60,5	96	50,5	58,5	80,0
	pełna / full	63,0	10,0	96	10,0	9,0	16,0
Jęczmień Barley	wczesnowoskowa early-waxy	81,5	106,5	96	53,5	75,0	132,0
	późnowoskowa late-waxy	77,0	135,5	96	51,5	92,5	154,0
	pełna / full	75,0	77,5	96	59,0	56,0	94,0
1998 r.							
Pszenica Wheat	wczesnowoskowa early-waxy	83,0	97,0	96	94,5	45,5	116,5
	późnowoskowa late-waxy	72,5	55,0	96	53,0	33,5	66,5
	pełna / full	74,0	54,0	96	49,0	47,0	76,5
Żyto Rye	wczesnowoskowa early-waxy	64,0	42,0	96	41,5	36,0	55,0
	późnowoskowa late-waxy	62,0	40,0	96	39,0	36,5	65,5
	pełna / full	61,5	38,5	96	41,5	45,5	65,0
Jęczmień Barley	wczesnowoskowa early-waxy	84,0	111,5	96	81,5	56,5	101,5
	późnowoskowa late-waxy.	76,0	112,0	96	88,0	70,0	112,5
	pełna / full	82,5	74,5	96	56,5	61,0	92,5

wzrastała niejednokrotnie do poziomu przewyższającego lepkość maksymalną. Ten znaczny wzrost lepkości sugeruje większą skłonność skrobi „niedojrzałych” do retrogradacji [19]. Jednak przeczą temu wyniki badań dotyczące tego procesu, w których wykazano mniejszą podatność kleików skrobi z niedojrzałych zbóż na retrogradację [12].

Większa lepkość maksymalna kleików skrobiowych ze zbóż niedojrzałych może być, zdaniem Kulpa [16] oraz Parka i Lorenza [22], wynikiem większej podatności na rozrywanie i tworzenie nowych wiązań międzycząsteczkowych w strukturze polimeru skrobiowego. Jak bowiem twierdzi Kulp, większa lepkość gorących kleików sporządzonych z „niedojrzałej” skrobi wskazuje na to, że wewnątrzcząsteczkowe wiązania w ziarenkach takiej skrobi są słabsze i dlatego są łatwiej rozrywane podczas ogrzewania, co powoduje większe pęcznienie i większą rozpuszczalność ziarenek skrobiowych, a w konsekwencji większą lepkość kleików.

Jednak stwierdzenie w tej pracy mniejszej zdolności do pęcznienia i rozpuszczalności skrobi ze zbóż zebranych w fazie niepełnej dojrzałości (tab. 3) oraz badania entalpii kleikowania tych skrobi, świadczące o mniejszej ich podatności na ten proces [12], przeczą tłumaczeniu Kulpa [16].

Wydaje się, że zaobserwowane tendencje należy więc tłumaczyć głównie stosunkiem amylozy do amylopektyny w analizowanych skrobiach, bowiem w pierwszym okresie formowania ziarenka skrobiowe składają się w większej ilości z amylopektyny [12], która jako frakcja rozgałęziona jest odpowiedzialna za wzrost lepkości kleików skrobiowych, natomiast większa zawartość amylozy może opóźnić ten proces [4, 26, 29, 30].

Na kształtowanie się plastyczności amylopektyny mogą również wpływać zawartość fruktanów i fruktozy [23], które w znacznych ilościach występują w ziarnach zbożowych w fazie dojrzałości wczesno-woskowej [4, 5, 6, 18].

Wyniki charakterystyki kleikowania skrobi ze zbóż dojrzałych pozostają w zgodzie z wynikami badań wcześniejszych [7, 9, 11].

Duża lepkość kleików skrobiowych, zarówno gorących jak i po ochłodzeniu, może znaleźć w przyszłości wiele praktycznych zastosowań skrobi jako zagęstnika w produkcji żywności. Natomiast duże obniżenie lepkości tych kleików podczas ich ogrzewania w temperaturze 96°C można wykorzystać w produkcji różnego rodzaju nadzień cukierniczych, bowiem skrobia taka nie będzie stwarzała trudności produkcyjnych podczas sporządzania takich nadzień w wysokich temperaturach, a jednocześnie zapewni ich wysoce lepka konsystencję po ochłodzeniu. Dlatego też, aby uzyskać surowiec o wyżej wymienionych właściwościach, bez stosowania modyfikacji fizycznych, chemicznych bądź enzymatycznych, uzasadniony wydaje się być wcześniejszy zbiór zboża, który gwarantuje uzyskanie takiej skrobi.

Tabela 5

Opracowanie statystyczne dotyczące procesu pęcznienia.
Statistical study concerning swelling of starch in the water.

Parametry procesu pęcznienia Parameters of swelling	Ilość powtórzeń Number of replicates	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Coefficient of variation [%]
Zdolność wiązania wody w temp. 60°C Water binding capacity at temp. 60°C	3	0,14	2,54
Zdolność wiązania wody w temp. 80°C Water binding capacity at temp. 80°C	3	0,36	4,83
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 60°C Solubility at temp. 60°C	3	0,26	5,04
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 80°C Solubility at temp. 80°C	3	0,39	4,75

Tabela 6

Opracowanie statystyczne dotyczące procesu kleikowania.
Statistical study concerning gelatinization.

Wybrane punkty charakterystyki kleikowania Characteristics of starch gelatinization	Ilość powtórzeń Number of replicates	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Coefficient of variation [%]
Temperatura kleikowania Temperature of gelatinization	3	0,16	0,22
Lepkość maksymalna Maximum viscosity	3	0,79	0,68
Temperatura w maksimum lepkości Temperature at maximum viscosity	3	0	0
Lepkość w temperaturze 96°C Viscosity at temp. 96°C	3	0,79	6,68
Lepkość po 20 minutach w temperaturze 96°C Viscosity after 20 min at temp. 96°C	3	0,85	7,01
Lepkość po ochłodzeniu do temperatury 50°C Viscosity after cooling to temp. 50°C	3	0,67	0,69

Wnioski

1. Zawartość skrobi w ziarnie pszenicy, żyta i jęczmienia we wczesno-woskowej fazie dojrzałości wynosiła ponad 55% suchej substancji ziarna i wzrastała w miarę dojrzewania ziarniaków, przy czym wydajność skrobi z ziarniaków niedojrzałych dorównywała uzyskowi skrobi z ziarna dojrzałego.
2. Skrobia wyodrębniona z niedojrzałych ziarniaków charakteryzowała się mniejszą zdolnością wiązania wody i mniejszą rozpuszczalnością w temperaturze 60 i 80°C, w porównaniu ze skrobią ziarniaków dojrzałych.
3. Kleiki skrobi pochodzącej z niedojrzałych zbóż odznaczały się większą lepkością maksymalną, w porównaniu z kleikami ze skrobi zbóż dojrzałych.
4. Kleiki skrobi z niedojrzałych zbóż wykazały małą stabilność lepkości podczas ogrzewania w temperaturze 96°C i znaczny wzrost lepkości po ochłodzeniu do temperatury 50°C.
5. Celem pozyskania skrobi o unikatowych właściwościach uzasadniony wydaje się wcześniejszy zbiór zboża, zwłaszcza we wczesno-woskowej fazie dojrzałości.

Literatura

- [1] Abou-Guendia M., D'Appolonia B.L.: Changes in carbohydrate components during wheat maturation. II. Changes in sugars, pentosans and starch. *Cereal Chem.*, **50**, 1973, 723-734.
- [2] Banks W., Muir D.D.: Structure and chemistry of starch granule. *Carbohydrate: Structure and function* (Preiss J., ed.) vol. 3, 321-366, In: *The biochemistry of plants* (Strumf P. K. and Conn E. E., eds). Academic Press, N. Y., 1980.
- [3] Chen Y.Y., McPherson E., Radosavljevic M., Lee M., Wong K. S., Jane J.: Effect of starch chemical structures on gelatinization and pasting properties. *Żywność. Technologia. Jakość*, **17**, 1998, 63-71.
- [4] D'Egidio M.G., Cecchini C., Pagani M.A., Lusicano M.: Caratterizzazione chimico-fisica di cariossidi di grano duro immature. *Tecnica molitoria*, 1996, 641-655.
- [5] D'Egidio M. G., Cecchini C., Corradini C., Domini V., Pignatelli V., Cerwigini T.: Innovative uses of cereals for fructose production, In: *Proceedings of Conference "Innovative Uses of Cereal Grains"*. Manchester UK, 1996.
- [6] Fornal Ł., Pierzynowska-Korniak G., Łysak J.: Soluble carbohydrates in immature wheat grain. *Pol. J. Food. Nutr. Sci.*, **9/50**, **2**, 2000, 13-16.
- [7] Gambuś H.: Wpływ fizyczno-chemicznych właściwości skrobi na jakość i starzenie się pieczywa (badania modelowe). *Zesz. Nauk. AR, Kraków, Rozprawy nr 226*, 1997.
- [8] Gambuś H., Fortuna T., Nowotna A.: Zależność fizykochemicznych właściwości skrobi pszenżytniej od sposobu jej wyodrębniania. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Technologia Żywności*, **6**, 1994, 97-105.
- [9] Gambuś H., Juszczak L., Achremowicz B.: Wpływ niskich dawek promieniowania gamma na fizykochemiczne właściwości skrobi zbożowych. *Zesz. Nauk. AR, Kraków, Technologia Żywności*, **7**, 1995, 31-34.
- [10] Gambuś H., Nowotna A.: Physicochemical properties of defatted triticale starch. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **42**, 1992, 101-107.

- [11] Gambuś H., Zamroźniak-Ryś J., Achremowicz B.: Porównanie wybranych fizyczno-chemicznych właściwości skrobi zbożowych poddanych działaniu promieniowania jonizującego w stanie wyizolowanym lub zawartych w mące. *Zesz. Nauk. AR, Kraków, Technologia Żywności*, **9**, 1997, 55-66.
- [12] Gumul D.: Charakterystyka i możliwości zastosowania skrobi wyodrębnionej z niedojrzałych zbóż, praca doktorska, Akademia Rolnicza w Krakowie, Wydział Technologii Żywności, Katedra Technologii Węglowodanów, 2002.
- [13] ICC – Standards. Standard Methods of the International Association for Cereal Science and Technology (ICC). Printed by ICC-Vienna, 1995.
- [14] Imberty A., Buléon A., Tran V., Pérez S.: Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Stärke*, **43**, 1991, 375-384.
- [15] Jane J.: Structure of starch granules. VII International Starch Convention, Kraków, 1996, 207-216.
- [16] Kulp K.: Some properties of starches derived from wheat of varied maturity. *Cereal Chem.*, **50**, 1973, 496-503.
- [17] Leach H. W.: *Gelatinization of Starch W: Starch chemistry and technology*, ed. Whistler E. L., Paschall E. F., Academic Press, New York and London, vol. 1, 1965.
- [18] Łysak J., Majewska K., Fornal Ł., Gudaczewski W., Anioła J.: Charakterystyka frakcji węglowodanowej ziarna zbóż w niepełnej dojrzałości. *Materiały XXVIII Sesji Naukowej KTChŻ PAN, Gdańsk 1997*, s. 45.
- [19] Mazurs E. G., Schoch T. J., Kite F. E. : Graphical analysis of Brabender viscosity curves of various starches. *Cereal Chem.*, **34**, 1957, 141-152.
- [20] Morrison W. R., Law R. V., Snape C. E.: Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylose in maize, rice and oat starches. *J. Cereal Sci.*, **18**, 1993, 107-109.
- [21] Nowotna A.: Wpływ sposobu przygotowania skrobi pszenżytniej na jej właściwości oraz na charakterystykę frakcji rozpuszczalnej kleików skrobiowych. *Zesz. Nauk. AR, Kraków, Rozprawy 1996*, 214.
- [22] Park A., Lorenz K.: Physico-chemical properties of starches of maturing wheat, rye and triticale. *Technology*, **10**, 1977, 73-77.
- [23] Peleg M.: Mathematical characterization of the plasticizing and antyplasticizing effects of fructose on amylopectin. *Cereal Chem.*, **73**, 1996, 712-715.
- [24] Pfnannmüller B.: Struktura i właściwości skrobi, *Materiały IV Letniej Szkoły Skrobiowej – Problemy modyfikacji skrobi. Zawoja, 1992*, 63-78.
- [25] Praznik W., Schillinger H., Beck R. H.F.: Changes in the molecular composition of maize starch during kernel development. *Starch/Stärke*, **39**, 1987, 183-187.
- [26] Rahman S., Li Z., Batey I., Cochranet M. P., Appels R., Morell M.: Genetic alteration of starch functionality in wheat. *J. Cereal Sci.*, **31**, 2000, 91-110.
- [27] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1969.
- [28] South J.B., Morrison W.R., Nelson O.E.A.: Relationship between the amylose and lipid contents of starches from various mutants for amylose content in maize. *J. Cereal Sci.*, **14**, 1991, 267-278.
- [29] Tester R.F., Morrison W.R.: Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem.*, **67**, 1990, 551-557.
- [30] Tester R.F., Morrison W. R.: Swelling and gelatinization of cereal starches. II. Waxy rice starches. *Cereal Chem.*, **67**, 1990, 558-563.
- [31] Whistler R.L., BeMiller E., Paschall E.F.: *Starch: Chemistry and Technology*, Academic Press, Orlando, 1984.
- [32] Zobel H.F.: Molecules to granules: comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, **40**, 1988, 44-50.

CHARACTERISTICS OF SWELLING AND GELATINIZATION OF STARCH FROM IMMATURE CEREALS

Summary

Starches were extracted by laboratory method from wheat, rye, barley harvested at different maturity and next dry matter, starch content in kernels were analysed. In addition, characteristics of the obtained starches, were determined i.e. water binding capacity, solubility in water at 60 and 80°C and pasting characteristics at Rheotest 2 viscosimeter. It was stated, that starch content in wheat, rye, barley kernels at early-waxy stage of maturity was over 55% of the kernel dry matter and increased during growth of the kernels. The yield of starch from immature kernel was equal to yield of starch from mature ones. Starch isolated from immature kernels had lower water binding capacity and solubility (at temperature 60 and 80°C) in comparison to starch from mature kernels. Pastes obtained from starch of immature kernels had higher maximum viscosity in comparison to pastes from mature ones. Starch pastes from immature cereals show low stability of viscosity during heating at 96°C and big increase of viscosity after colling to 50°C.



ANNA CZUBASZEK

WPLYW DODATKU ŚRUTY Z SZARŁATU NA WARTOŚĆ WYPIEKOWĄ HANDLOWEJ MĄKI PSZENNEJ

Streszczenie

Do badań użyto mąkę pszenną handlową typu 650 i 850 oraz nasion szarłatu (*Amaranthus sp.*) spożywczego ze zbioru w latach 1995 i 1996, dostarczone przez PHU Szarłat w Łomży. Nasiona szarłatu ześrutowano i dodawano do mąki pszennej w ilościach 2, 4, 6 i 8%.

Dodatek śruty z szarłatu spowodował wzrost zawartości białka ogółem. Przy 4% udziale tej śruty w mieszance zmniejszała się zawartość glutenu mokrego, liczba sedymentacji i liczba opadania. Określając właściwości reologiczne ciasta stwierdzono, że dodatek śruty z szarłatu korzystnie wpływał na wodochłonność mąki i wartość walorymetryczną. Ponadto wykazano wzrost początkowej i końcowej temperatury kleikowania oraz lepkości kleiku mącznego przy zwiększającym się udziale śruty. Pieczywo pszenne i z dodatkiem śruty z szarłatu miało prawidłowy wygląd i dobrą jakość. Dodatek śruty nie zmieniał objętości i nadpieku chleba, a poprawiał porowatość miękiszu.

Wstęp

Szarłat (*Amaranthus sp.*) należący do roślin dwuliściennych zaliczany jest do pseudozboż – roślin, których skład chemiczny nasion jest podobny do składu ziarna zboż [10]. Zainteresowanie wykorzystaniem szarłatu do celów spożywczych wzrasta z uwagi na skład chemiczny jego nasion. Becker [4] podaje, że w suchej masie nasion szarłatu zawarte jest 64,5% skrobi, 17,7% błonnika pokarmowego, 15,5% białka ogółem, 7,6% tłuszczu, 6,1% taniny i 3,2% popiołu. Jednak w zależności od warunków uprawy i gatunku szarłatu mogą występować znaczne różnice w ilościach poszczególnych składników zawartych w nasionach.

Białko szarłatu jest zasobne w aminokwasy egzogenne: lizynę, tryptofan, metioninę, cystynę i cysteinę [10]. Na uwagę zasługuje również fakt, że skrobia z szarłatu ma bardzo małe ziarna (ich średnica wynosi około 1–2 μm) i zawiera dużo mniej amy-

lozy niż skrobie zbożowe [15, 20]. W doświadczeniach żywieniowych stwierdzono, że skrobia z szarłatu jest łatwiej przyswajalna i trawiona niż skrobia z prosa [19].

Sanchez-Marroquin (za Marcone i Kakudą) [12] uważa, że nasiona szarłatu z powodzeniem mogą być używane do produkcji chleba, ciast, herbatników, płatków zbożowych i makaronów. Ponadto badania Betscharta i wsp. [5] oraz Mendozy i Bressaniego [13] wykazały, że termiczna obróbka nasion szarłatu powoduje zwiększenie wartości odżywczej białka (PER) w porównaniu z nasionami surowymi. Liczne prace wskazują na możliwość i celowość wykorzystania nasion szarłatu w piekarstwie [5, 8, 16, 18]. Zalecane są różne wielkości dodatku nasion lub mąki do ciast, dochodzące nawet do 30% (w stosunku do mąki chlebowej). Mąka amaranthusowa może być naturalnym polepszaczem pieczywa, jednak zagadnienie to nie jest dostatecznie zbadane.

Celem niniejszych badań była ocena wpływu dodatku śruty z szarłatu, w ilości od 2 do 8%, na zawartość białka ogółem, glutenu mokrego i liczbę sedymentacji w mące pszennej oraz właściwości farinograficzne ciasta pszennego, a także amylograficzne i wypiekowe mąki pszennej.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiła handlowa mąka pszenna typu 650 i 850 oraz cztery próbki nasion szarłatu (*Amaranthus sp.*) spożywczego dostarczone przez PHU Szarłat w Łomży. Dwie próbki nasion pochodziły z miejscowości Szlatyn, ze zbioru w latach 1995 i 1996, jedna z miejscowości Ruszkowo z 1995 roku, a jedna z upraw Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie ze zbioru w 1996 roku.

Przed przystąpieniem do badań nasiona szarłatu ześrutowano w młynku laboratoryjnym, model WŻ-1 (ZBPP Bydgoszcz). Z mąki pszennej i śruty sporządzono mieszanki o udziale 2, 4, 6 i 8% szarłatu.

W mące pszennej, mieszankach i szarłacie oznaczano zawartość białka ogółem metodą Kjeldahla (mąka pszenna i mieszanki N x 5,7; szarłat N x 5,8), aktywność amylolytyczną pośrednio, metodą Hagberga-Pertena oraz właściwości kleików mącznych za pomocą amylografu Brabendera. Ponadto w mące pszennej i mieszankach określano zawartość glutenu mokrego według PN [14] i liczbę sedymentacji [3]. Cechy reologiczne ciasta pszennego i z dodatkiem śruty z szarłatu określano za pomocą farinografu Brabendera. Wycenę farinogramów przeprowadzano metodą AACC [1]. Wypiek laboratoryjny wykonano metodą Biskupskiego opisaną przez Karolini-Skaradzińską i wsp. [9].

W celu określenia wpływu dodatku śruty z szarłatu na cechy chemiczne i wypiekowe mąki pszennej oraz reologiczne ciasta przeprowadzono analizę wariancji przy jednokierunkowej klasyfikacji, z uwzględnieniem trzech zmiennych (lata zbioru, typy mąki pszennej, dodatki śruty z szarłatu).

Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić istotność wpływu zmienności lat zbioru na większość badanych cech (tab. 1). Tylko wodochłonność mąki, stałość ciasta i współczynnik tolerancji na mieszenie nie zmieniały się w latach badań. Oceniane mąki pszenne nie różniły się pod względem początkowej temperatury kleikowania mąki, liczby sedymentacji, wartości walorymetrycznej, objętości i nadpieku chleba. Interakcja lat zbioru z typem mąki pszennej istotnie oddziaływała na zawartość białka ogółem, końcową temperaturę kleikowania mąki, maksymalną lepkość kleiku mącznego, stałość ciasta i objętość chleba. Również interakcja lat i dodatków śruty z szarłatu wpłynęła na niektóre badane cechy (zawartość białka ogółem, liczbę opadania, końcową temperaturę kleikowania, liczbę sedymentacji, wodochłonność mąki i porowatość miękiszu).

Stwierdzono istotne różnice w zawartości białka ogółem pomiędzy zastosowanymi mąkami pszennymi oraz mieszankami z różnym dodatkiem śruty z szarłatu (tab. 1). Mąka pszenna typu 850 zawierała 13,0%, a mąka typu 650 12,5% białka ogółem (tab.2). Śruta z szarłatu charakteryzowała się wysoką zawartością tego składnika, o około 4% więcej niż w mące pszennej (odpowiednio 15,9 i 11,5%). Podobne wyniki uzyskali Dojczew i wsp. [7] oraz Haber i wsp. [8]. Dodatek śruty z szarłatu do mąki pszennej spowodował wzrost ilości białka ogółem w mieszance. Nie wykazano różnic w ilości tego składnika pomiędzy próbkami o różnych dodatkach śruty z szarłatu (tab. 2).

Haber i wsp. [8] w swoich badaniach wykazali zmniejszenie ilości i jakości glutenu mokrego po dodaniu 10% śruty z szarłatu do mąki pszennej. Inni badacze [2], stosując mąkę pszenną typu 650 i mąkę z szarłatu uzyskaną po przemieleniu nasion *Amaranthus cruentus* (MT-3), stwierdzili, że 5% dodatek tej mąki nie wpływał na ilość wymytego glutenu, a przy 10% dodatku gluten był niewymywalny. Kuhn i Götz [11] wykazali, że 20% udział płatków z szarłatu zmniejsza ilość glutenu do 90% jego zawartości w próbie kontrolnej, a dopiero przy 50% dodatku gluten jest niewymywalny. W niniejszej pracy zawartość glutenu w mieszance uległa obniżeniu przy 4% udziale śruty z szarłatu, a 8% dodatek powodował zmniejszenie zawartości tego hydrokoloidu w mieszance o ponad 2% (tab. 2). Różnice w wynikach cytowanych autorów mogą wynikać z odmiennego materiału badawczego.

Badane mąki pszenne nie różniły się pod względem liczby sedymentacji (tab. 1, 2). Stwierdzono, że charakteryzowały się one dobrą jakością (liczba sedymentacji 54,4 i 54,0 cm³) (tab. 2); 6 i 8% dodatek śruty z szarłatu powodował istotne statystycznie zmniejszenie wartości liczby sedymentacji w stosunku do próby kontrolnej.

Tabela 1

Wartości F empirycznego.
Values of empirical F.

Zmienne Variables	Liczba stopni swobody/ Number of degrees of freedom	F teoretyczne theoretical P= 0,95	Zawartość białka ogółem/ Total protein content	Liczba opadania/ Falling number	Początkowa temperatura kleikowania mąki/ Initial temperature of flour gelatinization	Końcowa temperatura kleikowania mąki/ Final temperature of flour gelatinization	Maksymalna lepkość kleiku mącznego/ Maximum viscosity of flour pastes
Lata zbioru (L)/ Years of harvest (L)	1	6,61	59,43*	284,99*	33,40*	930,25*	911,41*
Rodzaje mąki pszennej (M)/ Types of wheat flour (M)	1	6,61	21,51*	119,94*	0,90	144,00*	72,19*
Dodatki śruty z szarlatu (D) / Amaranth additions (D)	5	5,05	153,82*	2510,41*	78,18*	29,85*	185,94*
Interakcje/ Interaction	L x M	6,61	23,98*	1,62	0,06	16,00*	23,82*
	L x D	5,05	8,26*	25,69*	1,85	9,25*	1,72
	M x D	5,05	0,95	4,92	1,06	11,40*	3,13
	L x M x D	-	-	-	-	-	-

* istotne wartości F empirycznego (P ≥ 0,95)
significant value of empirical F

Tabela 2

Wartości średnie zawartości białka ogółem, glutenu mokrego i liczby sedymentacji oraz cech farinograficznych dwóch typów mąki pszennej i mieszanek mąki pszennej ze śrutą z szarłatku.
 Mean values of total protein and wet gluten content and sedimentation value and farinographic traits for two types of wheat flour and blends of wheat flour and ground of amaranth seeds.

Cechy/ Traits	Zawartość białka ogółem/ Total protein content [%]	Zawartość glutenu mokrego/ Wet gluten content [%]	Liczba sedymentacji/ Sedimentation value [s]	Wodochłon- ność mąki/ Water ab- sorption [%]	Stalność ciasta/ Dough stability [min]	Czas do załamania/ Time to break- down [min]	Współczynnik tolerancji na mieszenie [jB]/ Tolerance index [B.U.]	Wartość walo- rymetryczna [j.u.]/ Valorimetric value
Mąka pszen- na Wheat flour type	850	28,5 a	54,4 a	64,1 a	4,1 a	6,1 a	60 b	47 a
	650	27,5 b	54,0 a	62,1 b	3,0 b	4,8 b	70 a	47 a
Dodatek śruty z szarłatku/ Amaranth additions	0	11,5 c	55,0 ab	61,8	3,2 a	5,0 a	65 a	45 c
	2	12,1 b	28,6 ab	56,0 a	63,4 a	5,5 a	60 a	48 ab
	4	12,2 b	28,1 bc	54,5 bc	63,5 a	3,6 a	5,5 a	47 b
	6	12,3 b	27,7 c	53,5 c	63,4 a	3,5 a	5,5 a	48 ab
	8	12,5 b	26,7 d	52,0 d	63,6 a	4,0 a	5,9 a	49 a
	100	15,9 a	-	-	-	-	-	-

a, b, c, d – grupy jednorodnie wyznaczone testem Duncana ($P \geq 0,95$)

a, b, c, d – homogeneous groups appointed with Duncans test ($P \geq 0,95$)

Tabela 3

Wartości średnie liczby opadania, cech amylograficznych i wyiekowych dwóch typów mąki pszennej i mieszanek mąki pszennej ze śrutą z szarlatu. Mean values of falling number, amylographic and baking traits for two types of wheat flour and blends of wheat flour and ground of amaranth seeds.

Cechy Traits	Liczba opadania/ Falling number [s]	Początkowa temperatura kleikowania mąki/ Initial temperature of flour gelatiniza- tion [°C]	Końcowa temperatura kleikowania mąki/ Final temperature of flour gelatinization [°C]	Maksymalna lepkość kleiku mącznego/ [jB] Maximum viscosity of flour pastes [B.U.]	Objętość chleba ze 100 g mąki/ Bread volume of 100 g of flour [cm ³]	Nadpiek chleba/ Bread overba- ke [%]	Porowatość miększu wg skali Dallmanna/ Crumb porosity of Dallmanns scale
850	229 b	59,0 a	77,5 b	410 b	553 a	49,5 a	4 b
650	244 a	59,0 a	79,5 a	490 a	541 a	48,1 a	5 a
0	273 ab	57,0 c	77,0 c	360 c	524 a	46,4 a	4 b
2	274 a	58,5 bc	78,0 b	380 bc	557 a	50,5 a	5 a
4	271 bc	58,0 b	79,0 a	390 bc	544 a	49,2 a	5 a
6	269 c	58,5 b	79,5 a	410 b	557 a	49,1 a	5 a
8	269 c	58,5 b	79,5 a	410 b	552 a	48,8 a	5 a
100	64 d	63,5 a	77,5 bc	770 a	-	-	-

a, b, c, d – grupy jednorodne wyznaczone testem Duncana ($P \geq 0,95$)

a, b, c, d – homogeneous groups appointed with Duncans test ($P \geq 0,95$)

Przy określaniu właściwości wypiekowych mąki pszennej duże znaczenie przywiązuje się do oceny właściwości reologicznych ciasta. Haber i wsp. [8] stwierdzili, że dodatek zmielonych nasion z szarłatu do mąki pszennej jest niekorzystny, ponieważ powoduje skrócenie czasu rozwoju i stałości ciasta oraz czasu do załamania. Również inni autorzy [5, 11, 17] zwrócili uwagę na pogorszenie cech farinograficznych ciasta pszennego po dodaniu różnych produktów z nasion szarłatu. Zastosowane w omawianej pracy dodatki śruty z szarłatu nie zmieniały stałości ciasta, czasu do załamania i współczynnika tolerancji na mieszenie (tab. 1, 2). Wykazano natomiast, że 2% dodatek śruty z szarłatu istotnie zwiększał wodochłonność mąki (tab. 2). Nie stwierdzono różnic w wodochłonności mąki pomiędzy próbkami o różnym udziale tej śruty. Dodatek śruty z szarłatu do mąki pszennej powodował również zmiany wartości walorymetrycznej. Wielkość ta ulegała zwiększeniu i największa była przy 8% dodatku. Oceniając mąki pszenne pod względem cech reologicznych sporządzonego z nich ciasta, stwierdzono, że mąka typu 850 charakteryzowała się lepszymi właściwościami wypiekowymi niż mąka typu 650.

Określenie aktywności enzymów amylolitycznych ma bardzo duże znaczenie w ocenie jakości mąki przeznaczonej do wypieku. Badane mąki pszenne oraz mieszanki ze śrutą z szarłatu odznaczały się średnią, natomiast śruta z szarłatu wysoką (64 s) (tab. 3) aktywnością α -amylazy, mierzoną liczbą opadania. Wartość liczby opadania pod wpływem dodatku śruty z szarłatu ulegała zmniejszeniu. W badaniach Kuhna i Götza [11] zmielone płatki z nasion szarłatu powodowały także niską liczbę opadania. Wymienieni autorzy wykazali niewielką zmianę liczby opadania przy 20% dodatku płatków z szarłatu do mąki pszennej i znaczne jej obniżenie przy 50% udziale tego surowca.

Zamieszczone w tab. 3. wyniki właściwości amylograficznych pozwalają stwierdzić, że śruta z szarłatu zaczynała kleikować w wyższej temperaturze niż mąka pszena (odpowiednio 63,5 i 57,0°C), natomiast końcowa temperatura kleikowania była podobna (77,5 i 77,0°C). Po dodaniu 2% śruty z szarłatu do mąki pszennej wzrastała zarówno początkowa, jak i końcowa temperatura kleikowania. Dalsze zwiększanie udziału śruty z szarłatu do 4, 6 i 8% nie powodowało zmian temperatury początkowej, natomiast końcowa temperatura wzrosła jeszcze przy 4% dodatku, przy większych dodatkach pozostając na stałym poziomie. Znaczne różnice pomiędzy mąką pszenną i śrutą z szarłatu zaobserwowano w maksymalnej lepkości kleiku (770 jB śruta z szarłatu, 360 jB mąka pszenna). Również Wu i Corke [20] donoszą o wysokiej lepkości kleików skrobi z szarłatu. Prawdopodobnie dlatego dodatek śruty z szarłatu do mąki pszennej powodował wzrost lepkości kleiku mącznego. Podobne wyniki otrzymali Kuhn i Götz [11].

Chleby wypieczone z mąki pszennej i z dodatkiem śruty z szarłatu charakteryzowały się prawidłowym wyglądem zewnętrznym. Skórka była dobrze połączona z mię-

kiszem, który odznaczał się bardzo dobrą elastycznością. W miarę zwiększania udziału śruty z szarłatu barwa miękiszu ulegała pociemnieniu. Podobne zmiany zaobserwowali również Brümmer i Morgenstern [6] oraz Ambroziak i wsp. [2]. Liczni autorzy [5, 6, 16] wykazali ujemny wpływ dodatku produktów z nasion szarłatu na objętość chleba. W niniejszej pracy nie stwierdzono istotności zmian objętości i nadpieku chleba (tab. 1, 3). Można jednak zaobserwować tendencję wzrostu tych wielkości po dodaniu śruty z szarłatu do mąki pszennej. Haber i wsp. [8], Ambroziak i wsp. [2] oraz Dojczew i wsp. [7] twierdzą, że produkty z nasion szarłatu poprawiają jakość chleba, podobnie jak stosowane w piekarstwie polepszacze pieczywa. W prezentowanej pracy zaobserwowano korzystną zmianę porowatości miękiszu chleba pod wpływem dodatku śruty z szarłatu (tab. 3).

Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że mąka pszenna typu 850 charakteryzowała się lepszą wartością wypiekową niż mąka typu 650.
2. Stosowane do mąki pszennej dodatki śruty z szarłatu powodowały jednakowy wzrost ilości białka ogółem w mieszance. Zawartość glutenu mokrego, liczba sedimentacji i liczba opadania ulegały zmniejszeniu przy udziale powyżej 4% śruty z szarłatu w mieszance.
3. Oceniając właściwości reologiczne ciasta pszennego i mieszanek wykazano, że dodatek śruty z szarłatu korzystnie wpływał na wodochłonność mąki oraz wartość walorymetryczną.
4. Początkowa temperatura kleikowania śruty z szarłatu była wyższa niż mąki pszennej, a końcowa podobna. Maksymalna lepkość kleiku ze śruty z szarłatu była dwukrotnie większa niż kleiku pszennego. Dodatek śruty z szarłatu do mąki pszennej zwiększał zarówno początkową jak i końcową temperaturę kleikowania. Maksymalna lepkość kleiku mącznego wzrastała przy 6% udziale szarłatu.
5. Chleby wypieczone z mąki pszennej i z dodatkiem śruty z szarłatu odznaczały się prawidłowym wyglądem i dobrą jakością. Nie stwierdzono różnic w objętości i nadpieku chleba, wykazano natomiast poprawę porowatości miękiszu pod wpływem dodatku śruty z szarłatu.

Literatura

- [1] AACC: The farinograph handbook. St. Paul MN. 1972.
- [2] Ambroziak Z., Piesiewicz H., Węgiełek K., Krasnowska B., Węgiełek K., Barański M.: Amaranthus – nowy surowiec piekarski. Amaranthus. Dodatek do Przeglądu Piekarsko-Cukierniczego nr 6/95. Przegl. Piek. Cuk., 6, 1995, 9-12.
- [3] Axford D.W.D., McDermott E.E., Redman D.G.: Note on the sodium dodecyl sulfate test of bread-making quality: comparison with Pelshenke and Zeleny tests. Cereal Chem., 56, 6, 1979, 449-485.

- [4] Becker R.: Preparation, composition and nutritional implications of amaranth seed oil. *Cereal Foods World* **34**, 1989, 950-953.
- [5] Betschart A.A., Irwing D.W., Shepherd A.D., Saunders R.M.: *Amaranthus cruentus*. Milling characteristics, distribution of nutrients with in seed components and the effects of temperature on nutritional quality. *J. Food Sci.*, **46**, 4, 1981, 1181-1187.
- [6] Brümmer J.-M., Morgenstern G.: Backeigenschaften der Pseudo-Cerealien Amaranth und Quinoa. *Getreide Mehl u. Brot*, **46**, 3, 1992, 78-92.
- [7] Dojczew D., Kosiewicz D., Lewczuk J.: Wpływ dodatków naturalnych na jakość pieczywa pszennego. *Przegl. Piek. Cuk.*, **7**, 1996, 35-36.
- [8] Haber T., Haberowa H., Lewczuk J.: Wykorzystanie nasion amaranthusa w piekarstwie. *Rocz. Nauk Rol. Ser. A*, 1-2, 1995, 31-43.
- [9] Karolini-Skaradzińska Z., Subda H., Korczak B., Żmijewski M., Czubaszek A.: Ocena technologiczna ziarna i mąki wybranych odmian pszenicy ozimej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, **27**, 2, 2001, 68-77.
- [10] Kuhn M.: Pseudocerealien – eine Herausforderung für künftige Forschung und Produktentwicklung. *Getreide Mehl u. Brot.*, **53**, 1, 1999, 8-11.
- [11] Kuhn M., Götz H.: Teige und Kleber in System Amaranth-Weizen. *Getreide Mehl u. Brot.* **53**, 1999, 6, 326-333.
- [12] Marcone M.F., Kakuda Y.: A comparative study of the functional properties of amaranth and soyabean globulin isolates. *Nahrung*, **43**, 6, 1999, 368-373.
- [13] Mendoza C.M., Bressani R.: Nutritional and functional characteristics of extrusion cooked amaranth flour. *Cereal Chem.*, **64**, 4, 1987, 218-222.
- [14] PN 77/A-74041- Oznaczenie glutenu mokrego w mące pszennej.
- [15] Qian J.Y., Kuhn M.: Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa*. *Starch/Stärke*, **51**, 4, 1999, 116-120.
- [16] Sanchez-Marroquin A., Domingo M.V., Maya S., Saldana C.: Amaranth - flour blends and fractions for baking applications. *J. Food Sci.*, **50**, 1985, 789-794.
- [17] Saunders R.M., Becker R.: *Amaranthus*: A potential food and feed resource. – *Adv. Cereal Sci. Technol.* Vol. VI – St. Paul MN, 1984, 357-396.
- [18] Teutonico R.A., Knorr D.: *Amaranthus* composition, properties and applications of a rediscovered food crop. *Food Technol.*, **36**, 4, 1985, 49.
- [19] Tomita Y., Sugimoto A.: Some properties of starches of grain amaranthus and several millets. *J. Nutr. Sci.*, **27**, 1981, 471-484.
- [20] Wu H., Corke H.: Genetic diversity in physical properties of starch from a world collection of *Amaranthus*. *Cereal Chem.*, **76**, 6, 1999, 877-883.

THE INFLUENCE OF GROUND AMARANTH SEEDS ADDITION ON THE BAKING VALUE OF COMMERCIAL WHEAT FLOUR

S u m m a r y

For the tests there were used commercial wheat flour type 650 and 850 and samples of amaranth seeds coming from harvests of 1995 and 1996, supplied by PHU "Szarlát" at Łomża. The amaranth seeds were ground and added to wheat flour at 2, 4, 6 and 8%.

The addition of amaranth brought about an increase in total protein content. While with 4% addition of amaranth in blend the content of wet gluten, sedimentation value and falling number got decreased. As for rheologic properties of dough, the addition of amaranth was found to have favourably influenced the water absorption of flour and its valorimetric value. Besides, increasing addition of amaranth was bringing about an increase in the initial and terminal temperature of gelatinization as well as in the viscosity of paste. Both the wheat bread and that with addition of amaranth looked properly and their quality was good. Addition of amaranth did not affect the volume nor overbacke of bread, but it was found to have improved the porosity of crumb. ☒

JAROSŁAW ŚWIDA, ARTUR KULIŃSKI

OPAKOWANIA PRODUKTÓW MLECZARSKICH W OPINII KONSUMENTÓW

Streszczenie

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań przeprowadzonych wśród 499 konsumentów z rejonu Polski południowo-wschodniej, dotyczące opinii o opakowaniach produktów mleczarskich.

Celem badań było ustalenie wizerunku opakowań produktów mleczarskich poprzez wskazanie najważniejszych czynników decydujących o wyborze danego rodzaju opakowania oraz poznanie konsumenckich opinii na temat informacji na opakowaniach.

Badania przeprowadzono metodą ankietową. Wyniki badań wskazują, że największy wpływ na pozytywny wizerunek opakowań ma dbałość o funkcjonalność opakowania oraz wyraźne eksponowanie informacji o terminie przydatności do spożycia.

Wstęp

Współczesne opakowanie musi integrować w sobie trzy dziedziny: wiedzę towaroznawczą, marketingową i ekologiczną. Te trzy defensywne i agresywne funkcje ujęte komplementarnie decydować będą o dalszych kierunkach rozwoju opakowalnicstwa [1].

Każde opakowanie w czasie składowania i przemieszczania towarów spełnia funkcję ochronną. Jest ona funkcją podstawową do pełnego zachowania cech jakościowych, a więc użytecznych danego wyrobu. Funkcja ochronna obejmuje zabezpieczenie produktu przed uszkodzeniami mechanicznymi, ochronę wszystkich cech fizycznych, chemicznych i sensorycznych zapakowanego produktu przed ujemnym oddziaływaniem czynników zewnętrznych i wewnętrznych oraz przeciwdziałanie zmianom chemicznym i mikrobiologicznym produktu [2, 3, 8].

Opakowanie jest nośnikiem wielu informacji dostarczanych konsumentom, jak też osobom zajmującym się organizacją i zarządzaniem sprawnym przepływem towarów [1]. Konsument szuka na opakowaniu, bądź etykiecie, informacji dotyczących zasad użytkowania, okresu gwarancji, sposobu przechowywania, jakości produktu, jak też informacji, których celem jest zwrócenie uwagi nabywcy na właściwości i walory zapakowanego produktu [6].

Przy braku sprzedawcy w dzisiejszych placówkach samoobsługowych niewiele można się dowiedzieć o produkcie i jego wytwórcy – wyjątek stanowi to co wydrukowano na samym opakowaniu oraz etykiecie informacyjnej. Zadaniem owego komunikatu jest pomóc konsumentowi w dokonaniu racjonalnego wyboru produktu spośród alternatywy, a więc ma on duże znaczenie w sprzedaży samoobsługowej. Klient chce znaleźć wystarczającą informację na opakowaniu i etykietach, aby móc dokonać porównań między konkurencyjnymi produktami [3].

Funkcja informacyjna, oprócz przekazywania podstawowych informacji o produkcie i producencie oraz jednostce pakującej, sposobie użycia produktu, cenie itd., uwzględnia również problematykę ekologiczną oraz edukacyjną [5].

Coraz częściej spotyka się proekologiczne postawy konsumentów świadomych zagrożeń, jakie niesie ze sobą niekontrolowane i nadmierne zanieczyszczenie gleby, wody i powietrza. Te grupy konsumenckie nie nabywają produktów, których opakowania mogą stanowić zagrożenie dla środowiska, dlatego wielu producentów zwraca szczególną uwagę na odpowiednie oznakowanie opakowań znakami ekologicznymi, np.: „zielony punkt”, „przyjazny środowisku” [3].

Opakowanie spełnia również funkcję promowania produktu. Jednym z najbardziej skutecznych sposobów zdobywania przewagi nad konkurencją i aktywizacji sprzedaży jest promocja. Promocja oznacza w tym kontekście opakowanie, które oddziałuje jako narzędzie promowania sprzedaży. Najważniejsze zadanie opakowania polega na wizualnym wyróżnieniu produktu [3, 4, 7, 11].

Celem badań było ustalenie wizerunku opakowań produktów mleczarskich poprzez wskazanie najważniejszych czynników decydujących o wyborze danego rodzaju opakowania oraz poznanie konsumenckich opinii na temat informacji na opakowaniach.

Material i metody badań

Badania miały charakter ankietowy. Przeprowadzono je od kwietnia do maja 2000 roku w sześciu miastach Polski południowo-wschodniej: Rzeszowie, Przemyślu, Stalowej Woli, Mielcu, Tarnobrzegu i Krośnie.

Kwestionariusz ankiety składał się z dwóch części. Pierwsza część zawierała pytania dotyczące opinii respondentów na temat czynników decydujących o wyborze danego rodzaju opakowania oraz informacji zamieszczonych na opakowaniach pro-

duktów mleczarskich. Część drugą stanowiły pytania o charakterze ogólnym, pozwalające opisać respondenta i rozpoznać sytuację jego gospodarstwa domowego (płeć, wiek, wykształcenie, liczebność rodziny, miesięczny dochód na 1 osobę w gospodarstwie domowym).

Badania przeprowadzono wśród losowo wybranej grupy 499 respondentów. Szczegółową charakterystykę badanej populacji przedstawiono w tab. 1.

Rezultaty przeprowadzonych badań poddano analizie statystycznej wykorzystując komputerowy pakiet Statistica 5.1. W celu zbadania zależności między cechami opisującymi konsumenta a cechami opakowania oraz informacjami zamieszczonymi na opakowaniach wykorzystano test niezależności χ^2 oraz współczynnik τ -c Kendalla, pozwalający określić kierunek istniejącej zależności [9, 10].

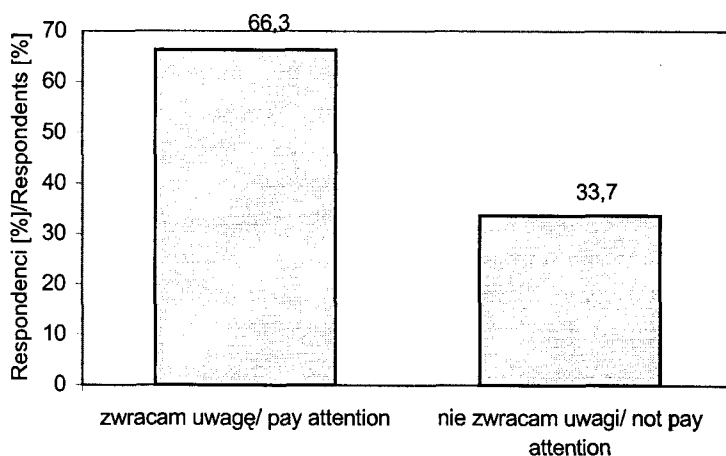
Tabela 1

Charakterystyka badanej populacji.
Characteristics of population.

Respondenci/Respondents		Liczebność/Quantity	[%]
Płeć/Sex	kobiety	355	71
	mężczyźni	144	29
Wiek/Age	do 18 lat	26	5
	19 – 35 lat	231	46
	36 – 60 lat	219	44
	pow. 60 lat	23	5
Wykształcenie/Education	podstawowe	36	7
	zawodowe	78	16
	średnie	257	51
	wyższe	128	26
Liczebność rodziny/ Greatness of family	1 osoba	41	8
	2 osoby	85	17
	3 osoby	139	28
	> 3 osoby	234	47
Miesięczny dochód na 1 os. w gosp. dom/ Income	do 300 zł	81	16
	300 – 600 zł	241	48
	600 – 1000 zł	137	28
	> 1000 zł	40	8
Ogółem/Total		499	100

Wyniki i dyskusja

Zdecydowana większość ankietowanych (66,3%) zwracała uwagę na opakowania produktów mleczarskich (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ opakowania na decyzje zakupu produktów mleczarskich.

Fig. 1. Influence of packaging on purchase decision of dairy products.

Tabela 2

Wpływ opakowania na decyzje zakupu produktów mleczarskich w opinii konsumentów z rejonu Polski południowo – wschodniej [%].

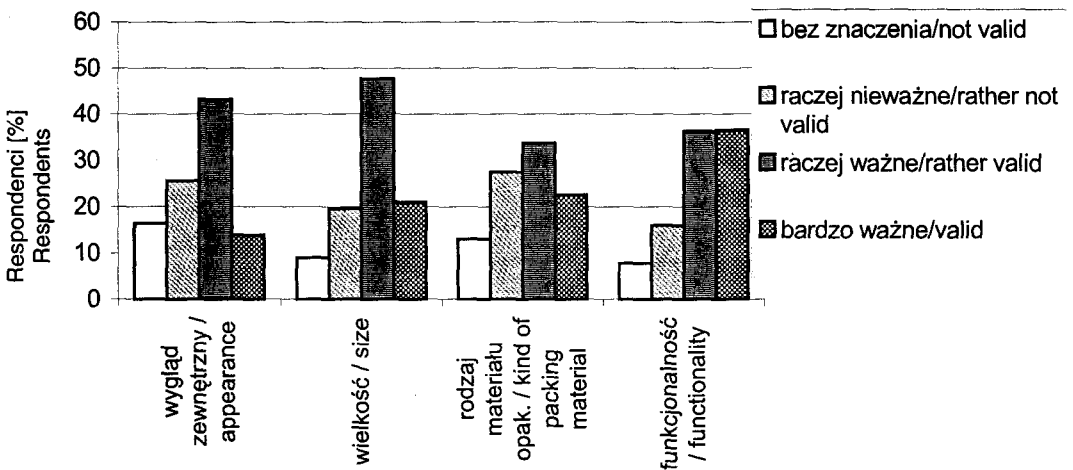
Influence of packaging on purchase decision of dairy products [%].

Respondenci/Respondents		Zwracam uwagę/ Pay attention	Nie zwracam uwagi/ Not pay attention
Płeć/Sex	kobiety	67,6	32,4
	mężczyźni	63,2	36,8
Wiek/Age	do 18 lat	69,2	30,8
	19 – 35 lat	70,9	29,1
	36 – 60 lat	64,1	35,9
	pow. 60 lat	39,1	60,8
Wykształcenie/ Education	podstawowe	69,4	30,6
	zawodowe	48,7	51,3
	średnie	69,5	30,5
	wyższe	70,3	29,7
Liczebność rodziny/ Greatness of fam- ily	1 osoba	56,1	43,9
	2 osoby	61,2	38,8
	3 osoby	72,7	27,3
	> 3 osoby	66,2	33,8
Miesięczny dochód na 1 os. w gosp. dom./Income	do 300 zł	67,9	32,1
	300 – 600 zł	62,7	37,3
	600 – 1000 zł	70,6	29,4
	> 1000 zł	70,0	30,0
Ogółem/Total		66,3	33,7

Nie miały tu znaczenia płeć, wiek, wykształcenie, dochód czy liczba osób w rodzinie konsumenta. Wyjątek stanowiły osoby w wieku powyżej 60 lat, z których większość, bo ponad 60% nie zwracała uwagi na opakowanie (tab. 2).

Okazuje się więc, że opakowanie w szczególny sposób spełnia swoją funkcję promocyjną. Większość decyzji o zakupie konsument podejmuje bezpośrednio przed półką sklepową, a wobec tego dużego znaczenia nabiera efektowne opakowanie produktów. Jedynie dla około 33% ankietowanych opakowanie nie miało żadnego znaczenia przy wyborze produktów mleczarskich.

Wygląd zewnętrzny opakowania, jego szata graficzna podczas decyzji zakupu produktów mleczarskich zaledwie dla 14% respondentów miało bardzo duże znaczenie. Większą uwagę przywiązywali oni do funkcjonalności (dla 36,5% ankietowanych miała bardzo duże znaczenie) i do wielkości opakowań (dla 21% miała bardzo duże znaczenie, a dla 47,5% duże) (rys. 2).



Rys. 2. Hierarchia czynników decydujących o wyborze rodzaju opakowania.

Fig. 2. Hierarchy of factors about choice of kind of packaging.

Rodzaj materiału, z którego zostało wykonane opakowanie i jego uciążliwość dla środowiska był czynnikiem kształtującym zachowania konsumentów w średnim stopniu. Zadowolającym był fakt, że tylko dla 13% respondentów czynnik ten nie miał znaczenia. Zauważyć można wzrost zainteresowania tym czynnikiem w odniesieniu do badań przeprowadzonych w 1996 roku [12].

Weryfikacja testem χ^2 wykazała istotne zależności pomiędzy wyglądem zewnętrznym opakowania a wykształceniem oraz dochodem konsumentów (wskazują na to wartości testu χ^2 oraz współczynnika τ -c). Ponadto dodatkowo wartości współczynni-

ka τ -c świadczą o tym, iż wraz ze wzrostem poziomu wykształcenia konsumentów oraz wielkością dochodu wzrastało znaczenie wyglądu zewnętrznego opakowania. Podobne zależności stwierdzono pomiędzy liczebnością rodziny a rodzajem materiału opakowaniowego. Dla ankietowanych posiadających 3 i więcej członków rodziny ważna była funkcjonalność opakowania i rodzaj materiału, z którego jest wykonane. Rodzaj materiału opakowaniowego był również ważniejszy dla kobiet niż dla mężczyzn (ujemna wartość współczynnika τ -c) (tab. 3).

Tabela 3

Wpływ czynników socjo-ekonomicznych na decyzję wyboru rodzaju opakowania.
Influence of social-economic traits on purchase decision of kind of packaging.

Wyszczególnienie/ Specification		Płeć/Sex	Wiek/Age	Wykształcenie/ Education	Liczebność rodziny/ Greatness of family	Dochód/ Income
Wygląd zewnętrzny/ External appearance	χ^2	3,7403	24,0672*	28,0112*	25,7228*	21,7971*
	τ - c	-0,0802	-0,0712	0,1033	-0,0072	0,1103
Wielkość/Greatness	χ^2	1,6675	22,6014*	5,2614	8,5004	13,6980
	τ - c	0,0375	0,0306	-0,0036	-0,0419	0,0632
Rodzaj materiału opa- kowaniowego/ Kind of packaging material	χ^2	8,4834*	22,3433*	21,5391*	18,1806*	8,6429
	τ - c	-0,1046	-0,0720	0,0546	0,1181	0,0059
Funkcjonalność/ Functionality	χ^2	6,7129	21,4380*	5,2632	21,3607*	9,8909
	τ - c	-0,1125	0,0216	0,0620	0,1102	0,0042

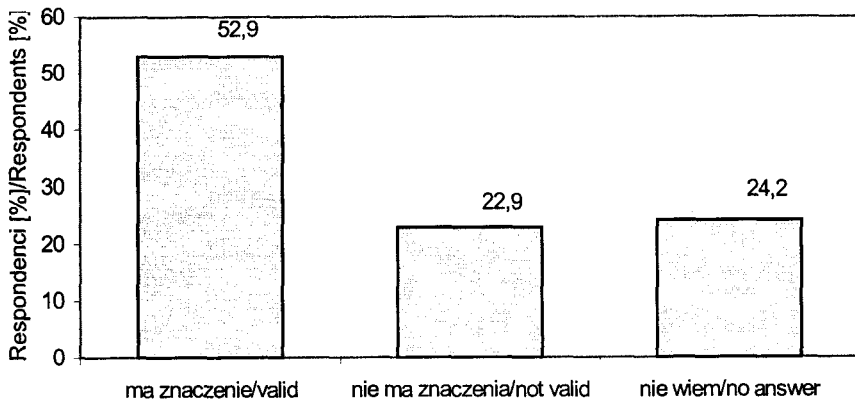
* - wartość istotna na poziomie $\alpha < 0,05$

* - significance at significant level $\alpha < 0,05$

Rodzaj materiału opakowaniowego, z którego zostało wykonane opakowanie i jego uciążliwość dla środowiska jest czynnikiem kształtującym zachowania konsumentów w dużym stopniu.

Bardzo ważnym elementem działań marketingowych jest utrwalenie wśród konsumentów pozytywnego wizerunku opakowania. Ponad 50% ankietowanych stwierdziło, że wygląd zewnętrzny opakowania sugeruje o jakości produktów mleczarskich (rys. 3).

Weryfikacja testem χ^2 wykazała, że konsumenci bez względu na płeć, wiek, wykształcenie, w podobnym stopniu postrzegali wygląd zewnętrzny opakowania jako wskaźnik jego jakości. W przypadku liczebności rodziny oraz dochodu zaobserwowano statystycznie istotną zależność jednakże bardzo słabą (niskie wartości współczynnika τ -c) (tab. 4).



Rys. 3. Wpływ wyglądu zewnętrznego opakowania na postrzeganie jakości produktów mleczarskich.

Fig. 3. Influence of outward appearance of packaging on perception of dairy products quality.

Tabela 4

Wpływ czynników socjo-ekonomicznych na postrzeganie opakowania jako wskaźnika jakości produktów mleczarskich.

Influence of social-economic factors on perception of packaging as an index of quality of dairy products.

Wyszczególnienie / Specification		Płeć / Sex	Wiek / Age	Wykształcenie / Education	Liczebność rodziny / Greatness of family	Dochód / Income
Wpływ wyglądu zewnętrznego na jakość / Influence of appearance on the quality	χ^2	0,0665	4,5314	10,2426	18,9919*	17,8774*
	τ -c	-0,0092	0,0077	0,0005	-0,0378	-0,0144

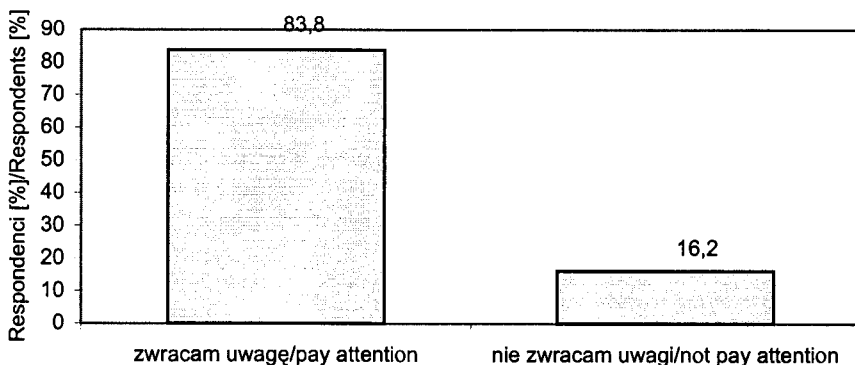
* - wartość istotna na poziomie $\alpha < 0,05$.

* - significance at significant level $\alpha < 0,05$

Na informacje zamieszczone na opakowaniach produktów mleczarskich zwracało uwagę ponad 83% ankietowanych (rys. 4).

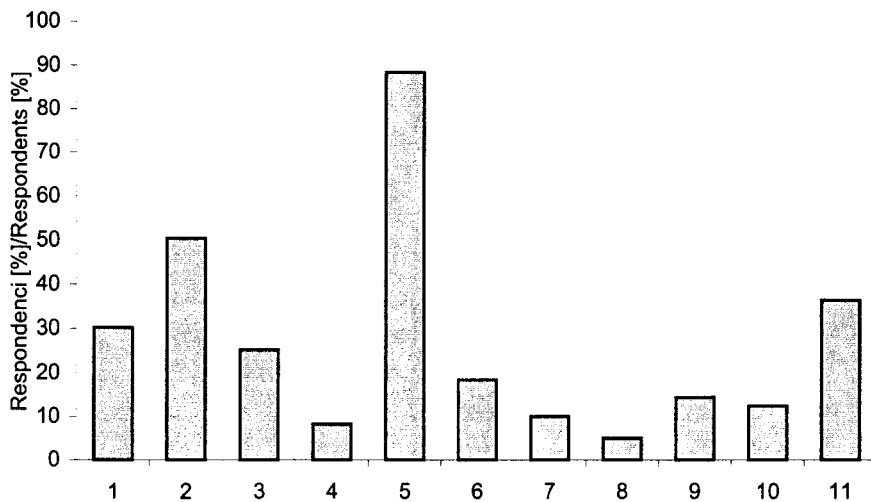
Najważniejszą informacją na opakowaniach produktów mleczarskich okazała się informacja o terminie przydatności do spożycia (rys. 5).

Zwracało na nią uwagę 88,6% respondentów. Termin przydatności produktów do spożycia jest ciągle najważniejszą informacją decydującą o zakupie [13]. Produkty mleczne są artykułami charakteryzującymi się krótkim okresem przydatności do spożycia, dlatego ta informacja jest tak istotna. Często jednak informacja o terminie przydatności do spożycia jest podana na opakowaniu mało czytelnie, co utrudnia jej odczytanie i w efekcie może powodować chęć rezygnacji z zakupu.



Rys. 4. Informacje na opakowaniach produktów mleczarskich w opinii konsumentów Polski południowo – wschodniej.

Fig. 4. Information on packaging of dairy products in opinion of consumers.



- 1 – Wykaz składników użytych do produkcji / List of production components
- 2 – Zawartość składników odżywczych / Content of nutritive components
- 3 – Kaloryczność / Calorific value
- 4 – Sposób utrwalania / Way of preservation
- 5 – Termin przydatności do spożycia / Term of consumption
- 6 – Warunki przechowywana / Storage conditions
- 7 – Sposób użycia / Directions for use
- 8 – Adres producenta / Address of producer
- 9 – Znaki jakości / Quality marks
- 10 – Obecność substancji dodatkowych / Presence of additives
- 11 – Zawartość tłuszczu / Fat content

Rys. 5. Hierarchia informacji na opakowaniach produktów mleczarskich.

Fig. 5. Hierarchy of information on packaging of dairy products.

Tabela 5

Wpływ czynników socjo-ekonomicznych na ważkość informacji na opakowaniach produktów mleczarskich.

Influence of social-economic factors on validity of information on packaging of dairy products.

Wyszczególnienie/ Specification		Płeć/Sex	Wiek/Age	Wykształcenie/ Education	Liczebność rodziny/ Greatness of family	Dochód/ Income
Wykaz składników użytych do produk- cji / List of produc- tion components	χ^2	0,3083	8,6062*	5,5394	12,3653*	7,0316
	τ -c	0,0250	0,0413	0,0630	-0,0820	0,0135
Zawartość składni- ków odżywczych / Content of nutritive components	χ^2	4,1373*	10,5548*	7,2192	13,6793*	6,1778
	τ -c	-0,0914	-0,1185	0,1273	0,1739	0,0153
Kaloryczność / Calorific value	χ^2	2,4817	14,2598*	4,5260	4,4052	6,0488
	τ -c	-0,0708	-0,1118	-0,0573	0,0711	-0,0438
Sposób utrwalania/ Way of preservation	χ^2	3,6964	12,1815*	0,3743	5,3798	7,3436
	τ -c	0,0864	0,0405	0,0106	-0,0407	0,0338
Termin przydatności do spożycia / Term of consumption	χ^2	0,0568	15,9184*	5,5663	0,7637	7,3182
	τ -c	-0,0107	0,0798	0,0079	-0,0006	-0,0298
Warunki przech- wywania/ Storage conditions	χ^2	3,0251	11,0510*	24,1433*	5,5668	12,5031*
	τ -c	0,0782	0,0139	-0,1443	-0,0211	-0,0992
Sposób użycia/ Directions for use	χ^2	2,8271	5,0921	3,7995	6,5214	6,1066
	τ -c	0,0756	0,0621	0,0010	-0,0617	0,0246
Adres producenta/ Address of producer	χ^2	0,1504	1,6352	1,1295	2,6511	1,5603
	τ -c	-0,0174	0,0103	-0,0044	-0,0240	0,0144
Znaki jakości/ Quality marks	χ^2	1,4403	2,2943	1,3633	0,2800	0,6265
	τ -c	-0,0539	-0,0351	-0,0044	-0,0073	-0,0113
Obecność substancji dodatko- wych/Presence of additives	χ^2	2,9034	3,0670	0,4660	1,2172	0,7124
	τ -c	0,0766	0,0371	0,0101	-0,0301	0,0045
Zawartość tłuszczu/ Fat content	χ^2	0,0045	0,3694	1,8564	0,9636	3,8841
	τ -c	-0,0223	-0,0269	-0,0212	0,0190	0,0717

* - wartość istotna na poziomie $\alpha < 0,05$.

* - significance at significant level $\alpha < 0,05$

Kolejną ważną informacją okazała się informacja na temat zawartości składników odżywczych w produktach mleczarskich. Korzystało z tej informacji 50,5% ankieto-

wanych. Dodatnia wartość współczynnika τ -c wskazuje na wzrost zainteresowania tą informacją u osób pochodzących z liczniejszych rodzin, natomiast ujemna wartość tego współczynnika wskazuje na większy wpływ tej informacji na zakup produktów mleczarskich osób w wieku do 35 lat (tab. 5).

Trzecią w hierarchii była informacja o zawartości tłuszczu. Weryfikacja testem χ^2 nie wykazała wpływu żadnego z czynników socjo-ekonomicznych na postrzeganie tej informacji, co oznacza, że informacja o zawartości tłuszczu jest tak samo ważna bez względu na płeć, wiek, wykształcenie, liczebność rodziny czy też dochód konsumentów (tab. 4). Podobnie jest w przypadku informacji o składnikach użytych do produkcji, która była ważna dla 30% ankietowanych.

Dla 25% respondentów istotną okazała się informacja o kaloryczności. Informacja ta jest skorelowana z wiekiem konsumentów. Ujemne wartości współczynnika τ -c pozwalają stwierdzić, że im starszy był konsument tym mniej uwagi poświęcał tej informacji.

W przypadku informacji o warunkach przechowywania (18% wskazań) zauważamy ujemną korelację z wykształceniem respondentów. Świadczy to o tym, że informacja ta miała mniejsze znaczenie dla osób z wyższym wykształceniem.

Pozostałe informacje (obecność substancji dodatkowych, znaki jakości, sposób użycia, sposób utrwalania oraz adres producenta) okazały się mało istotne dla konsumentów produktów mleczarskich (rys. 5).

Wnioski

1. Większość ankietowanych (66,3%) zwracała uwagę na opakowania kupowanych przez siebie produktów mleczarskich. Wyjątek stanowiły osoby w wieku powyżej 60 lat, z których ponad 60% nie zwracało uwagi na opakowanie.
2. Wśród czynników decydujących o wyborze danego rodzaju opakowania przez konsumentów produktów mleczarskich, bardzo ważna okazała się funkcjonalność opakowania. Kolejne pozycje zajęły takie czynniki jak: rodzaj materiału, z którego zostało wykonane opakowanie (jego uciążliwość dla środowiska), wielkość i wygląd zewnętrzny (szata graficzna) opakowania.
3. Wygląd zewnętrzny opakowania, w opinii wszystkich konsumentów niezależnie od wieku, płci czy wykształcenia, był czynnikiem podwyższającym jakość produktów mleczarskich, stąd też producenci artykułów mleczarskich powinni zwrócić uwagę na znalezienie i eksponowanie szczególnych cech opakowania, które mogą świadczyć o jakości produktów.
4. Zdecydowana większość konsumentów zwracała uwagę na termin przydatności do spożycia produktów mleczarskich (88,6%). Stąd też przedsiębiorstwa mleczarskie powinny zwrócić uwagę na prawidłowe znakowanie opakowań produktów

mleczarskich ze szczególnym uwzględnieniem wyraźnego i rzetelnego podania na opakowaniu informacji o terminie przydatności do spożycia.

5. Większość informacji zamieszczanych na opakowaniach produktów mleczarskich nie była skorelowana z badanymi czynnikami socjo-ekonomicznymi. Statystycznie istotne zależności stwierdzono tylko w przypadku zawartości składników odżywczych, kaloryczności oraz warunków przechowywania.
6. Celem kształtowania pozytywnego wizerunku opakowań produktów mleczarskich producenci powinni podwyższać ich funkcjonalność (np. zmiana kształtu, ulepszenie sposobów i rodzajów zamykania i otwierania) oraz dbać o wyraźne eksponowanie informacji o terminie przydatności do spożycia.

Literatura

- [1] Cichoń M.: Opakowanie w towaroznawstwie, marketingu i ekologii. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław 1996.
- [2] Cichoń Z.: Nowoczesne opakownictwo żywności. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław 1996.
- [3] Colin F., Hales.: Opakowanie jako instrument marketingu. PWE, Warszawa 1999.
- [4] Górna J.: Wpływ opakowania na zakupy artykułów nabiałowych. *Przeł. Mlecz.*, 1, 2000, 21-24.
- [5] Grabowska B.: Rola opakowań w strategii marketingowej firmy. *Opakowanie*, 2, 2001, 6-9.
- [6] Jakowski S.: Preferencje użytkowników oraz wymagania jakie powinno spełniać nowoczesne opakowanie. *Opakowanie*, 9, 2000, 12-14.
- [7] Thomas Michael J.: Podręcznik marketingu. PWN, Warszawa 1998.
- [8] Panfil-Kuncewicz H.: Znaczenie i funkcje opakowań produktów spożywczych w dystrybucji i marketingu. *Przem. Spoż.*, 8, 1998, 18-20.
- [9] Sobczyk M.: Statystyka. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2000.
- [10] Stanisław A.: Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach z medycyny. StatSoft Polska, Kraków 1988, 224-238.
- [11] Szczęśna T., Górecka D., Szerfenberg E.: Opakowanie jako czynnik stymulujący zakupy mleka i jogurtu. *Przeł. Mlecz.*, 8, 1997, 230-232.
- [12] Świda J., Sikora T.: Model zachowania konsumenta na rynku produktów mleczarskich. *Żywność. Technologia. Jakość*, 4 (21), 1999, 152-161.
- [13] Świda J., Chorób R.: Informacje na opakowaniach produktów mleczarskich – opinie konsumentów. *Zesz. Tow. Nauk. w Rzeszowie, Seria 4, Zeszyt 7*, 1999, 7-16.

CONSUMERS' OPINION ON DAIRY PRODUCTS PACKAGING

Summary

The aim of this paper was to present the consumers' opinion on the image of dairy products packaging and to show the most important factors which decided about choice of kind of packaging as well as to recognize the opinions about information on packaging. The investigations were carried by inquiry method in south-east region of Poland. The functionality of packages and the exposition of the information about term of consumption had the greatest influence on the positive perception of packaging. ❖

TOMASZ ZIĘBA, BARBARA BŁYSKAL

BIODEGRADACJA TWORZYWA SPORZĄDZONEGO Z POLIMERÓW SYNTETYCZNYCH I SKROBI ZIEMNIACZANEJ

Streszczenie

Badaniu poddano tworzywo sporządzone z kompozytu skrobi z kopolimerem etylen-kwas akrylowy i gliceryny oraz polietylenu. Analizowano wpływ trzy- i sześciomiesięcznego działania mikroflory glebowej na wybrane właściwości tworzywa. Wyniki wykazały, że działalność drobnoustrojów występujących w glebie, szczególnie należących do rodzajów: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Paecilomyces*, *Bacillus* i *Streptomyces*, w obydwu przyjętych w doświadczeniu okresach badawczych, spowodowała obniżenie, w porównaniu z próbami kontrolnymi, wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu oraz zmniejszenie masy wszystkich badanych wariantów tworzywa. Proces moczenia i prażenia materiału nie wpłynął na zwiększenie stopnia jego degradacji w czasie trwania eksperymentu.

Wstęp

Wiele opakowań stosowanych w przemyśle spożywczym wytwarzanych jest z tworzyw syntetycznych, głównie pochodnych produktów przerobu ropy naftowej. Niewielki stopień rozkładu tych materiałów w środowisku naturalnym powoduje, że ich udział w odpadach z roku na rok wzrasta, stanowiąc poważny problem gospodarczy i ekologiczny [15, 26]. Główną masę odpadów komunalnych w Polsce (ok. 70%) stanowią odpady spożywcze, frakcja drobna (0–10 mm) oraz papier i tektura. W pozostałej, trudno degradowalnej części odpadów tworzywa sztuczne stanowią ok. 12% w stosunku wagowym, tj. ok. 30% w ujęciu objętościowym [12].

Jednym ze sposobów zmniejszenia trwałości syntetycznych materiałów opakowaniowych i zredukowania ich objętości podczas składowania jest sporządzenie tworzyw z polimerów syntetycznych i substancji naturalnych, łatwo ulegających degradacji, m.in. skrobi i celulozy [16, 22]. Skrobia może być dodawana w postaci nieprze-

tworzonej – jako tzw. wypełniacz, w ilości ok. 10%. Stosując skrobię przetworzoną (zmodyfikowaną) można zwiększyć jej udział do ponad 40% [2]. Większa zawartość skrobi w tworzywie wpływa na wyraźne pogorszenie jego właściwości funkcjonalnych [13].

Spowodowane jest to osłabieniem jego struktury wskutek braku wiązań między hydrofilową skrobią a hydrofobowym polimerem [25]. Jednym ze sposobów zwiększenia kompatybilności skrobi jest łączenie jej z innym polimerem o charakterze polarnym, m.in. polioctanem winylu czy kopolimerem etylen-kwas akrylowy [8, 14].

Duże znaczenie mikroorganizmów w procesie biodegradacji wynika z co najmniej dwójakiego ich działania na polimer, tj. rozkładu enzymatycznego, odbywającego się na zewnątrz mikroorganizmów pod wpływem enzymów zewnątrzkomórkowych oraz mechanicznego uszkodzenia spowodowanego wzrostem żywych komórek. W tworzywach zawierających skrobię istnieje pewna jej zawartość, powyżej której jest całkowicie dostępna dla enzymów mikroorganizmów. W tworzywach polietylenowo-skrobiowych wynosi ona ok. 42% wagowych, co odpowiada ok. 31% objętościowym. Powyżej tej zawartości skrobia jest rozkładana przez drobnoustroje, a drugi składnik ulega rozproszeniu; poniżej – skrobia jest usuwana jedynie z powierzchni i tworzą się wgłębienia o różnych rozmiarach [24].

Celem pracy było określenie wpływu trzy- i sześciomiesięcznego działania mikroflory glebowej na tworzywo opakowaniowe sporządzone z kompozytu skrobi z kopolimerem etylen-kwas akrylowy i gliceryny oraz polietylenu.

Materiał i metody badań

Materiał

Badania procesu biodegradacji prowadzono na próbach tworzywa (sześć wariantów), różniących się między sobą zawartością kompozytu skrobi w tworzywie oraz poddaniem lub nie poddaniem procesowi moczenia i prażenia. (tab. 1).

Tworzywo opakowaniowe sporządzano w dwóch etapach. W pierwszym etapie skrobię ziemniaczaną (8 części) łączono z kopolimerem etylen-kwas akrylowy (2 części) i gliceryną (2 części). Użyto polimer syntetyczny EAA (kopolimer etylen-kwas akrylowy) Primacor 5980 firmy DOW Europe o zawartości 20% kwasu akrylowego [7]. Tak sporządzony kompozyt skrobi mieszano, w drugim etapie, z polietylenem o małej gęstości LDPE Malen E FGBS, wyprodukowanym przez Petrochemię Płock S.A., w stosunku 3:7, 5:5 i 7:3 (co odpowiada zawartości 20,0, 33,3 i 46,7% skrobi), a następnie formowano folię metodą walcowania i prasowania [10]. Otrzymane arkusze folii, o grubości 0,1 cm, cięto na paski o długości 10 cm i szerokości 1 cm. Część pasków przetrzymywano w wodzie przez 3 doby, a następnie prażono w temperaturze 200°C w celu rozluźnienia struktury materiału. Proces prażenia namoczonych pasków

folii, na skutek gwałtownego odparowywania wody, powodował powstawanie w tworzywie drobnych pęcherzyków.

Przeprowadzenie biodegradacji tworzywa

Test glebowy. Próbkę tworzywa, przygotowane w sposób opisany powyżej, umieszczano w skrzynkach z mikrobiologicznie aktywną glebą. Gleba zawierała w równych częściach: piasek rzeczny, torf, ziemię kompostową, i dobrze przegniły obornik [23]. Hodowle prowadzono przez okres trzech i sześciu miesięcy, w termostacie, w temperaturze $28 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności gleby rzędu 30-40%.

Izolacja mikroorganizmów. Po określonym czasie inkubacji w glebie materiał wyjmowano, a następnie poddawano wnikliwej obserwacji pod mikroskopem stereoskopowym (pow. $136\times$). Zaobserwowane na materiale drobnoustroje izolowano i pasażowano do uzyskania czystych kultur. Określenia przynależności systematycznej wyodrębnionych mikroorganizmów dokonywano w oparciu o wytyczne zawarte w odpowiednich kluczach i monografiach [4, 9, 19, 20].

Metody badania biodegradacji tworzywa

W niniejszej pracy zastosowano cztery metody oceny stopnia biodegradacji badanego tworzywa: ocenę cech morfologicznych, ubytek suchej masy tworzywa, pomiar właściwości mechanicznych, badania mikroskopowe.

Cechy morfologiczne. Po zmyciu gleby i wysuszeniu pasków określano ich cechy morfologiczne, prowadząc obserwacje pod mikroskopem stereoskopowym. Zwracano uwagę na wystąpienie zmian barwy oraz obecność ubytków materiału, jako najbardziej widocznych oznak wzrostu drobnoustrojów na powierzchni danego materiału.

Ubytek suchej masy. Ubytek suchej masy tworzywa określano na podstawie bilansu masy partii (10 pasków) folii przed i po przeprowadzonym teście glebowym oraz ich suchej substancji (oznaczonej metodą grawimetryczną).

Pomiar właściwości mechanicznych. Wyznaczanie wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w aparacie wytrzymałościowym Hackert 10/1 (przedstawione wartości stanowią średnią z 10 pomiarów). Badania prowadzono przy szybkości rozciągania 5 mm/min. Odległość początkowa pomiędzy szczękami wynosiła 50 mm.

Badania mikroskopowe. Obserwacje przełomów poprzecznych badanego tworzywa prowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) firmy Joel, typ JSM-5500 LV. Paski tworzywa łamano poprzecznie, a uzyskane przełomy naporowywano metodą próżniową węglem, a następnie złotem o grubości 1 nm.

Wyniki i dyskusja

Wyzolowane mikroorganizmy. W rezultacie izolacji, a następnie identyfikacji uzyskano 8 gatunków grzybów należących do czterech rodzajów: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Paecilomyces*, a także bakterie z rodzajów *Bacillus* i *Streptomyces*. W literaturze przedmiotu podaje się, że przedstawiciele czterech z wyizolowanych rodzajów drobnoustrojów posiadają zdolność wytwarzania enzymów amylolitycznych, tj. *Aspergillus*, *Fusarium*, *Bacillus* i *Streptomyces* [17, 18, 21]. Dane literaturowe wskazują również, że przedstawiciele wszystkich z wymienionych rodzajów izolowano z rozmaitych polimerów syntetycznych [1, 11]. Można więc stwierdzić, iż w uzyskanej grupie mikroorganizmów znajdują się zarówno te posiadające zdolność rozkładu skrobi, jak również takie, dla których źródłem składników odżywczych są inne wprowadzone do materiału substancje.

Cechy morfologiczne. W wyniku działalności mikroflory glebowej następowały wyraźne różnice w barwie oraz powierzchni próbek tworzywa, w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Barwa folii z żółto-beżowej zmieniała się na szaro-brązową, z ciemnymi, brązowymi i bordowymi plamkami. Intensywność barwy i ilość plam oraz zmiany porowatości były tym wyraźniejsze im większa była zawartość kompozytu skrobi w tworzywie.

Ubytek suchej masy tworzywa. Wyniki pomiarów ubytku suchej masy tworzywa po 3 i 6 miesiącach trwania doświadczenia przedstawiono w tab. 1.

Przetrzymywanie w środowisku glebowym powodowało zmianę nie tylko wyglądu zewnętrznego pasków, ale także ich masy. Zmniejszenie zawartości suchej masy tworzywa zależało od udziału kompozytu skrobi w tworzywie i czasu przetrzymywania w glebie. Ubytek masy tworzywa wahał się od kilku procent, w tworzywach zawierających 30% kompozytu skrobi, do ok. 45% w tworzywach zawierających 70% kompozytu skrobi.

Tworzywo zawierające najmniejszą ilość kompozytu skrobi, podczas 6 miesięcy przetrzymywania w glebie, traciło około 16% masy składników łatwo degradowalnych (skrobia i gliceryna). Podobne wyniki otrzymano poddając folię o zawartości 6% skrobi trzynastomiesięcznemu działaniu środowiska morskiego [6], a przetrzymując takie samo tworzywo przez dwa lata w wysypisku odpadów komunalnych – biodegradacji uległo ok. 30% skrobi [5]. Próbkę tworzywa zawierającą 50% kompozytu skrobi, podczas sześciomiesięcznego działania środowiska glebowego, traciły średnio 23% suchej masy, co odpowiada 54% ubytkowi łącznej masy skrobi i gliceryny. W tworzywie, w którym ilościowy stosunek kompozytu skrobi do polietylenu wynosił 7:3, zawartość suchej masy zmniejszyła się o ok. 45%, co stanowi 77% masy składników łatwo degradowalnych. Zastosowany przed testem glebowym proces moczenia i prażenia, mający na celu mechaniczne rozluźnienie struktury materiału, nie wpłynął w sposób znaczący na przyspieszenie procesów degradacyjnych. Zwiększanie się ilości rozkłada-

nych substancji wraz ze wzrostem zawartości kompozytu skrobi w tworzywie można tłumaczyć większą ilością łatwo dostępnego dla drobnoustrojów węgla.

Tabela 1

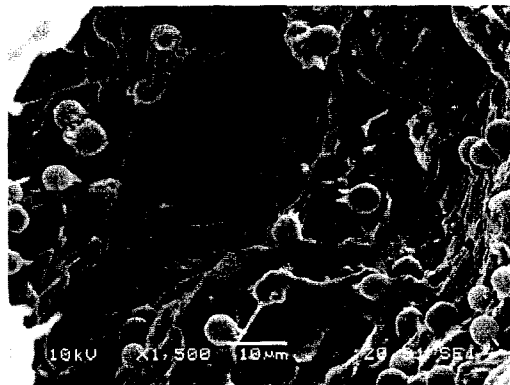
Średnie wartości wybranych parametrów tworzywa opakowaniowego o zróżnicowanej zawartości kompozytu skrobi, poddanego działaniu mikroflory glebowej przez określony czas.

Mean values of weight loss, elongation and tensile strength of various types of polyethylene films after exposure to soil microorganisms at given time.

Rodzaj próby/ Sample type	Zawartość kompozytu skrobi w tworzywie/ Starch composite content in polyethylene film	Czas działania mikroflory glebowej [miesiące]/ Time of exposure to soil microbes [months]	Średnie wartości ubytku suchej masy [%]/ Mean values of weight loss [%]	Średnie wartości wydłużenia przy zerwaniu [%]/ Mean values of elongation [%]	Średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie [MPa]/ Mean values of tensile strength [MPa]
Próby nie prażone/ Non-roasted samples	30 %	0	0	54,40	9,45
		3	1,24	36,70	7,63
		6	3,59	27,80	8,16
	50 %	0	0	37,10	8,25
		3	9,14	8,70	5,73
		6	24,21	8,80	5,91
	70 %	0	0	16,90	8,46
		3	27,82	5,70	2,95
		6	46,67	5,70	3,27
Próby prażone roasted samples	30 %	0	0	34,30	9,45
		3	0,96	36,70	7,63
		6	3,69	18,60	8,19
	50 %	0	0	28,00	5,77
		3	17,04	8,70	5,73
		6	21,50	7,60	5,51
	70 %	0	0	16,40	3,32
		3	37,20	5,70	2,95
		6	41,40	5,30	2,77

Przeprowadzone w skaningowym mikroskopie elektronowym obserwacje próbek poddanych sześciomiesięcznemu działaniu mikroflory glebowej wykazały obecność zarodników grzybów, szczególnie licznych w tworzywie o 70% zawartości kompozytu skrobi (fot. 1).

Nasuwa się więc wniosek, iż miara biodegradacji, którą jest ubytek masy materiału jest obarczona błędem, albowiem pozostające w materiale drobnoustroje zaburzają rzeczywisty obraz ubytku masy samego materiału.



Fot. 1. Zdjęcie SEM przełomu poprzecznego tworzywa o 70% zawartości kompozytu skrobi, poddane- go sześciomiesięcznemu działaniu środowiska glebowego, przedstawiające obecność zarodni- ków grzybów wewnątrz tworzywa.

Phot. 1. SEM photograph of transverse break of blend film containing 70% of starch composite after six months of exposure to soil microorganisms showing fungal growth inside the film.

Właściwości mechaniczne. Wyniki przeprowadzonych pomiarów wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu zaprezentowano w tab. 1.

Zastosowany, przed poddaniem materiału działaniu mikroflory glebowej, proces moczenia i prażenia wpływał w znaczący sposób na wyjściowe właściwości wytrzymałościowe badanych prób, przy czym zmiany uzależnione były od zawartości kompozytu skrobi w tworzywie. Tworzywo o najmniejszej zawartości skrobi charakteryzowało się mniejszym wydłużeniem (o ok. 40%) i taką samą wytrzymałością na rozciąganie, natomiast tworzywo o największej zawartości skrobi było tak samo elastyczne przed i po zabiegu moczenia i prażenia, jednakże było o ponad połowę mniej wytrzymałe na rozciąganie.

Po sześciomiesięcznym okresie przetrzymywania badanej folii w glebie, wytrzymałość tworzywa na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu zmniejszało się, a wielkość tych zmian uzależniona była od zawartości kompozytu skrobi w tworzywie. Próbki już po 3 miesiącach osiągały najmniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie. Wytrzymałość folii z nieprażonego tworzywa o najmniejszej zawartości skrobi zmniejszała się z 9,45 MPa do 7,63 MPa, a tworzywa o największej zawartości skrobi z 8,46 MPa do 2,95 MPa.

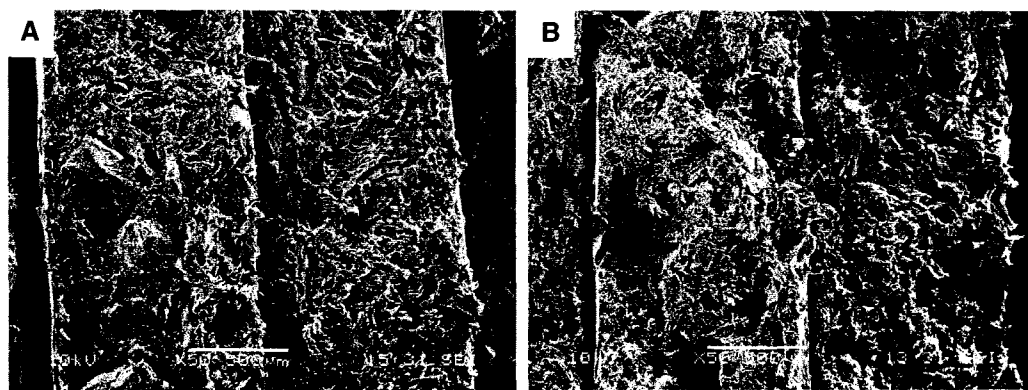
Wydłużenie przy zerwaniu tworzywa o średniej i dużej zawartości skrobi już po 3 miesiącach testu zmniejszyło się o około 70%, a dalsze przetrzymywanie w glebie nie powodowało zmian elastyczności.

Jedynie tworzywo o najmniejszej zawartości kompozytu skrobi, w czasie całego okresu przetrzymywania w glebie zmniejszyło swoją elastyczność z 54,4% przed testem, poprzez 36,7% po 3 miesiącach, do 27,8% wydłużenia przy zerwaniu po 6 mie-

siącach przetrzymywania w glebie. Badania innych autorów prowadzone z tworzywami o stosunkowo małej zawartości skrobi dowodzą zróżnicowania szybkości i stopnia degradacji, w zależności od zawartości skrobi i środowiska przetrzymywania [3, 5, 6, 27].

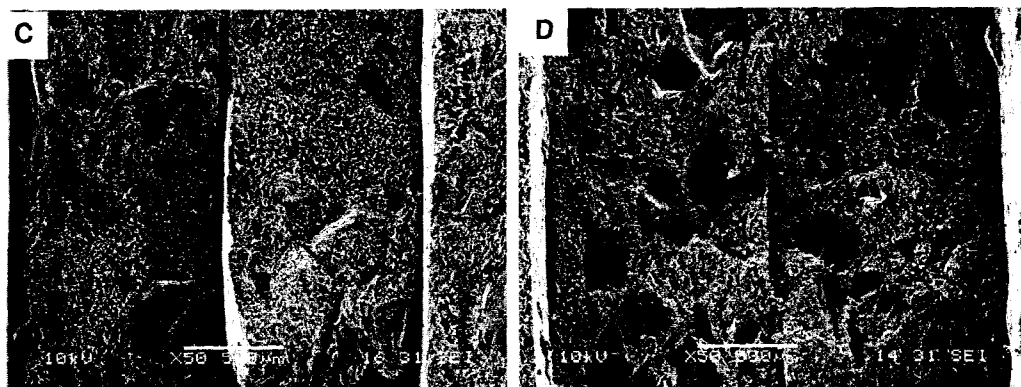
Proces prażenia i moczenia powodujący w większości przypadków obniżenie wyjściowych właściwości mechanicznych badanego tworzywa, nie przyczynił się do zwiększenia zakresu biodegradacji. Wpływał on jedynie na dynamikę zmian masy, wytrzymałości i elastyczności tworzywa zachodzących podczas przetrzymywania w glebie.

Badania mikroskopowe. Porównanie przełomów poprzecznych próbek, zawierających 50% (fot. 2) oraz 70% (fot. 3) kompozytu skrobi, wykonane w skaningowym mikroskopie elektronowym, przed testem glebowym i po nim, wykazały w obu przypadkach wyraźny ubytek części skrobiowej tworzywa po poddaniu go sześciomiesięcznemu działaniu bogatego mikrobiologicznie środowiska glebowego. Zawarta w tworzywie skrobia okazała się łatwo dostępnym źródłem węgla dla mikroorganizmów, które po jej zużyciu pozostawiły puste miejsca w matrycy polimerowej. Nieskrobiowa część tworzywa, po rozkładzie skrobi wykazuje rozluźnioną strukturę, powierzchnia materiału znacznie wzrasta i łatwiej może ulegać dezintegracji fizycznej i chemicznej oraz biodegradacji.



Fot. 2. Zdjęcia SEM przełomów poprzecznych tworzywa zawierającego 50% kompozytu skrobi: przed testem glebowym (fot. A) i po 6 miesiącach działania mikroflory glebowej (fot. B).

Phot. 2. SEM photographs of transverse break of blend films containing 50% of starch composite: before soil test (photofig. A) and after 6 months of exposure to soil microorganisms (photofig. B).



Fot. 3. Zdjęcia SEM przełomów poprzecznych tworzywa zawierającego 70% kompozytu skrobi: przed testem glebowym (fot. C) i po sześciu miesiącach działania mikroflory glebowej (fot. D).

Phot. 3. SEM photographs of transverse break of blend films containing 70% of starch composite: before soil test (photofig. C) and after six months of exposure to soil microorganisms – removal of starch composite (photofig. D).

Wnioski

1. Mikroorganizmami wyizolowanymi z tworzywa sporządzonego z kompozytu skrobi i polietylenu, poddanego działaniu środowiska glebowego przez okres trzech i sześciu miesięcy były: grzyby (*Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Paecilomyces*), bakterie właściwe (*Bacillus*) i promieniowce (*Streptomyces*).
2. W wyniku biodegradacji, tworzywa poddane testowi glebowemu charakteryzowały się mniejszą wytrzymałością na rozciąganie, mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu i posiadały mniejszą masę niż przed testem.
3. Znaczące zmiany właściwości mechanicznych, z wyjątkiem wartości wydłużenia przy zerwaniu, tworzywa prażonego o 30% zawartości kompozytu skrobi, nastąpiły już po trzech miesiącach trwania eksperymentu, wykazując niewielkie różnice po drugim okresie testu.
4. Ubytek zawartości suchej masy folii zależał od udziału kompozytu skrobi w tworzywie oraz od czasu przetrzymywania w glebie i wahał się od kilku procent w tworzywach zawierających 30% kompozytu skrobi (w obydwu okresach badawczych) do ok. 45% w tworzywach zawierających 70% kompozytu skrobi (po sześciu miesiącach testu). W wyniku zużycia przez drobnoustroje łatwo degradowalnej części tworzywa nastąpiło wyraźne rozluźnienie jego struktury, czyniąc je bardziej podatnym na dalsze procesy rozkładu.
5. Zastosowanie procesu moczenia i prażenia tworzywa przed poddaniem go półrocznemu działaniu środowiska glebowego nie doprowadziło do zwiększenia stopnia jego degradacji.

Literatura

- [1] Albertson A.-Ch.: Biodegradation of polymers in: Handbook of polymer degradation, eds. Hamid S.H., Amin M.B., Maadhah A.G., Marcel Dekker Inc., New York 1992, 345.
- [2] Arevalo-Nino K., Sandoval C.F., Galan L.J., Imam S.H., Gordon S.H., Greene R.V.: Starch – based extruded plastic films and evaluation of their biodegradate properties. *Biodegr.*, **7**, 1996, 231.
- [3] Barak P., Coquet Y., Holbah T., Molina J.A.E.: Biodegradability of polyhydroxybutyrate (co-hydroxyvalerate) and starch – incorporated polyethylene plastic films in soils. *J. Environ. Quality*, **20**, 1991, 173.
- [4] Breed R.S., Murray E.G.D., Smith N.R.: Bergey's manual of determinative bacteriology, The Williams&Wilkins Company, Baltimore 1957.
- [5] Breslin V. T.: Degradation of starch-plastic composites in a municipal solid waste landfill. *J. Environ. Polym. Degr.*, **1**, 1993, 127.
- [6] Breslin V. T., Boen Li.: Weathering of Starch – Polyethylene Composite Films in the Marine Environment. *J. Environ. Polym. Degr.*, **48**, 1993, 2063.
- [7] Fanta G.F., Swanson C.L., Doane W.M.: Complexing between starch and poly(ethylene-co-acrylic acid) – a comparison of starch varieties and complexing conditions. *Carbohydr. Polym.*, **17**, 1992, 51.
- [8] Fritz H. G., Widmann B.: Der Einsatz von Stärke bei der Modifizierung synthetischer Kunststoffe. *Starch*, **45**, 1993, 314.
- [9] Gilman J.C.: A manual of soil fungi, The Iowa State University Press, Ames, Iowa, USA 1971.
- [10] Golachowski A., Leszczyński W.: Właściwości tworzywa sporządzonego z polietylenu i skrobi modyfikowanych chemicznie. *Żywność. Technologia. Jakość*, **4 (13)**, 1997, 16.
- [11] International Biodeterioration Bulletin, The University of Aston in Birmingham, England, **10**, 1974, 1.
- [12] Kamiński Z.: Stan środowiska w Polsce. Raport Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska, Warszawa 1998.
- [13] Kim M., Pometto A.L.: Food packing potential of some novel degradable starch – polyethylene plastic. *J. Food Protect.*, **57**, 1994, 1007.
- [14] Kozłowski M.: Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998.
- [15] Leszczyński W.: Biodegradowalne tworzywa opakowaniowe. *Biotechn.*, **2(45)**, 1999, 50.
- [16] Leszczyński W.: Możliwości stosowania tworzyw biodegradowalnych w produkcji opakowań. Materiały II Konferencji Naukowej „Recykling Tworzyw Sztucznych” Jeseník (Czechy), 2000, 153.
- [17] Libudzisz Z., Kowal K.: Mikrobiologia techniczna. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000.
- [18] Ramesh M.V., Saha B.C., Mathupala S.P., Podkovyrov S., Zeikus G.: Biodegradation of starch and α -glycan polymers. In: *Biochemistry of microbial degradation*, ed. Ratledge C. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1994, 313.
- [19] Raper K.B., Fennel D.J.: The genus *Aspergillus*, The Williams&Wilkins Company, Baltimore 1965.
- [20] Raper K.B., Thom Ch., Fennel D.J.: A manual of the Penicillia, Hafner Publishing Company, New York 1968.
- [21] Singleton P.: Bakterie w biologii, biotechnologii i medycynie. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2000.
- [22] Stepaniak L.: Opakowania biodegradowalne na bazie skrobi. *Przem. Spoż.*, **10**, 1999, 18.
- [23] Szostak-Kotowa J., Woźniakiewicz T.: Wpływ mikroflory glebowej na rozkład folii opakowaniowych z tworzyw sztucznych. *Zesz. Nauk. AE w Krakowie*, **510**, 1998, 47.
- [24] Trznadel M.: Biorozkładalne materiały polimerowe. *Polim., Tworz. wielkocz.*, **9**, 1995, 485.

- [25] Walkowski A., Lewandowicz G., Fornal J.: Tworzywa biodegradowalne na bazie skrobi. *Opak.*, 3, 1995, 16.
- [26] Walkowski W., Lewandowicz G.: Tworzywa ekologiczne na bazie surowców skrobiowych. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 7, 1994, 15.
- [27] Zięba T., Gołachowski A., Gryszkin A.: Zmiany właściwości tworzywa biodegradowalnego zachodzące podczas przetrzymywania w różnych środowiskach. *Materiały II Konferencji Naukowej „Recykling Tworzyw Sztucznych”* Jeseník (Czechy), 2000, 163.

BIODEGRADATION OF BLEND FILM COMPOSED OF SYNTHETIC POLYMERS AND POTATO STARCH

S u m m a r y

Blend film was investigated. The influence of three and six months exposure to soil environment on selected characteristics of blend film was studied. Results indicated, that in two chosen experimental periods soil microorganisms, especially belonging to 6 fungal and bacterial genera: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Paecilomyces*, *Bacillus* and *Streptomyces*, were able to lower, in comparison with control samples, tensile strength, elongation and weight loss values in all tested samples. Soaking and roasting did not increase biodegradation rate during both periods of soil burial. ☒

GRAŻYNA MORKIS

PROBLEMATYKA ŻYWNOSCIOWA W USTAWODAWSTWIE KRAJOWYM

Publikujemy kolejny przegląd aktów prawnych, które ukazały się w Dzienniku Ustaw. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko rozumianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 16 lipca 2002 r.

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 11 czerwca 2002 r. w sprawie upoważnienia do prowadzenia oceny wartości użytkowej lub hodowlanej zwierząt oraz do publikowania wyników tej oceny (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 81, poz. 736).

Do prowadzenia oceny wartości użytkowej zwierząt oraz do publikowania wyników tej oceny upoważniono: Akademię Rolniczą w Poznaniu, Instytut Zootechniki w Krakowie, Krajowy Związek Hodowców Bydła Mięsnego w Parzniewie, Polski Klub Wyścigów Konnych w Warszawie, Polski Związek Hodowców Koni w Warszawie, Polski Związek Hodowców i Producentów Trzody Chlewnej „POLSUS” w Warszawie, Polski Związek Owczarski w Warszawie. Instytut Zootechniki w Krakowie został upoważniony do prowadzenia oceny wartości hodowlanej w zakresie oceny bydła, świń, owiec i kóz oraz do publikowania wyników tej oceny.

2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 24 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy stosowaniu i magazynowaniu środków ochrony roślin oraz nawozów mineralnych i organiczno-mineralnych (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 99, poz. 896).

Rozporządzenie określa wymagania bezpieczeństwa i higieny pracy przy stosowaniu i magazynowaniu środków ochrony roślin oraz nawozów mineralnych i organiczno-mineralnych.

Obowiązuje od dn. 5 września 2002 r.

3. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 17 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy w zakładach przemysłu cukierniczego

(Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 97, poz. 875).

Rozporządzenie określa szczegółowe wymagania bezpieczeństwa i higieny pracy w zakładach przemysłu cukierniczego.

Akt prawny obowiązuje od dn. 3 września 2002 r.

4. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 czerwca 2002 r. w sprawie określenia wzorów wniosków dotyczących zgód i zezwoleń na działania w zakresie organizmów genetycznie zmodyfikowanych (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 87, poz. 797).

Rozporządzenie określa wzory wniosków:

- wydanie zgody na zamknięte użycie organizmów genetycznie zmodyfikowanych
- oraz zamierzone uwolnienie organizmów genetycznie zmodyfikowanych do środowiska w celach innych niż wprowadzenie do obrotu,
- wydanie zezwolenia na wprowadzenie do obrotu, wywóz za granicę i tranzyt organizmów genetycznie zmodyfikowanych.

5. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 maja 2002 r. w sprawie szczegółowych warunków wytwarzania produktów rolnictwa ekologicznego (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 77, poz. 699).

Rozporządzenie określa szczegółowe warunki produkcji ogrodniczej, produkcji grzybów i produkcji drobiu w gospodarstwach ekologicznych.

6. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 maja 2002 r. w sprawie szczegółowego zakresu i kierunków działań oraz sposobów realizacji zadań Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa w zakresie gospodarowania środkami pochodzącymi z funduszy Unii Europejskiej (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 102, poz. 928).

Rozporządzenie określa szczegółowy zakres i kierunki działań oraz sposób realizacji zadań Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa w ramach realizacji Specjalnego Programu Akcesyjnego na Rzecz Rozwoju Rolnictwa i Obszarów Wiejskich, zwanego „programem SAPARD”.

7. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 27 czerwca 2002 r. w sprawie wymagań co do jakości masła i odtłuszczonego mleka w proszku zakupowanych w ramach interwencji przez Agencję Rynku Rolnego (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 98, poz. 888).

Rozporządzenie określa kryteria dokonywania przez Agencję Rynku Rolnego zakupu interwencyjnego masła i odtłuszczonego mleka w proszku oraz wymagania co do jakości tych wyrobów.

Nowe zasady obowiązują od 3 lipca 2002 r.

8. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 27 czerwca 2002 r. w sprawie kosztów transportu masła i odtłuszczonego mleka w proszku (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 98, poz. 889).

- Rozporządzenie określa zasady pokrywania kosztów transportu masła i odtłuszczonego mleka w proszku, skupowanego przez Agencję Rynku Rolnego.
9. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 25 czerwca 2002 r. w sprawie ustanowienia Pełnomocnika Rządu do Spraw Dostosowania Polskiego Rolnictwa do Wymogów Unii Europejskiej (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 96, poz. 847).
Ustanowiono Pełnomocnika Rządu do Spraw Dostosowania Polskiego Rolnictwa do Wymogów Unii Europejskiej. Do zadań Pełnomocnika należą sprawy dotyczące usprawnienia i koordynacji procesu dostosowania polskiego rolnictwa do wymogów Unii Europejskiej w zakresie m.in.: produkcji, obrotu i jakości artykułów rolno-spożywczych.
Pełnomocnik rozpoczął działalność z dn. 1 lipca 2002 r.
10. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 25 czerwca 2002 r. w sprawie szczegółowych warunków zawierania i wykonywania umów sprzedaży między przedsiębiorcami a konsumentami (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 96, poz. 851).
Rozporządzenie określa szczegółowe warunki zawierania i wykonywania, w zakresie działalności przedsiębiorstwa, umów sprzedaży m.in. wyrobów rolno-spożywczych z udziałem konsumentów oraz zasady i tryb postępowania w tych sprawach.
Za sprzeczne z dobrymi obyczajami uznaje się działania przedsiębiorców w szczególności polegające na wprowadzającym w błąd oznaczaniu towarów oraz udzielaniu nieprawdziwych informacji o właściwościach towarów.
Rozporządzenie weszło w życie z dn. 1 lipca 2002 r.
11. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 20 czerwca 2002 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie ustanowienia obowiązku pobierania opłaty celnej dodatkowej od niektórych towarów rolnych przywożonych z zagranicy (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 96, poz. 859).
Wprowadzono nowe stawki opłaty celnej dodatkowej od niektórych towarów rolnych przywożonych z zagranicy, takich jak: mięso wieprzowe, mięso z drobiu, jaja, pomidory, ogórki oraz mąka.
12. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 19 czerwca 2002 r. w sprawie szczegółowego zakresu zbieranych danych rynkowych (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 86, poz. 781).
Rozporządzenie określa: szczegółowy zakres zbieranych danych rynkowych, sposób wyłaniania przedsiębiorców obowiązanych do przekazywania danych rynkowych oraz formy i terminy przekazywania danych rynkowych.
Szczegółowy zakres zbieranych danych rynkowych obejmuje dane w zakresie poziomu ceny oraz wielkości obrotu wołowiny i cielęciny, wieprzowiny, baraniny, zbóż, drobiu, roślin oleistych, jaj, cukru, mleka, owoców i warzyw.
13. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju wsi z dnia 4 czerwca 2002 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie stawek opłat za dokonanie oceny i wydanie orzeczenia o jakości handlowej towarów rolno-spożywczych w obrocie z

zagranicą oraz sposobu ich obliczania i pobierania opłat (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 74, poz. 682).

Ustanowiono nowe stawki opłat za dokonanie oceny i wydanie orzeczenia o jakości handlowej towarów rolno-spożywczych w obrocie z zagranicą oraz sposobu ich obliczania i pobierania opłat.

14. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 4 czerwca 2002 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wykazu towarów rolno-spożywczych przywożonych z zagranicy i wywożonych za granicę oraz ich minimalnych ilości podlegających państwowemu nadzorowi standaryzacyjnemu (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 74, poz. 681).

Załącznik do rozporządzenia zawiera wykaz 174 towarów rolno-spożywczych i ich minimalnych ilości podlegających państwowemu nadzorowi standaryzacyjnemu.

15. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 28 maja 2002 r. w sprawie zakazu przywozu niektórych towarów pochodzących z Republiki Francuskiej, Królestwa Belgii, Królestwa Niderlandów, Królestwa Hiszpanii, Królestwa Danii, Republiki Federalnej Niemiec, Wielkiego Księstwa Luksemburga, Księstwa Liechtenstein, Republiki Portugalskiej, Zjednoczonego Królestwa Wielkiej Brytanii i Irlandii Północnej, Konfederacji Szwajcarskiej, Republiki Irlandii, Republiki Włoskiej, Republiki Czeskiej, Republiki Słowenii, Republiki Austrii, Republiki Finlandii, Cesarstwa Japonii i Republiki Greckiej z uwagi na niebezpieczeństwo przeniesienia gąbczastej encefalopatii bydła (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 78, poz.708).

Z uwagi na niebezpieczeństwo przeniesienia gąbczastej encefalopatii bydła zakazuje się przywozu towarów określonych w załączniku do rozporządzenia, pochodzących wymienionych w tytule rozporządzenia państw.

16. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 25 czerwca 2002 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie ustanowienia Taryfy celnej (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 100, poz. 906).

Wprowadzono nowe obniżone stawki celne na niektóre towary spożywcze (wykaz w załączniku do rozporządzenia).

17. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 28 czerwca 2002 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie ustanowienia Taryfy celnej (Dziennik Ustaw 2002 r., Nr 104, poz. 931).

Od dn. 1 sierpnia 2002 r. obowiązują nowe stawki celne na ryby, skorupiaki i makarony. ☒

HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, DAGMARA MIERZEJEWSKA

WSPÓŁCZESNY LEKSYKON WIEDZY O ŻYWNOSCI

Kontynuujemy publikowanie kolejnych haseł *Współczesnego leksykonu wiedzy o żywności*, którego druk rozpoczęliśmy w *Żywności* nr 3 (28).

KONWERGENCJA – podobieństwo cech u organizmów z różnych grup systematycznych, wynikające nie z pokrewieństwa, lecz przystosowania się do podobnych warunków życia.

DYWERGENCJA – różnicowanie się w toku ewolucji cech pokrewnych organizmów (ras, gatunków) pod wpływem odmiennych warunków terenowych, środowiskowych i wzajemnej izolacji.

BIOINFORMATYKA – dziedzina obejmująca sprawne gromadzenie, szybkie przetwarzanie i ułatwione wykorzystanie informacji biologicznych, genetycznych, biomolekularnych. Służą temu biblioteki (komputerowe bazy danych) zasobów genetycznych (kompletnych sekwencji nukleotydów w genomie) drożdży i bakterii, a także innych organizmów, w tym przede wszystkim człowieka.

BIAŁKO WSPÓŁCZESNE – białka organizmów eukariotycznych.

BIAŁKO MOZAIKOWE – białko kodowane przez gen, który zawiera regiony pochodzące z różnych genów; również białko w sposób sztuczny uzyskane drogą inżynierii genetycznej.

BIAŁKA ADHEZJI KOMÓRKOWEJ – integralne białka membranowe pośredniczące w interakcji komórka-komórka.

PRE-BIAŁKO – pierwotny produkt translacji przed jakimikolwiek zmianami potranslacyjnymi.

RODZINA BIAŁEK – zbiór białek, produktów genów, powstałych na skutek duplikacji (kopiowania) pierwotnego genu; wykazują więcej niż 50% podobieństwa składu aminokwasowego. Zwykle są ze sobą blisko związane, przejawiają podobną funkcję.

NADRODZINA BIAŁEK – zbiór białek, produktów duplikacji genu, które drogą dywergencji (różnicowania się w toku ewolucji) znacznie się od siebie oddaliły. Podobieństwo składu aminokwasowego wynosi mniej niż 50%.

SUBSTYTUCJE NEUTRALNE W BIAŁKU – zmiany aminokwasów w sekwencji białka, które nie wpływają na jego funkcję.

EKSON – fragment DNA, którego transkrypt pojawia się w dojrzałej cząsteczce RNA.

INTRON – część genu, która nie koduje żadnego elementu końcowego produktu genu, ulega transkrypcji, lecz jest usuwana za pomocą splicingu (składania) z pierwotnego transkryptu RNA.

SPLICING (SKŁADANIE) RNA – usuwanie intronów z cząsteczki RNA i łączenie eksonów w procesie dojrzewania funkcjonalnego RNA.

SPLICING BIAŁEK – proces, za pomocą którego przepływ informacji z genu do białka jest modulowany potranslacyjnie w sposób pozwalający na powstanie dwóch funkcjonalnie niezwiązanych białek.

RAMKA ODCZYTU – sekwencja nukleotydowa DNA lub mRNA, która może być odczytana i przepisana na polipeptydy; rozpoczyna się kodonem start i kończy kodonem stop.

TASOWANIE EKSONÓW – duplikacja (kopiowanie) i insercja (wprowadzanie) eksonu. ☒



FLAIR-FLOW 4 jest finansowany przez Komisję Europejską w V Programie Ramowym – Jakość życia i zarządzanie istniejącymi zasobami, Key Action 1. Tworzy on sieć popularyzowania wyników badań naukowych wśród grup konsumenckich, profesjonalistów żywnościowców i przemysłu spożywczego w 24 krajach europejskich.



<http://flair-flow.com>

FLAIR-FLOW EUROPE IV (FFE IV)

<http://flair-flow.com>

Najważniejszym wydarzeniem mijającego kwartału było zorganizowanie i przeprowadzenie warsztatów nt. „Probiotyki”. Odbłyły się one w Krakowie i po raz kolejny, zburzyły mit, że Warszawa nie może współpracować z Krakowem. Młodzi koledzy – mgr Monika Trzaskowska z Warszawy i dr Mariusz Giemza z Krakowa – wykonali bardzo dobrą pracę organizacyjną, dzięki czemu warsztaty można zaliczyć do udanych imprez PTTŻ. Materiały z tego seminarium są do nabycia w sekretariacie PTTŻ, a do wglądu u Prezesów wszystkich Oddziałów, którzy je od nas otrzymali.

Obecnie przygotowujemy się do dużego wydarzenia – spotkania uczestników FFE, które tym razem odbędzie się w Krakowie (14–15 listopada 2002 r.). Ze względów organizacyjnych, także drugie warsztaty AM dotyczące jakości żywności i rolnictwa ekologicznego zostaną zorganizowane w Krakowie dnia 18 listopada 2002 r. Serdecznie zapraszamy do uczestnictwa – komunikat w tym numerze „Żywności”.

Pozostałe prace w ramach projektu przebiegają bez większych zakłóceń. Jeszcze raz bardzo dziękuję wszystkim, którzy włączają się do tych działań.

Realizacja projektu „zmusiła” nas także do otworzenia strony internetowej Towarzystwa! Zawdzięczamy ją m.in. pani mgr M. Trzaskowskiej i wszystkim, którzy nadesłali potrzebne informacje. Dziękujemy też JM Rektorowi SGGW, który wyraził zgodę na umieszczenie strony na serwerze uczelnianym.

Na stronie tej znajdują się także informacje dotyczące FFE. Będziemy starali się zamieszczać tam wszystkie jednostronicowe streszczenia i wszystkie inne informacje. Zapraszamy do odwiedzenia strony PTTŻ: www.sggw.waw.pl/~PTTZ/

Wszystkie osoby i instytucje chętne do otrzymywania streszczeń proszę o kontakt! Przypominam, że każdy może się znaleźć w sieci informacyjnej.

Bieżące informacje nt. projektu można też znaleźć na stronie internetowej <http://flair-flow.com>

Wszelkie pytania dotyczące realizacji projektu proszę kierować na adres:
Dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska, prof. SGGW lub mgr Katarzyna Kajak
Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW
ul. Nowoursynowska 159C, 02-787 Warszawa
tel./fax: +22 8438711, + 22 8439041(-61, -81) w. 11168
e-mail: KOLOZYN@alpha.sggw.waw.pl, kajakk@alpha.sggw.waw.pl

Danuta Kołożyn-Krajewska

FFE 519/02/CG45

Witamina D ze słońca i z żywności

Krzywica, powodowana przez deficyt witaminy D, pojawia się ponownie w Europie. Deficyt witaminy D stanowi również poważny czynnik ryzyka złamania kości biodrowej u starszych i niskiej masy kości u szybko rosnących młodych. Na braki witaminy D narażone są zwłaszcza trzy grupy społeczeństwa: ludzie starsi, imigranci i dzieci. Istnieje potrzeba opracowania nowego rodzaju żywności: niskotłuszczowej i wzbogaconej w witaminę D, takiej jak chleb, mówi dr Christine Brot, koordynator nowego europejskiego projektu badawczego, pracującego nad optymalnym wzbogacaniem żywności w witaminę D.

Istnieją dwa źródła witaminy D: światło słoneczne i żywność. Przebywanie na słońcu stanowi dla większości ludzi główne źródło witaminy D. Prekursor witaminy znajdujący się w skórze przekształca się w witaminę D pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Podczas ciemnych miesięcy zimowych opieramy się na zapasach nagromadzonych podczas poprzedniego lata oraz na pewnych ilościach witaminy przyjmowanych w żywności.

Dieta jest drugim źródłem witaminy D, chociaż bardzo niewiele produktów żywnościowych zawiera znaczne jej ilości. Najbogatsze w nią są tłuste ryby, produkty mleczarskie i wzbogacona margaryna. Spożycie witaminy D jest znacznie poniżej zalecanego poziomu, a jej deficyt stanowi poważny problem zdrowotny dużych grup społecznych w Europie. Np. ludzie, którzy nie otrzymują dostatecznej dawki promieniowania słonecznego, ze względów społecznych lub religijnych, takich jak przymusowe normy dotyczące ubioru lub z powodu inwalidztwa, są zagrożeni brakami witaminy D.

Projekt, którym kieruje dr Brot, ma na celu perspektywiczną poprawę statusu witaminy D w społeczeństwie europejskim. Naukowcy będą próbowali dociec czy wzbogacanie żywności w witaminę D jest realnym sposobem zlikwidowania jej braków w dużych grupach społecznych w

Europie. Ustalą również poziom, na jakim wzbogacanie powinno być przeprowadzane. W ramach tego projektu prowadzone są również prace nad pieczywem wzbogacanym w witaminę D.

Projekt Nr: QLK1-2000-00623 (OPTIFORD) <http://www.optiford.org>

Koordinator projektu: Dr. Christine Brot,
Department of Nutrition, Institute of Food Safety and Nutrition,
Danish Veterinary and Food Administration,
Moerkhoej Bygade 19, DK-2860 Søborg, DENMARK
Tel: + 45 3395 6332; fax: + 45 3395 1119
e-mail: cxb@fdir.dk

Streszczenie wykonane przez Panią Marię Lyly, VTT Biotechnology, Finland, w czerwcu 2002.

FFE 514/02/HP43

W jaki sposób polifenole mogą chronić ludzi?

Co roku w Europie 75 000 osób umiera z powodu raka jelita grubego. Ta choroba niesie ze sobą wiele cierpień i stanowi ciężkie brzemię dla specjalistów do spraw zdrowia. Badania epidemiologiczne wykazały, że populacje, których dieta składa się z żywności pochodzenia roślinnego, są narażone na znacznie mniejsze ryzyko występowania pewnych rodzajów raka i naukowcy chcą wiedzieć dlaczego.

Wielkie zainteresowanie budzi rola, jaką związki chemiczne odkryte w roślinach – fitozwiązki – mogą odgrywać przy ochronie komórek i powstrzymywaniu ich przed przemianą w rakotwórcze. Badania *in vitro* i modele zwierzęce wykazały, że wyizolowane, oczyszczone fitozwiązki zabijają komórki rakowe lub powstrzymują zdrowe komórki od przekształcenia się w rakowe, niektóre mogą też zapobiegać uszkodzeniom DNA lub modyfikować mikroflorę jelit i w ten sposób wpływać na to, jak metabolizujemy i trawimy jedzenie.

POLYBIND to nowy, wielocentryczny projekt sponsorowany przez UE, który utworzono, aby w dalszym ciągu badać najbardziej obiecujące fitozwiązki, mogące chronić przed rakiem jelita grubego. Badacze skupią się na największej grupie fitozwiązków – polifenolach, a w szczególności związkach polifenolowych – flawonach i flawonoidach. W ich skład wchodzi katechiny (można je znaleźć w żywności takiej jak wiśnie, herbata i morele) i kwercetyna (można ją znaleźć w żywności, takiej jak cebula, jabłka i herbata).

Główny cel projektu POLYBIND stanowi ustalenie, w jaki sposób te związki chemiczne są metabolizowane i jak zmieniają tempo metabolizmu substancji rakotwórczych i podziału

komórek. Istnieje również pytanie, w jakiej postaci chemicznej polifenole działają najlepiej; czy inne substancje zawarte w żywności wpływają na to jak działają; czy są faktycznie trawione i wchłaniane; a jeśli tak, dokąd w ciele wędrują, w jaki sposób działają i jak dużo ich potrzeba, żeby wywołać jakiś efekt?

Ta praca powinna doprowadzić do opracowania nowych metod badania zależności pomiędzy dietą a zdrowiem; poprawy doradztwa żywieniowego; informacji pozwalających na opracowanie nowej żywności; i w końcu redukcji poziomu występowania chorób chronicznych, zwłaszcza raka jelita grubego. Oczekujemy wyników tych ważnych badań w przeciągu dwóch lat i będziemy informować państwa na bieżąco na temat postępów w tym projekcie, w następnych streszczeniach.

Projekt Nr: QLK1-1999-00505 (POLYBIND)

Kontakt z: Ms Christine Hill
POLYBIND Dissemination Officer
Diet, Health and Consumer Science Division
Institute of Food Research
Norwich Research Park, Colney
Norwich, Norfolk NR4 7UA, UK
Tel: +44 (0) 1603-255000, Fax: +44 (0) 1603-507723
e-mail: christine.hill@bbsrc.ac.uk

Streszczenie wykonane przez dr Gail Goldberg'a, British Nutrition Foundation, UK, w czerwcu 2002.

FFE 513/02/SME45

Dane dotyczące rynku żywności w internecie

Dane dotyczące rynku żywności większości krajów europejskich są obecnie dostępne w internecie. Takie narzędzie może pomóc firmom eksportującym żywność w analizie rynku. Dane zawierają informacje na temat podaży i popytu na żywność w reprezentatywnej próbie gospodarstw domowych, a zostały zebrane dzięki Badaniom Budżetów Gospodarstw Domowych, przeprowadzonych w 13 państwach europejskich od Grecji po Norwegię.

W tym projekcie, nazwanym DAFNE (DAta Food NEtworkig), zostały wyróżnione ważne grupy i segmenty żywnościowe. Bank danych pozwala na:

- narodowe lub międzynarodowe porównanie dziennej indywidualnej dostępności żywności na różnym poziomie uszczegółowienia, w porządku od 56 analitycznych do 15 połączonych głównych grup żywności;
- porównanie zwyczajów żywieniowych różnych segmentów populacji. Do tego porównania wykorzystywane są cztery parametry socjo-demograficzne, ważne dla zdrowia społecznego: stopień urbanizacji rejonu, w którym usytuowane jest gospodarstwo domowe, skład rodziny oraz stopień wykształcenia i zawód głowy rodziny.

Projekt DAFNE był wspierany przez programy europejskie COST i FAIR i zakończył się w 2000 roku. Bazy danych, raporty oraz użyte w nim oprogramowanie można uzyskać bezpłatnie na stronie internetowej: www.nut.uoa.gr/english/dafne/DafneEn.htm (należy wejść do „Food groupings”, a następnie do „Reports” (raporty) lub „Soft Programme” (oprogramowanie).

Projekt Nr: FAIR-97-3096 (DAFNE III)

Koordynator projektu: Prof. Antonia Trichopoulou,
Greek Society of Nutrition and Foods,
c/o Dept. Of Hygiene and Epidemiology,
Medical School, University of Athens,
75 Mikras Asias Str., GR-11527 Athens, GREECE
Tel: +30 10 74 62 073; fax: + 30 10 74 62 079
E-mail: antonia@nut.uoa.gr

Streszczenie wykonane przez Pana Finn.Holm'a, Food Group Denmark, w czerwcu 2002.

NOWE KSIĄŻKI

Chemical & Functional Properties of Food Components – series

T. I. Chemical & Functional Properties of Food Components

T. II. Chemical & Functional Properties of Food Lipids

T. III. Chemical & Functional Properties of Food Proteins

Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności

T. I. Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności

T. II. Chemiczne i funkcjonalne właściwości tłuszczów żywności

T. III. Chemiczne i funkcjonalne właściwości białek żywności

Zdzisław E. Sikorski (Ed.), Technical University of Gdańsk, Poland

Wydawnictwo: CRC PRESS / ITPS Cheriton House, North Way, Andover, Hants, SP 10 5BE, UK.

Tom I: 2002, ISBN 1-58716-149-4, str. 392, cena 119 £

Tom II: 2002, ISBN 1-58716-105-2, str. 400, cena 112 £

Tom III: 2001, ISBN 1-56676-960, str. 415, cena 119 £

Jest to seria książek dotycząca składników żywności. Tom I obejmuje wiadomości ogólne z tego zakresu, pozostałe części traktują szczegółowo takie składniki żywności jak: tłuszcze (tom II), białka (tom III). Każda część skupiona jest na mechanizmach reakcji składników w systemach żywności podczas przetwórstwa, przechowywania i ich wpływu na zróżnicowanie cech jakościowych produktów żywnościowych. Z udziałem międzynarodowych specjalistów dostarczono zwięzłej prezentacji aktualnego stanu wiedzy dotyczącej zawartości, struktury, reaktywności chemicznej i funkcjonalnych właściwości składników żywności.

Autorzy zapowiadają kolejne części, które dotyczyć będą: węglowodanów, dodatków do żywności i składników nieodżywczych.

ERNÄHRUNG IN GRENZSITUATIONEN

Odżywianie w sytuacjach granicznych

U.Spiekermann, G.U. Schönberger, Dr. Rainer Wild-Stiftung, Heidelberg (Hrsg.)

Wydawnictwo: Springer for Science, 2002, ISBN 3-540-42201-3, str. 153,

cena 23,32 €

Zamówienia: Springer for Science P.O. Box 503, 1970 AM Ijmuiden, The Netherlands

Prowadzona obecnie dyskusja naukowa dotycząca zdrowego odżywiania obejmuje dwa obszary: odżywiania ludzi chorych i ludzi zdrowych. Takie biegunowe przeciwstawienie jest jednak niewystarczającym opisem zagadnień związanych z odżywianiem, gdyż ważnym aspektem jest zachowanie się jednostki w granicach wyżej wymienionych obszarów. Podjęcie przez autorów tematu odżywiania w sytuacjach granicznych służyć ma lepszemu zrozumieniu codziennych zwyczajów dotyczących racjonalnego odżywiania się.

GRUNDWASSERCHEMIE**PRAXISORIENTIERTER LEITFANDEN ZUR MODELLIERUNG VON BESCHAFFENHEIT, KONTAMINATION UND SANIERUNG**

Chemia wód gruntowych

Wytyczne zorientowane na praktykę w modelowaniu właściwości, kontaminacji i uzdatniania

B.J.Merkel, B.Friedrich, Technische Universität Bergakademie Freiberg

Wydawnictwo: Springer for Science, 2002, ISBN 3-540-42836-4, str. 74,

cena 64,95 €

Zamówienia: Springer for Science P.O. Box 503, 1970 AM Ijmuiden, The Netherlands

Autorzy koncentrują się na praktycznych rozwiązaniach problemów hydrogeochemicznych, a tym samym uzupełniają lukę w tej branży zastosowań.

Naukowcom z wykształceniem hydrogeologicznym lub chemicznym oraz studentom tych kierunków książka pozwala, na podstawie opisanych przykładów i rozwiązań, na właściwe opracowanie stanu rzeczy. Dołączony CD-ROM umożliwia ponadto szybką kontrolę wyników, względnie sprawdzenie wszystkich danych i rozwiązań na podstawie załączonego PhreeC – danych wprowadzanych do komputera. Ponieważ program PhreeC jest dostępny bezpłatnie i jest dostępny na nośniku CD-ROM można wykorzystać go w procesach modelowania.

Sterowanie procesami w przemyśle spożywczym

Marek Ludwicki

Wydawnictwo: Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Oddział Łódzki, Łódź 2002 r., stron 359, cena 30 zł.

Szybki rozwój nowoczesnej techniki pomiarowej i regulacyjnej w wielu gałęziach przemysłu spożywczego wymaga zapoznania technologów z podstawami metrologii przemysłowej i automatyzacji produkcji. W pierwszej części książki omówiono zagadnienia związane z pomiarami parametrów procesów przemysłu spożywczego - rodzaje i właściwości czujników pomiarowych, przetworników i urządzeń wyjściowych układu pomiarowego. W części drugiej opisano statyczne i dynamiczne właściwości obiektów regulacji automatycznej, regulatorów i urządzeń wykonawczych, omówiono rodzaje analogowych i dyskretnych układów regulacyjnych i sposoby regulacji podstawowych parametrów procesów w przemyśle spożywczym. Książkę tą uzupełniono spisem literatury podstawowej, pomocniczej oraz wykazem przepisów normalizacyjnych.

100 + 30 najczęściej zadawanych pytań na temat współczesnej biotechnologii

Tomasz Twardowski, Edyta Kwapich

Wydawnictwo: Agencja EDYTOR, Poznań 2001, ISBN 83-900209-9-X, str. 127

Jest to druga edycja książki (pod nieco zmienionym tytułem), uaktualniona o polskie zmiany ustawodawcze w zakresie biotechnologii. Książka przybliży czytelnikowi historię biotechnologii, uregulowania prawne dotyczące biotechnologii w Unii Europejskiej i Polsce. Omówiono w niej również zagadnienia dotyczące organizmów genetycznie zmodyfikowanych, żywności genetycznie zmodyfikowanej oraz wpływ inżynierii genetycznej na człowieka i perspektywy rozwoju nowoczesnej biotechnologii. Książkę uzupełniono o wyjaśnienia trudniejszych pojęć występujących w biotechnologii oraz instytucje/organizacje zajmujące się biotechnologią (słowniczek i skróty).

Metody pomiarów i kontroli jakości w przemyśle spożywczym i biotechnologii

Pod redakcją: Mieczysława Jankiewicza i Zenona Kędziora

Wydawnictwo: Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Wydział Technologii Żywności, ISBN 83-909277-6-4, str. 548

Książka powstała w rezultacie współpracy pracowników naukowych reprezentujących dziesięć instytucji akademickich w Polsce, Francji, Niemczech, Czechach i Wielkiej Brytanii. Podręcznik ten kierowany jest do technologów żywności i biotechnologów. Może stanowić pomoc dydaktyczną na wszystkich rodzajach studiów stacjonarnych, podyplomowych oraz szkoleniach specjalistycznych z tej dziedziny wiedzy. W książce zawarto rys historyczny immunochemii, metody immunochemiczne, zagadnienia dotyczące oceny pomiarów immunochemicznych oraz zastosowania immunochemii w analizie żywności i kontroli procesów technologicznych przemysłu spożywczego. Autorzy wyrażają przekonanie, że książka okaże się pomocna w przygotowaniu służb kontroli jakości w polskim przemyśle spożywczym oraz placówkach nadzorujących rynek żywnościowy.

Opracował: *Stanisław Poppek*

25 LAT WYDZIAŁU NAUK O ŻYWNOŚCI AKADEMII ROLNICZEJ WE WROCŁAWIU

W dniach 5–7 czerwca br. Wydział Nauk o Żywności (wcześniej Technologii Żywności) Akademii Rolniczej we Wrocławiu obchodził 25-lecie swojego istnienia.

Tak, jak i poprzednie ważne rocznice w swojej historii, Wydział uświetnił przyjmując do grona swojej społeczności akademickiej wybitną postać świata nauki, panią prof. Helenę Oberman z Politechniki Łódzkiej, której został nadany zaszczytny tytuł doktora honoris causa Akademii Rolniczej we Wrocławiu.

Wydział, tak jak cała macierzysta uczelnia, szczyci się swoimi tradycjami naukowymi i dydaktycznymi, wywodzącymi się z lwowskich szkół wyższych: Wyższej Szkoły Rolniczej w Dublanach i Politechniki Lwowskiej. W 1946 roku pracownicy naukowi Wydziału Rolno-Lasowego Politechniki Lwowskiej, na czele z prof. Aleksandrem Tychowskim, późniejszym rektorem Akademii Rolniczej, organizowali na Wydziale Rolniczym Uniwersytetu i Politechniki Wrocławskiej Katedrę Technologii Rolnej, która później wraz z Katedrą Obrotu i Oceny Surowców Zwierzęcych, Zakładem Mikrobiologii i Hodowli Roślin oraz Katedrą Chemii Ogólnej, stała się załącznikiem późniejszego Wydziału Technologii Żywności.

Już w latach sześćdziesiątych pracownicy uczelni podjęli inicjatywę utworzenia na wrocławskiej AR kierunku kształcenia z zakresu technologii rolno-spożywczej. Dopiero jednak w roku 1970 utworzono na Wydziale Rolniczym Instytut Technologii Rolno-Spożywczej, podzielony w 3 lata później na dwie jednostki: Instytut Przechowywania i Technologii Żywności oraz Instytut Podstaw Chemii. Na ich bazie powstał, w ramach tego samego Wydziału, Oddział Technologii Rolno-Spożywczej nazwany później Oddziałem Technologii Żywności.

Pierwsza rekrutacja na nowo powołanym kierunku – Technologia żywności – odbyła się w 1972 roku.

Powołanie tego kierunku studiów stało się możliwe dzięki staraniom wielu pracowników, szczególnie prof. Jerzego Sobieszkańskiego, prof. Gustawa Sobkowicza i doc. Jerzego Kiersnowskiego. Ich działania wspierał ówczesny rektor uczelni – prof.

dr hab. Ryszard Bzdura. Do sukcesu przyczynili się również profesorowie z innych ośrodków akademickich w kraju: Antoni Rutkowski i Adolf Horubała z SGGW w Warszawie, Stanisław Bujak z Akademii Rolniczej w Lublinie oraz Wincenty Pezacki z Akademii Rolniczej w Poznaniu.

Dzięki rozwojowi częściowo własnej kadry naukowej oraz zatrudnieniu specjalistów z niemal wszystkich uczelni rolniczych w kraju oraz innych uczelni wrocławskich, zaistniały warunki do powołania w październiku 1977 roku samodzielnego Wydziału Technologii Żywności, którego pierwszym dziekanem został prof. Gustaw Sobkowicz, a prodziekanem prof. Antoni Siewiński. Od tego czasu następuje dynamiczny rozwój Wydziału. Ogromną rolę w nadaniu tempa i kierunku tego rozwoju odegrali dziekani Wydziału: prof. Irena Górską i prof. Waław Leszczyński.

Już w 1979 roku stan kadry umożliwił uzyskanie przez Wydział prawa do nadawania stopnia naukowego doktora nauk technicznych (od 1987 r. nauk rolniczych w zakresie technologii żywności i żywienia). Obecnie Wydział posiada podwójne prawa doktoryzowania, zarówno we wspomnianej wcześniej dziedzinie nauk rolniczych, jak i nauk biologicznych – w zakresie biotechnologii. Posiada też uprawnienia do nadawania stopni dr habilitowanego w dziedzinie nauk rolniczych w dyscyplinie – technologia żywności i żywienia. Od 1979 roku Wydział nadał 64 stopnie doktora oraz (od 1993) 13 stopni dr hab. Wielu pracowników Wydziału zdobywało też swoje stopnie naukowe na innych wydziałach i uczelniach. W ciągu 25 lat istnienia Wydziału 14 pracowników uzyskało tytuł profesora.

Obecnie na Wydziale zatrudnionych jest ponad 100 pracowników, w tym 75 nauczycieli akademickich, wśród nich 22 profesorów i doktorów habilitowanych.

Działalność naukową Wydziału cechuje duża wielokierunkowość, realizowane są badania z zakresu kilku dyscyplin naukowych: technologii żywności, żywienia człowieka i toksykologii, biotechnologii, a także chemii organicznej. Owocem tej działalności jest blisko 1500 prac naukowych, 30 skryptów i kilkanaście książek, z których wiele wyróżniono nagrodami Ministra.

Dowodem dużej aktywności kadry naukowej jest też zorganizowanie przez nią wielu konferencji naukowych tak o zasięgu lokalnym, krajowym, jak i międzynarodowym, np. prestiżowej konferencji Essential Oils, konferencji izoprenoidowej, 2 Sesji Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN czy też cyklicznych już konferencji ziemniaczanych.

Wielu pracowników Wydziału jest członkami organizacji naukowych międzynarodowych i krajowych, rad naukowych oraz innych struktur organizacyjnych.

W swoje kolejne ćwierćwiecze Wydział wkracza z niemałym dorobkiem dydaktycznym, na który składa się wykształcenie 1736 magistrów inżynierów i 120 inżynierów. Obecnie Wydział jest trzecim w Uczelni pod względem ilości studiującej młodzieży. Kształci się ona na 3 kierunkach: Technologii żywności i żywienia człowieka,

Biotechnologii i Towaroznawstwie. Wszystkie kierunki studiów realizowane są w systemie 2-stopniowym. Dwa z nich prowadzone są ponadto w systemie zaocznym.

Na Wydziale prowadzone są też od 6 lat studia doktoranckie, na których jest obecnie 34 słuchaczy.

Wydział rozwija też szeroko współpracę z in. ośrodkami naukowymi w kraju i za granicą. Uczestniczy w programach międzynarodowych jak Sokrates, Tempus, Leonardo da Vinci, Cepus. Przystąpił też do programu CDA europejskich studiów magisterskich.

Rozwija on też szeroko współpracę z przemysłem. Tradycje tej współpracy na Wydziale są bardzo bogate. Już w 1946 r prof. Tychowski, tak jak przed wojną w Dublinach, rozpoczął organizację kursów gorzelnicznych. Podobnie też, jak w Dublinach, prowadzono w Katedrze Technologii Rolnej hodowlę czystych kultur drożdży gorzelnicznych, które rozsyłano, do końca lat siedemdziesiątych, do gorzelni w całym kraju. Później charakter tej współpracy uległ zmianie i znacznie się wzbogacił.

Pracownicy Wydziału wykonali ok. 400 projektów na rzecz przemysłu i gospodarki narodowej. Opracowali blisko 60 patentów i wzorów użytkowych. Przeprowadzili też wiele kursów i szkoleń z zakresu różnych dziedzin przetwórstwa dla kadr przemysłu żywnościowego.

Z okazji swojego jubileuszu Wydział Nauk o Żywności zorganizował dwudniową konferencję naukową pt. „Wykorzystanie drożdży w przetwórstwie żywności – tradycja i przyszłość”. Wzięli w niej udział liczni wykładowcy z kraju i zagranicy.

Józefa Chrzanowska

TECNOLOG ŻYWNOSCI

INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

Rok 12 Nr 3

wrzesień 2002

DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

Zarząd Główny

Pod adresem: www.sggw.pl/~PTTZ/ można przejrzeć aktualności Towarzystwa. Na naszej stronie internetowej będziemy zamieszczać bieżące informacje z życia i działalności Towarzystwa.

Oddział Lubelski

W dniach 10-11 września 2002 r. Odbędzie się w Lublinie XXXIII Sesja Naukowa Komitetu Chemii i Technologii Żywności PAN nt.: „Nauka o Żywności Osiągnięcia i Perspektywy”. Współorganizatorem jest Oddział Lubelski PTTŻ.

Oddział Warszawski

W dniu 4 września 2002 r. odbyło się Walne Zebranie Oddziału Warszawskiego PTTŻ kończąca kolejną kadencję działalności Oddziału. Sprawozdanie z działalności Oddziału przedstawiła, w imieniu ustępującego Zarządu, prezes prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska.

Wybrano nowe władze Oddziału w następującym składzie: prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert – prezes; dr Michał Olkiewicz – wiceprezes; dr Dorota Nowak – sekretarz; mgr Agata Marzec – skarbnik; członkowie: prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska, prof. dr hab. Krzysztof Krygier, mgr Grzegorz Jabłecki.

Do komisji Rewizyjnej Oddziału zostali wybrani: doc. dr hab. Renata Jędrzejczak – przewodnicząca; inż. Teresa Zalewska i doc. dr hab. Ewa Rembiałowska – członkowie.

Sekcja Analizy i Oceny Żywności

W dniu 20 listopada 2002 r. w Instytucie Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie odbędzie się IV Sesja Przeglądowej Analityki Żywności. Celem sesji jest zebranie i

przedstawienie najnowszych osiągnięć w zakresie prac analitycznych związanych z oceną jakości i higieny żywności.

Informacje: doc. dr hab. Renata Jędrzejczak, tel. 022 606-38-76; fax: 022 849-04-26; e-mail: jedrzejczak@ibprs.pl

KALENDARZ PROJEKTOWANYCH MIĘDZYNARODOWYCH I KRAJOWYCH
KONGRESÓW I KONFERENCJI NAUKOWYCH

2002

Wrzesień

17-19 PARIS = Health Ingredients Europe – M. Bos, Fax ++31 346 573811,
e-mail: ahofman@ubminternational.com, internet www.fi-events.com/hi.

Listopad

20 IV Sesja Przeglądowa Analityki Żywności w zakresie metod analitycznych związanych z oceną jakości i higieny żywności; e-mail: jedrzejczak@ibprs.pl

2003

Marzec

07-11 MONTPELLIER = : 9th Int'l Congress on Engineering and Food (ICEF'9). Fax +33-1-6993-5185, e-mail: bimbenet@ensia.inra.fr.

Lipiec

16-20 CHICAGO = 12 World Congress: Feeding the World Opportunities without Boundaries, IFT/IUFoST

*Material zawarty w Nr 3/2002 Biuletynu podano wg stanu informacji do dnia 15.09.2002 r.
Opracowanie: A. Rutkowski.*

Materiały do Nr 4/2002 prosimy nadsyłać do dnia 30.10.2002 r. na adres Redakcji Czasopisma.

Adresy Zarządu Głównego, Oddziałów i Sekcji Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności

PREZES/ODDZIAŁ	ADRES
Prof. dr hab. Tadeusz Sikora Prezes PTTŻ	ul. Rakowicka 27, 31-510 KRAKÓW Tel./Fax: (+12) 293 5054; e-mail: etsikora@cyf-kr.edu.pl
Prof. dr hab. Danuta Kołożyn- Krajewska Sekretarz PTTŻ	ul. Nowoursynowska 166 (SGGW); 02-787 WARSZAWA Tel./fax: (+22) 843 78 11
Prof. dr hab. Piotr Bykowski Oddział Gdański	ul. Kołłątaja 1 (MIR), 81-225 GDYNIA Tel.: (+58) 620 52 11; Fax.: (+58) 620 28 31
Prof. dr hab. Zdzisław Targoński Oddział Lubelski	ul. Skromna 8 (AR), 20-950 LUBLIN Tel.: (+81) 444 63 10
Prof. dr hab. Bogusław Król Oddział Łódzki	ul. Stefanowskiego 4/10 (PŁ) 90-924 ŁÓDŹ Tel.: (+42) 631 34 68; Fax. (+42) 636 74 88
Dr hab. Krzysztof Surówka Oddział Małopolski	ul. Podłużna 3 (AR), 30-239 KRAKÓW Tel. (+12) 425 28 32
Dr hab. Jan Kłobukowski Oddział Olsztyński	ul. Słoneczna 44A, 10-718 OLSZTYN Tel.: (+89) 523 32 70; e-mail: klobuk@uwm.edu.pl
Prof. dr hab. Kazimierz Lachowicz Oddział Szczeciński	ul. Kazimierza Królewicza 3 (AR), 71-550 SZCZECIN Tel.: (+91) 423 10 61
Prof. dr hab. Dorota Witrowa-Rajchert Oddział Warszawski	ul. Nowoursynowska 166 (SGGW), 02-787 WARSZAWA Tel./fax: (+22) 843 46 02
Prof. dr hab. Janusz Czapski Oddział Wielkopolski	ul. Wojska Polskiego 31 (AR), 60-624 POZNAŃ Tel.: (+61) 848 72 60, Fax.: (+61) 848 71 46
Prof. dr hab. Teresa Smolińska Oddział Wrocławski	ul. Norwida 25/27 (AR), 50-375 WROCLAW Tel.: (+71) 320 52 84; Fax.: (+71) 320 52 73
SEKCJE	
Prof. dr hab. Barbara Szteke Analizy i Oceny Żywności	ul. Rakowiecka 36 (IBPRS), 02-532 WARSZAWA Tel. (+22) 499 167
Dr Karol Krajewski Ekonomiczna	ul. Nowoursynowska 166 (SGGW), 02-787 WARSZAWA Tel.: (+22) 843 90 41
Prof. dr hab. Jerzy Kortz Technologii Mięsa	ul. Doktora Judyma 24 (AR) 71-766 SZCZECIN Tel.: (+91) 454 14 21 w. 365
Prof. dr hab. Daniela Rotkiewicz Chemii i Technologii Tłuszczów	pl. Cieszyński 1, 10-957 OLSZTYN e-mail: daro@moskit.uwm.edu.pl
Prof. dr hab. Wacław Leszczyński Technologii Węglowodanów	ul. Norwida 25, 50-375 WROCLAW (Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa) Tel.: (+71) 320 5221
Dr inż. Krzysztof Kołodziejczyk Młodej Kadry Naukowej	ul. Stefanowskiego 4/10 (PŁ), 90-924 ŁÓDŹ Tel.: (+42) 631 34 68; Fax: (+42) 636 74 88

Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne

Informacje ogólne

1. W kwartalniku publikowane są przede wszystkim oryginalne prace naukowe, ale także artykuły przeglądowe z zakresu nauk o żywności i żywieniu.
2. Artykuły, nadesłane do kwartalnika, kwalifikowane są do druku na podstawie pozytywnych recenzji specjalistów.
3. W pracach przyjętych do opublikowania Redakcja dokonuje ewentualnych, niezbędnych zmian i przeprowadza korektę, stosując jako podstawę wydruk artykułu.
4. Za artykuły opublikowane w kwartalniku Autorzy nie otrzymują honorarium. W zamian Redakcja przekazuje egzemplarz czasopisma, w którym pracę opublikowano.
5. Redakcja nie zwraca Autorom materiałów przyjętych do druku.

Wymagania merytoryczne

6. Opracowanie oryginalne powinno być dobrze zdefiniowaną pracą badawczą, o wyraźnie sprecyzowanym celu i zakresie.
Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego, np. związków chemicznych, aparatury, procesów, stosując jednostki miar układu SI (jedynie temperaturę można podawać w °C). Niezbędne jest zamieszczenie istotnych szczegółów zastosowanej metodyki, układu doświadczenia, liczby próbek i/lub powtórzeń oraz syntetyczne przedstawienie i przedyskutowanie wyników.
7. W oryginalnych pracach naukowych powinny być wyodrębnione następujące rozdziały: **Wprowadzenie** (zakończone celem pracy), **Materiał i metody badań**, **Wyniki i dyskusja**, **Wnioski** (lub Podsumowanie), **Literatura**.
8. Artykuły przeglądowe powinny być podzielone na rozdziały przedstawiające: wprowadzenie do tematyki, główne zagadnienia opisywane w pracy oraz podsumowanie lub wnioski. Tytuły rozdziałów ustala (-ają) autor (-rzy).
9. Streszczenie powinno stanowić **samodzielny tekst**, o objętości około 100 słów (pół strony formatu A4), informujący o istotnych zagadnieniach prezentowanych w artykule. Powinno więc zawierać: cel badań (dlaczego podjęto badania?), identyfikację obiektu, istotę stosowanej metody (co zrobiono i w jaki sposób?), najważniejsze wyniki i wnioski (jakie znaczenie mają uzyskane wyniki?).
W streszczeniu nie należy powtarzać informacji zawartych w tytule. Nie wolno także zamieszczać danych, których nie ma w pracy.
Do materiałów trzeba także dołączyć **streszczenie wraz z tytułem artykułu w języku angielskim**, będące fachowym odpowiednikiem (lecz nie „słownikową” kopią) tytułu i streszczenia w języku polskim.

Wymagania techniczne

10. Artykuł należy przekazać do Redakcji w postaci 2 wydruków i zapisu na dyskietce.
11. Objętość prac, zarówno oryginalnych, jak i przeglądowych, łącznie z tabelami, rysunkami i spisem cytowanej literatury, nie powinna przekraczać **12 stron** formatu A4 – 30 wierszy na stronie, 60 znaków w wierszu. Strony należy ponumerować.
12. Na pierwszej stronie pracy, 1/3 tej strony od góry trzeba zostawić wolną na uwagi wydawniczo-techniczne. Następnie podaje się imię (-ona) i nazwisko (-a) autora (-ów) oraz tytuł artykułu.

Także na pierwszej stronie, w tzw. stopce, należy podać pierwsze litery imion, nazwisko (-a) autora (-ów), tytuły zawodowe i/lub stopnie i tytuły naukowe oraz nazwy i adresy instytucji zatrudniających autorów.

13. Tabele i rysunki trzeba umieścić na oddzielnych stronach, a na odwrocie kolejno ponumerować ołówkiem i podpisać nazwiskiem autora (-ów). Powinny być one przejrzyste, lecz muszą zawierać informacje niezbędne do zrozumienia ich treści, bez poszukiwania dodatkowych objaśnień w tekście pracy.

Rysunki należy wykonać techniką komputerową. **Podpisy rysunków i tytuły tabel oraz objaśnienia w tabelach i na rysunkach należy podawać w językach polskim i angielskim.**

Jeżeli rysunki zostały wykonane w programie Excel, pożądanym jest dołączenie oryginalnych plików. Jeśli materiałem ilustracyjnym mają być zdjęcia, to do artykułu należy dołączyć oryginalne zdjęcia czarno-białe, albo pliki wykonane w formacie tif lub jpg o rozdzielczości 300 dpi.

Nie należy powtarzać tych samych danych w tabelach i na wykresach.

14. Literatura powinna być cytowana ze źródeł oryginalnych. Spis literatury należy ułożyć w porządku alfabetycznym nazwisk pierwszych autorów. Każdą pozycję opatruje się liczbą porządkową. W tekście cytuje się piśmiennictwo poprzez podanie w nawiasie kwadratowym numeru danej pozycji ze spisu. Informacje zamieszczone w alfabecie nie łańciskim podaje się w transliteracji polskiej. Spis literatury nie powinien zawierać więcej niż **30 najważniejszych pozycji**, głównie z ostatniej dekady.

Wykaz literatury należy przygotować zgodnie z poniższymi przykładami:

- [1] Anioła J., Gawęcki J., Krejpcio Z., Lis B: Fizykochemiczna charakterystyka nowych preparatów wysokobłonnikowych. Materiały 23. Sesji Nauk. KTChŻ PAN, Poznań 1992, s. 207.
- [2] Fortuna T., Gibiński M., Pałasiński M.: Comparison of physical-chemical properties of amylophosphoric acid and mono-starch phosphate salts. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **1/42**, 1992, 119-124.
- [3] Matuszewska I., Szczecińska A.: Jakość sensoryczna krajowych soków warzywnych i owocowych. W: Soki warzywne i owocowe a zdrowie, praca zbior. pod red. I. Nadolnej i L. Szponara. *Prace I ŻŻ*, Warszawa 1998, s. 81-111.
- [4] PN-73/A-82111. Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie zawartości tłuszczu.
- [5] PN-A-82007: 1996. Przetwory mięsne. Wędliny.
- [6] Stauffer C.E., Emulgatory, WNT, Warszawa 2001.
- [7] Stój A., Targoński Z., Malik A.: Metody wykrywania zafałszowań soków z owoców jagodowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **1(26)**, 2001, 26-36.

FOOD

The Scientific Organ of Polish Food Technologists' Society (PTTŻ) – quarterly

No 3(32)

Kraków 2002

Vol. 9

CONTENTS

From the Editor	3
EWA CIEŚLIK, KINGA TOPOLSKA: The Effect of Fructans on the Bioavailability of Selected Minerals	5
ZENON KĘDZIOR, ANNA PRUSKA-KĘDZIOR, JUSTYNA GOLIŃSKA-KRYSZTOFIAK: Chemically Modified Starches, their Properties and Uses	17
MACIEJ OZIEMBŁOWSKI: Rheological, Thermal and Functional Properties of Liquid Whole Egg after Ultrapasteurisation	29
KRZYSZTOF KRYGIER, ANNA ŻBIKOWSKA: The Influence of Fatty Acids Composition on Biscuit-Fat Cake Quality	47
BARBARA BARANIAK, ANNA KRZEPIŁKO, MAŁGORZATA STRYJECKA: Antioxidative Activity of Phenol Compounds Extracted by Different Solvent Systems from Cauliflower	58
URSZULA SAMOTYJA, MARIA MAŁECKA, INGA KLIMCZAK: Composition and Antiradical Activity of Phenolic Acids of Malt	67
BOŻENA BORYCKA, JERZY BORYCKI: Metal Sorption Capacity of Cadmium in Presence of Magnesium on Pomace Dietary Fibre	77
DOROTA GUMUL: Characteristics of Swelling and Gelatinization of Starch from Immature Cereals	88
ANNA CZUBASZEK: The Influence of Ground Amaranth Seeds Addition on the Baking Value of Commercial Wheat Flour	101
JAROSŁAW ŚWIDA, ARTUR KULIŃSKI: Consumers' Opinion on Dairy Products Packaging	112
TOMASZ ZIĘBA, BARBARA BŁYSKAL: Biodegradation of Blend Film Composed of Synthetic Polymers and Potato Starch	123
GRAŻYNA MORKIS: Food Problems in Polish Legislation	133
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, DAGMARA MIERZEJEWSKA: Food Science Lexicon – Contemporary Terms	136
DANUTA KOŁOŻYŃ-KRAJEWSKA: Flair-Flow Europe IV (FFE IV)	139
STANISŁAW POPEK: Book Reviews	144
JÓZEFA CHRZANOWSKA: The 25th Anniversary of Food Science Department of Agricultural Academy in Wrocław	148
The Food Technologist	151
Addresses of Main Board, Brands and Sections of PTTŻ	153
Information for Authors	154

Only reviewed papers are published

Covered by: AGRO-LIBREX and Chemical Abstracts Service and IFIS

ISSN 1425-6959

Wydanie czasopisma dofinansowane jest ze składek członków wspierających Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności: **Akwawit** Leszno; **Bielmar** Bielsko-Biała, **Celiko SA** Poznań; **Frito-Lay Poland** Sp. z o.o. Grodzisk Mazowiecki; **Hortimex Sp. z o.o.** Konin; **Polfarmex SA** Kutno; **Polsnack** Sp. z o.o. Nysa; **Pozmeat SA** Poznań; **Raisio Polska Foods** Sp. z o.o. Karczew; **Regis** Sp. z o.o. Wieliczka; **PHU SIC** Gościnnó, **Sławski Zakład Przetwórstwa Mięsa i Drobiu s.c. „BALCERZAK I SPÓŁKA”**; **Spółdzielnia Produkcji Piekarskiej i Ciastkarskiej** Kraków; **Tchibo** Warszawa; **Technex GmbH** Szczecin; **Zakłady Przemysłu Tłuszczowego** Warszawa

Warunki prenumeraty

Szanowni Państwo,

uprzejmie informujemy, że przyjmujemy zamówienia na prenumeratę naszego kwartalnika, zarówno od Czytelników indywidualnych, jak i od instytucji, co powinno Państwu zapewnić bieżące otrzymywanie kolejnych wydawanych przez nas numerów

Zamówienia na prenumeratę, jak i na poszczególne numery prosimy kierować na adres:

Wydawnictwo Naukowe PTTŻ

31-425 Kraków, Al. 29 Listopada 46

Nr konta: Deutsche Bank 24 Oddz. w Krakowie

19101048–91444–27016–1101