

AGNIESZKA SZAJDEK, JULITTA BOROWSKA

WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE ŻYWNOŚCI POCHODZENIA ROŚLINNEGO

Streszczenie

W pracy omówiono właściwości przeciwutleniające żywności roślinnej. Podkreślono jej znaczenie w profilaktyce wielu chorób. Bliżej scharakteryzowano owoce, warzywa, nasiona oleiste, zboża, zioła, przyprawy i herbatę. Zwrócono też uwagę na wybrane produkty przetworzone wykazujące dużą pojemność przeciwutleniającą, jak: soki i napoje, wina, tłuszcze roślinne, produkty warzywne i zbożowe. Scharakteryzowano substancje bioaktywne o właściwościach przeciwutleniających obecne w żywności roślinnej, przede wszystkim polifenole, witaminę C, E i karotenoidy. Omówiono także mechanizm działania tych związków, wskazując jednocześnie na zależności między ich koncentracją i składem jakościowym a wielokierunkowym oddziaływaniem *in vitro* i *in vivo*. Podkreślono także aktualne trendy w produkcji żywności, ukierunkowane na zastępowanie przeciwutleniaczy syntetycznych – naturalnymi. Stwarza to duże możliwości wykorzystania surowców roślinnych jako ich źródła.

Słowa kluczowe: właściwości przeciwutleniające, żywność pochodzenia roślinnego, substancje bioaktywne.

Wprowadzenie

Żywność pochodzenia roślinnego jest bogatym źródłem substancji biologicznie aktywnych, zarówno odżywczych, jak i określanych mianem antyżywnościowych (BANS). Liczną grupę wśród tych związków stanowią substancje o działaniu przeciwutleniającym. W szerokim znaczeniu, przeciwutleniacze obejmują wszystkie rodzaje substancji hamujących reakcje z tlenem lub ozonem, względnie działających pośrednio poprzez wiązanie niektórych prooksydantów [3, 5, 66]. Do przeciwutleniaczy zalicza się zatem również substancje indukujące enzymy o charakterze przeciwutleniającym lub hamujące enzymy katalizujące procesy utleniania. Do rozpoznanych inhibitorów lipooksygenazy należą m.in.: aldehyd protokatechowy, 7,8-dihydrokso-4-kumaryna, izoflawony soi [66, 79]. Szczególnie podkreśla się

zdolność naturalnie występujących związków przeciwutleniających do neutralizowania aktywności wolnych rodników.

W żywności wolne rodniki powstają w wyniku takich procesów, jak smażenie i wędzenie, a także podczas przechowywania. Procesy utleniania mają miejsce nie tylko w żywności, ale także w organizmie człowieka. Wolne rodniki mogą powstawać m.in. pod wpływem działania promieni ultrafioletowych, promieniowania jonizującego, ultradźwięków, przy wytwarzaniu mas plastycznych. Wzajemne oddziaływanie wolnych rodników z makrocząsteczkami komórkowymi, jak: kwasy nukleinowe, białka, lipidy i węglowodany, prowadzi do różnorodnych uszkodzeń: rozerwania nici DNA, mutacji punktowych, aberracji chromosomalnych i w końcu do śmierci komórki. W warunkach homeostazy organizmu te niezwykle reaktywne formy ulegają degradacji lub wchodzą w dalszy łańcuch przemian biochemicznych i ich działanie jest unieczynniane. Nadmiar wolnych rodników, które nie zostały zneutralizowane, działa niszcząco na struktury komórkowe i tkankowe. Zmiany w DNA mogą być sygnałem do rozpoczęcia patologicznej proliferacji komórek i indukować procesy kancerogenezy. Uważa się również, że wolne rodniki są początkiem rozwoju wielu chorób cywilizacyjnych, jak: miażdżyca, cukrzyca, zaćma, choroba Parkinsona, choroba Alzheimera. Wykazaną dotąd jedyną korzystną rolą wolnych rodników jest ich wykorzystanie przez komórki układu odpornościowego do niszczenia drobnoustrojów [31, 34, 52, 58].

Żywność pochodzenia roślinnego stanowi dla człowieka bogate źródło związków o właściwościach przeciwutleniających. Związki te reprezentowane są przede wszystkim przez: polifenole (kwasy fenolowe i obszerną grupę flawonoidów wraz z antocyjanami), witaminy - A, C i tokoferole, karotenoidy, ponadto kwasy organiczne, wapń, selen, chlorofiliny, glutation, indole, fityniany, tiocyjaniany, izomery kwasu linolowego. Właściwości przeciwutleniające wykazują także produkty przemian (np. brązowienia nieenzymatycznego) powstające w procesach technologicznych [24, 38, 40, 79].

Przeciwutleniacze w żywności – oddziaływanie na organizm

Żywność bogata w przeciwutleniacze odgrywa istotną rolę w profilaktyce wielu chorób. Na wzrost całkowitego reaktywnego potencjału przeciwutleniającego (CRPA) i ryzyka wystąpienia niektórych chorób mają wpływ wybrane składniki codziennej diety. Wymienić tu należy przykładowo świeże owoce i warzywa, soki owocowe, czerwone wino, zieloną herbatę [6, 17, 25, 36, 40].

Badania epidemiologiczne wskazują na zależność między stopniem zachorowalności na niedokrwienną chorobę serca a spożyciem żywności bogatej we flawonoidy. Wykazano, że najmniej flawonoidów w diecie (średnio ok. 5 mg/dzień) spożywają Finowie, najwięcej Japończycy (ok. 64 mg/dzień). Potwierdzeniem są badania prowadzone wśród ludności południowej Francji oraz Anglii i Walii. Wykazano, że 5-krotnie mniejsza śmiertelność z powodu chorób serca wśród ludności

południowej Francji niż Anglii przypisywana jest większemu spożywaniu warzyw i owoców bogatych we flawonoidy, a także czerwonego wina, zasobnego zwłaszcza w antocyjany. Uważa się, że działanie tych związków jest silniejsze niż innych przeciwutleniaczy obecnych w żywności (witamina C, E, karotenoidy) [55]. Wykazano m.in., że flawonoidy poprzez hamowanie aktywności fosfodiesterazy i cyklooksygenazy skuteczniej od aspiryny zmniejszają agregację płytek krwi od aspiryny, a tym samym zalecane są w profilaktyce miażdżycy. Uważa się także, że polifenole roślinne przeciwdziałają powstawaniu wrzodów żołądka i dwunastnicy wywołanych stresem, lekami i alkoholem [19, 66]. Żywieniowcy zalecają systematyczne spożycie polifenoli roślinnych w postaci surowych warzyw i owoców, w pięciu porcjach tych produktów w ciągu dnia, przy czym za 1 porcję uważa się co najmniej 80 g [45].

Do najlepiej poznanych witamin przeciwutleniających należą: witamina C, β -karoten (prowitamina A), witamina A (retinol) i witamina E. Wykazują one zdolność neutralizacji szkodliwego działania wolnych rodników i nadtlenków lipidowych. Badania prowadzone w wielu krajach wykazały, że najbardziej skuteczną aktywność prewencyjną w odniesieniu do choroby wieńcowej wykazuje α -tokoferol, a następnie kwas askorbinowy, retinol i β -tokoferol. Jakkolwiek witamina C charakteryzuje się mniejszą aktywnością przeciwutleniającą aniżeli taniny, katechiny czy antocyjany, to należy podkreślić jej wielokierunkowe oddziaływanie. Wykazuje m.in. zdolność destrukcji nadtlenków lipidów, prowadząc do terminacji procesu utlenienia, jest „zmiataczem” wolnych rodników powstających zarówno podczas przygotowywania żywności, jak i w wyniku metabolicznych procesów w organizmie. Niedobór witaminy C i E w diecie zwiększa podatność tkanek na działanie wolnych rodników, zarówno zewnątrzpo pochodnych, jak i tych, które powstają w ustroju w wyniku nasilonych procesów oksydacyjnych. Niedobór witaminy E prowadzi do zwiększenia agregacji płytek krwi i zmniejszenia wytwarzania prostacykliny, zwiększa podatność do powstawania zakrzepów naczyniowych i zawałów. W przypadku witaminy C wykazano jej dodatni wpływ na zmniejszenie stężenia cholesterolu w surowicy krwi u osób z hipercholesterolemią. Witamina ta pełni także istotną rolę w regulacji ciśnienia tętniczego krwi [30].

Przeciwutleniacze wprowadzone do przewodu pokarmowego wraz z pokarmem spotykają się z aktywnymi wydzielinami fizjologicznymi, jak: kwas solny, enzymy, kwas żółciowy i sole żółciowe oraz z aktywną mikroflorą jelitową i jej metabolitami. Wszystkie te czynniki aktywnie działają na cząsteczki przeciwutleniaczy, powodując w nich określone modyfikacje. Do najczęściej występujących należy hydroliza glikozydów izoflawonów z uwolnieniem aktywnego aglikonu pod wpływem enzymów hydrolitycznych wytwarzanych przez drobnoustroje jelitowe. Procesy zachodzące w przewodzie pokarmowym mogą prowadzić również i do zmniejszenia aktywności przeciwutleniaczy. Przykładowo, flawonoidy, w tym kwercetyna, mogą ulegać rozkładowi mikrobiologicznemu w jelitach, z utworzeniem kwasu fenolowego 1-, 3-,

4-dihydroksyfenolooctowego, a za rozkład odpowiedzialne są m.in. bakterie *Eubacterium ramulus* [19].

Aktywność biologiczna przeciwutleniaczy uwarunkowana jest ich przyswajalnością. Biodostępność tych związków wynika z tego, jaka część wprowadzanych substancji jest trawiona, wchłonięta i włączona do procesów metabolicznych. Pośrednim dowodem absorpcji drogą jelitową polifenoli z żywności jest wzrost pojemności przeciwutleniającej plazmy krwi po spożyciu odpowiedniego produktu (herbaty, czerwonego wina, soku porzeczkowego i jabłkowego). Szybkość i zakres absorpcji jelitowej zdeterminowane są strukturą chemiczną polifenoli [61, 66], co w konsekwencji wpływa na ilość produktów ich przemian w osoczu. Tylko mała część polifenoli wykrywana jest w moczu, co oznacza, że nie zostały one zaabsorbowane z jelita, albo zostały zaabsorbowane, a następnie wydalone przez drogi żółciowe, albo też zmetabolizowane przez florę jelitową [19, 66].

Właściwości przeciwutleniające

Metody badania właściwości przeciwutleniających

Istnieje wiele metod analitycznych umożliwiających ocenę względnego potencjału lub pojemności przeciwutleniającej substancji prostych i ich mieszanin. Pojemność przeciwutleniającą wyraża się zazwyczaj jako aktywność w stosunku do syntetycznego i rozpuszczalnego w wodzie analogu tokoferolu - troloksu. Stosunkowo nieliczne są badania, w których dokonano porównania wyników badań przy użyciu różnych testów. Poniżej wskazano na niektóre metody, częściej stosowane:

- ORAC (oxygen radical absorbance capacity) określający zdolność wiązania rodników nadtlenkowych, zarówno w aspekcie wielkości, jak i czasu ich wiązania [10]. Zastosowanie techniki pomiaru fluorescencji umożliwia badania przeciwutleniaczy rozpuszczalnych w tłuszczach, wodzie oraz emulsji. Test ten stosowany jest m.in. do analizy owoców, warzyw i herbaty;
- TEAC (trolox equivalent antioxidant capacity) oznaczający ekwiwalent potencjału przeciwutleniającego troloksu w reakcji z rodnikiem ABTS^{*}. Metoda polega na monitorowaniu wygaszania przez przeciwutleniacze charakterystycznego, długofalowego pasma absorpcji kationorodnika ABTS^{*} przy długości fali 734 nm [57]. Dużą zaletą tego testu, w porównaniu z innymi metodami, jest możliwość jego stosowania w szerokim zakresie pH.
- Voltamperometria cykliczna CV (cyclic voltammetry) pozwala na wyznaczenie całkowitej zdolności redukcyjnej przeciwutleniaczy niskocząsteczkowych [12, 32]. Ujemną stroną metody jest niska czułość. Znalazła ona zastosowanie m.in. do badania olejów roślinnych, warzyw i owoców;
- TRAP (total radical-trapping antioxidant parameter) oznacza całkowitą zdolność wiązania wolnych rodników [84]. Okres indukcji badanej substancji porównywany

jest z okresem indukcji troloksu. Spektrofotometryczną wersję tej metody stosuje się m.in. do badania czerwonego i białego wina.

Owoce

Owoce stanowią bogate źródło wielu substancji o właściwościach przeciwutleniających, a zwłaszcza polifenoli, stanowiących jedną z głównych grup związków wtórnego metabolizmu. W zależności od budowy ich oddziaływanie na przebieg procesu utleniania może być zupełnie różne [51, 66, 85]. Wykazano, że związki te mogą działać:

- jako substancje redukujące,
- jako związki blokujące wolne rodniki,
- tworząc kompleksy z metalami katalizującymi reakcje utleniania,
- zapobiegając reakcjom powodowanym przez pojedynczy aktywny atom tlenu,
- hamując aktywność enzymów utleniających, jak np. lipooksygenaz.

Poszczególne gatunki owoców, a także odmiany, charakteryzują się zróżnicowanym składem jakościowym i ilościowym związków fenolowych. Ich zawartość oraz związana z nimi aktywność przeciwutleniająca uzależniona jest także od stopnia dojrzałości owoców oraz ich przechowywania po zbiorze [6, 7, 20, 80, 81, 82]. Wśród różnych gatunków owoców dużą aktywnością przeciwutleniającą i jednocześnie wysoką koncentracją polifenoli, w tym antocyjanów, wyróżniają się owoce aronii oraz borówki czernicy. Jabłka, wiśnie, truskawki, jeżyny, owoce bzu czarnego i dzikiej róży odznaczają się wysoką zawartością monomerów i oligomerów flawanolowych (19–30% zawartości polifenoli) [86, 87].

W owocach aronii wśród antocyjanów dominuje cyjanidyno-3-galaktozyd (57%), odznaczający się najwyższą aktywnością przeciwutleniającą spośród wszystkich znanych antocyjanów, natomiast w owocach truskawki – pelargonidyno-3-glukozyd (82%) [9, 17]. Z kolei owoce żurawiny charakteryzują się dużą zawartością peonidyno-3-galaktozydu, a porzeczki delfinidyno-3-rutynozydu [2, 62]. Truskawki są bogate również w kwas elagowy, który stanowi 35-40% ogólnej zawartości polifenoli [20, 25], a owoce żurawiny, borówki czernicy i borówki brusznicy zawierają dość duże ilości flawonoli, reprezentowanych głównie przez kwercetynę [29].

Na szczególną uwagę zasługują winogrona, zwłaszcza czerwone [85]. W owocach tych stwierdzono występowanie 10 kwasów fenolowych w formie wolnej i związanej, 16 glukozydów antocyjanowych (głównie malwidyno-3-glukozydu), 12 związków flawanolowych (głównie pochodnych kwercetyny i kempferolu), 5 monomerów flawonoli, w tym trzech wyróżniających się wysoką aktywnością przeciwutleniającą, jak: galokatechina, epigalokatechina i galusan epikatechiny, sześciu dimerów i dwóch trimerów proantocyjanidyn oraz tanin skondensowanych o wyższym stopniu polimeryzacji.

Niektóre gatunki owoców jagodowych charakteryzują się ponadto dużą zawartością tanin, głównie skondensowanych, którym przypisuje się silne właściwości

antymutagenne [53]. Wymienić tu należy przede wszystkim owoce aronii (5513,5 mM/kg) oraz tarniny (3614 mM/kg).

W licznych badaniach wykazano, że owoce jagodowe i pestkowe przewyższają pod względem aktywności przeciwutleniającej owoce cytrusowe, w których za właściwości przeciwutleniające odpowiedzialna jest przede wszystkim witamina C oraz w mniejszym stopniu karotenoidy. Do niedawna uważano, że jedynie askorbinian jest efektywnym przeciwutleniaczem, okazało się jednak, że takie właściwości wykazuje również i dehydroaskorbinian [25, 58].

Zróżnicowany skład ilościowy i jakościowy związków odpowiedzialnych za aktywność przeciwutleniającą w różnych gatunkach owoców determinuje różne drogi ich oddziaływania. Szerokim spektrum właściwości przeciwutleniających odznaczają się zwłaszcza ekstrakty z winogron, jeżyn, malin, truskawek, wiśni, borówki wysokiej. Wykazują zdolność hamowania utleniania frakcji LDL cholesterolu [22, 38, 42, 80], liposomów [42, 80], wiązania wolnych rodników [38] oraz hamują tworzenie rodników $\cdot\text{NO}$ [81]. Stwierdzono ponadto, że ekstrakty otrzymane z owoców wykazują na ogół lepsze właściwości przeciwutleniające aniżeli większość czystych fenoli i witamin [77], co sugerować może synergistyczne oddziaływanie przeciwutleniaczy względem siebie [18]. Zdolność wiązania rodników DPPH \cdot przez niektóre gatunki owoców przedstawiono w tab. 1.

Właściwości przeciwutleniające wykazują także produkty owocowe o różnym stopniu ich przetworzenia, przy czym pojemność przeciwutleniająca w głównym stopniu uzależniona jest od udziału masy owoców w produkcie oraz parametrów procesów jednostkowych podczas przetwarzania. Przykładowo, proces mrożenia pulpy truskawkowej pozwala na prawie 100% zachowanie początkowej pojemności przeciwutleniającej. Stosunkowo duża termostabilność flawonoidów powoduje, że podczas termicznego utrwalania pulpy czy też pasteryzacji kompotów wiśniowych i truskawkowych ma miejsce niewielkie – tylko około 10% obniżenie pojemności przeciwutleniającej [25, 86]. Większy natomiast spadek pojemności, do 50%, obserwowano podczas suszenia, co przypisuje się intensywnemu napowietrzeniu produktu suszonego. Uważa się, że również niektóre procesy jednostkowe stosowane w technologii soków, jak: oddzielanie części nierozpuszczalnych od soku komórkowego, rozcieńczanie soków silnie kwaśnych, klarowanie, a także długotrwałe przechowywanie, mogą przyczyniać się do znacznego obniżenia pojemności przeciwutleniającej tych produktów [25]. Badania soków i napojów na polskim rynku wykazały, iż najbogatsze w związki polifenolowe są soki z owoców aronii (średnio – 1525 mg/l) oraz soki z czarnej porzeczki (średnio – 1033 mg/l). Jednocześnie soki te okazały się najefektywniejszymi „zmiataczami” stabilnych rodników DPPH \cdot , dwukrotnie aktywniejszymi aniżeli soki cytrusowe oraz prawie pięciokrotnie niż sok jabłkowy [93].

Zdolność wiązania rodnika DPPH* oraz zawartość związków fenolowych i antocyjanów w ekstraktach z owoców jagodowych.

DPPH* radical scavenging activity and total content of phenol and anthocyanin compounds in berry extracts.

Gatunek Species	Fenole ogółem Total phenols [mg/g d.w.]	Antocyjany Anthocyanins [mg/g d.w.]	Zdolność wiązania rodnika DPPH* DPPH* radical scavenging activity [μmole Trolox/g]
Borówka wysoka / Highbush blueberry	26,4	6,3	128,4
Borówka czernica / Bilberry	55,1	26,3	287,9
Borówka brusznica / Cowberry	35,4	6,1	196,9
Żurawina / Cranberry	20,1	3,1	92,9
Porzeczka czarna / Black currant	40,9	15,3	200,3
Porzeczka czerwona / Red currant	13,0	2,3	71,3
Malina / Raspberry	39,0	4,4	208,0
Jeżyna / Blackberry	42,5	10,0	238,5
Truskawka / Strawberry	22,5	2,4	121,6

Źródło: / Source: [31]

Wśród produktów przetworzonych szczególnie dużą aktywnością przeciwutleniającą wyróżniają się wina. Naturalne przeciwutleniacze obecne w winach hamują oksydację lipidów, redukują utlenianie frakcji LDL, działają jako inhibitory enzymów oksydacyjnych, przy czym największe znaczenie przypisuje się flawonoidom [64]. Szczególnie dużą aktywność przeciwutleniającą wykazują wina z winogron czerwonych [28, 78, 85]. Wina owocowe, w tym wina otrzymane z owoców jagodowych odznaczają się bardzo szerokim zakresem koncentracji związków fenolowych (91 mg kwasu galusowego/l do 1820 mg kwasu galusowego/l), znacznie szerszym niż wina z winogron czerwonych (1390-1600 mg kwasu galusowego/l) [21]. Wykazano, że aktywność przeciwutleniająca win czerwonych, wyrażona jako TEAC, jest około 6-krotnie większa niż win różowych, i aż około 17-krotnie większa niż win białych (tab. 2).

Tabela 2

Całkowita pojemność przeciwutleniająca win.
Total antioxidant capacity of wines.

Wino / Wine	TEAC [mM Trolox]
Wino czerwone / Red wine	14,1
Wino różowe / Rosé wine	2,41
Wino białe / White wine	0,82

Źródło: / Source: [75]

Wino czerwone ponadto skutecznie wiąże rodniki NO, 10-krotnie efektywniej niż różowe i 40-krotnie anizeli wino białe [75]. Wg Kinsella [cyt za 40], polifenole ekstrahowane z wina, w tym kwercetyna, skuteczniej hamują oksydację frakcji LDL niż tokoferole. Aktywność przeciwutleniającą głównych grup polifenoli wina przedstawiono w tab. 3.

Tabela 3

Aktywność przeciwutleniająca polifenoli wina.
Antioxidant activity of wine polyphenols.

Związek / Compound	IC ₅₀ [μM]
Stilbeny: / Stilbens:	
Trans-resweratrol / Trans-resveratrol	2,6
Trans-piceid / Trans-piceid	19,3
Antocyjany: / Anthocyanins:	
Malwidyno 3-glukozyd / Malvidin 3-glucoside	3,8
Peonidyno 3-glukozyd / Peonidin 3-glucoside	3,2
Katechiny: / Catechins:	
Katechina / Catechin	1,9
Epikatechina / Epicatechin	1,0

Źródło: / Source: [85]

Whitehead i wsp. [cyt. za 85] stwierdzili istotny wzrost aktywności przeciwutleniającej osocza krwi po 1 godz. od chwili podania wolontariuszom 300 ml czerwonego wina, natomiast Fhurman i wsp. [cyt. za 85], po 4 tygodniach spożywania przez wolontariuszy 400 ml czerwonego wina dziennie, wykazali znaczący spadek poziomu frakcji LDL w osoczu krwi.

Badania ostatnich lat wskazują na obecność w winie rezweratrolu, związku o wysokiej aktywności przeciwutleniającej, wytwarzanego przez winorośl w warunkach stresowych, jak: infekcje grzybowe, naświetlanie promieniowaniem UV oraz czynniki mechaniczne (np. zranienia). Rezweratrol gromadzi się głównie w skórkach winogron czerwonych [37]. Jego zawartość w winach czerwonych może dochodzić nawet do kilkunastu mg/l i uzależniona jest od odmiany winorośli, okresu zbioru, sposobu maceracji miazgi oraz techniki otrzymywania moszczów i win. Rezweratrol obecny w winie wykazuje działanie przeciwutleniające m.in. poprzez: hamowanie reakcji

tworzenia nadtlenków i modulowanie ich zawartości w plazmie i tkankach, poprzez hamowanie aktywności enzymów peroksydacyjnych – lipooksygenazy i cyklooksygenazy, tworzenie kompleksów z metalami katalizującymi reakcje utleniania. Przypuszcza się ponadto, iż wykryte ostatnio w winie pochodne tetrahydroksystilbenu, zawierające nie trzy jak w przypadku rezweratrolu, lecz cztery grupy hydroksylowe, wykazują jeszcze silniejsze właściwości przeciwutleniające [74].

Warzywa

Warzywa charakteryzują się na ogół mniejszą pojemnością przeciwutleniającą aniżeli owoce, zwłaszcza owoce jagodowe. Wśród popularnych gatunków warzyw największą zdolnością wiązania rodników nadtlenkowych wyróżnia się czosnek, następnie jarmuż, szpinak, kapusta brukselka, brokuły i buraki, natomiast w odniesieniu do rodników wodorotlenowych – jarmuż i brukselka (tab. 4) [25].

W czosnku, silne właściwości przeciwutleniające przypisywane są związkom organicznym siarki, jak siarczek i disiarczek diallilu, allicyna, S-allilo cysteina [52]. Warzywa są najbogatszym źródłem kwercetyny oraz kempferolu i ich glikozydów. Szczególnie dużą zawartością kwercetyny charakteryzuje się cebula czerwona (117,4–1917 mg/kg) oraz cebula szalotka (53,4–1187 mg/kg).

Wśród warzyw na uwagę zasługują również pomidory i przetwory pomidorowe zawierające likopen. Związek ten, należący do karotenoidów, nie wykazuje aktywności prowitaminy A, ma jednak silne właściwości przeciwutleniające uwarunkowane obecnością w cząsteczce 11 sprzężonych wiązań podwójnych. W badaniach modelowych stwierdzono trzykrotnie większą aktywność likopenu w porównaniu z syntetycznym analogiem witaminy E. Wykazano zależność między ilością spożywanego likopenu a powstawaniem utlenionych form lipidów o mniejszej gęstości (LDL) i zmniejszeniem ryzyka zapadania na choroby serca. Zawartość likopenu w pomidorach kształtuje się średnio na poziomie 30 mg/kg świeżej masy. Przetwory pomidorowe, takie jak: sosy, soki, zupy i koncentraty stanowią również doskonałe źródło tego składnika. Procesy termiczne stosowane w przetwórstwie nie wpływają na zmniejszenie zawartości likopenu w produktach. Uważa się, że jego przyswajalność z produktów przetworzonych jest nawet większa niż ze świeżych pomidorów. Zawartość likopenu w soku pomidorowym kształtuje się średnio na poziomie ok. 80 mg/kg, w keczupie – ok. 130 mg/kg, a w koncentracie pomidorowym przekracza 300 mg/kg. Dieta, zwłaszcza w krajach śródziemnomorskich (Grecja, Włochy), bogata jest w produkty pomidorowe, a spożywanie ich często w obecności oleju z oliwek wydatnie zwiększa przyswajalność likopenu. W badaniach epidemiologicznych populacji zamieszkałych w USA, Chinach i Hiszpanii udowodniono statystycznie pozytywną rolę diety bogatej w pomidory i produkty pomidorowe w leczeniu nowotworów płuc [24]. Na uwagę zasługują pierwsze próby regulacji biosyntezy flawonoidów w pomidorach na drodze inżynierii genetycznej [66]. Wprowadzenie i ekspresja dwóch genów kukurydzy spowodowały 60-krotny wzrost stężenia kempferolu w mięszu

pomidorów. Z kolei wynikiem wprowadzenia genu petunii do pomidora, regulującego stężenie izomeryzy chalconu (CHI), było powstanie linii transgenicznego pomidora o 70-krotnie wyższym stężeniu kwercetyny, zbliżonym do cebuli.

T a b e l a 4

Całkowita pojemność przeciwutleniająca wybranych gatunków warzyw.
Total antioxidant capacity of selected vegetable species.

Gatunek / Species	ORAC _{ROO•} ^a	ORAC _{OH•} ^b	ORAC _{Cu} ^c
Czosnek /Garlic	19,4	1,1	2,7
Jarmuż / Kale	17,7	6,2	0,2
Szpinak / Spinach	12,6	2,8	1,6
Brukselka / Brussels sprouts	9,8	5,4	0,6
Brokuł / Broccoli	8,9	2,4	1,6
Burak / Beets	8,4	3,1	0,2
Papryka czerwona / Red bell pepper	7,1	0,6	0,4
Cebula / Onion	4,5	0,5	0,6
Kukurydza / Corn	4,0	2,2	1,0
Bakłażan / Eggplant	3,9	1,1	0,1
Kalafior / Cauliflower	3,8	1,1	0,2
Ziemniak / Potato	3,1	1,0	0,5
Kapusta / Cabbage	3,0	1,5	0,3
Groch zielony / String bean	2,0	1,7	0,2
Marchew / Carrot	2,1	0,8	0,5
Dynia żółta / Yellow squash	1,5	1,1	0,2
Seler / Celery	0,6	0,3	0,2

^{a,b} Dane wyrażone jako $\mu\text{mole Troloxu/g}$ świeżej masy/Data expressed as $\mu\text{mol of Trolox/g}$ of wet matter;

^c Dane wyrażone jako $\times 10^3$ jednostek/g świeżej masy/Data expressed as $\times 10^3$ units/g of wet matter.

Źródło: / Source: [11]

Bogatym źródłem przeciwutleniaczy są również nasiona pomidorów. Ekstrakty etanolowe z odtłuszczonych nasion pomidora wykazują właściwości przeciwutleniające zarówno w emulsjach, jak i w oleju rzepakowym. W związku z tym pojawiła się możliwość wykorzystania ich nie tylko jako źródła cennego oleju, ale także jako źródła przeciwutleniaczy [54].

Rośliny strączkowe

Obecność związków wykazujących właściwości przeciwutleniające stwierdzono również w nasionach roślin strączkowych, takich jak: soja, bób, bobik, groch, fasola, soczewica. Wśród związków fenolowych występujących w nasionach roślin strączkowych wymienić należy: glikozydy kwercetyny, kempferolu i myricetyny,

kwasy fenolowe, izoflawonoidy, katechiny, antocyjanidyny, fitoaleksyny i taniny. Stwierdzono, że związki te koncentrują się przede wszystkim w okrywach nasiennych, a nasiona odmian kwitnących kolorowo zawierają ich więcej [72].

W tej grupie produktów roślinnych szczególne znaczenie przypisuje się soi. Nasiona soi odznaczają się dużym zróżnicowaniem jakościowym i ilościowym izoflawonów. Soja zawiera ich od 37 300 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ do 140 300 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, podczas gdy np. ciecierzycza – od 1 150 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ do 3 600 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ [41]. Uważa się, że związki te dzięki dużej aktywności przeciwutleniającej mogą chronić przed nowotworami sutka, macicy i jajników [4, 53].

W badaniach modelowych wykazano, że ekstrakt związków fenolowych z okrywy nasion fasoli dodany do oleju sojowego i słonecznikowego hamuje procesy utleniania efektywniej niż dodana w takiej samej koncentracji mieszanina BHA i BHT [47]. Swe właściwości przeciwutleniające nasiona fasoli kolorowej zawdzięczają obecności polifenoli w okrywie, wśród których dominują taniny. Ich ogólna zawartość w preparacie otrzymanym z okrywy fasoli czerwonej stanowiła 66%, natomiast w preparacie otrzymanym z okrywy fasoli brązowej aż 92%. Preparaty spowalniały proces utleniania kwasu linolowego oraz wykazywały zdolność wiązania rodników hydroksylowych [16, 43]. Również ekstrakty z okrywy nasion soczewicy, grochu, bobu i bobiku, bogate w taniny, wykazywały aktywność większą od syntetycznego przeciwutleniacza BHT. Dominujący udział w polifenolach okrywy nasion tych gatunków, od 55% do 78%, mają flawanole [72]. Wg Borowskiej i wsp. [8], ekstrakty metanolowe związków fenolowych z okrywy nasiennej grochu i bobu odznaczają się zdolnością do inhibowania aktywności lipazy i lipooksygenazy.

Stwierdzono, że również białka nasion grochu i fasoli wykazują zdolność hamowania reakcji tworzenia rodnika kationowego ABTS[•], przy czym większą aktywnością charakteryzują się preparaty z fasoli [88].

Z innych związków występujących w nasionach strączkowych, a także nasionach oleistych i ziarnie zbóż, którym przypisywane są właściwości przeciwutleniające, podkreślić należy znaczenie fosforanu inozytolu. Szczególnie dużą jego zawartością wyróżnia się soja. Fosforan inozytolu zaliczany jest do grupy przeciwutleniaczy pomocniczych (synergentów), które bezpośrednio nie przerywają łańcuchowej reakcji utleniania, jednak mogą wzmacniać skuteczność działania przeciwutleniaczy głównych. Ich właściwości przeciwutleniające tłumaczy się dużym powinowactwem do chelatowania składników mineralnych. Kwas fitynowy poprzez chelatowanie metali prooksydacyjnych (zwłaszcza jonów żelaza), katalizujących reakcje Fentona, może hamować tworzenie niebezpiecznych rodników wodorotlenowych [38].

Ziarno zbóż

Przeciwutleniacze ziarna zbóż reprezentowane są przez związki fenolowe (kwasy fenolowe, lignany), witaminę E, pierwiastki śladowe, takie jak: selen, miedź, cynk i mangan będące składnikami enzymów przeciwutleniających, kwas fitynowy,

zredukowany glutation i melatoninę. Związki te mogą działać jako: „zmiatacze” wolnych rodników, czynniki redukujące, związki kompleksujące metale prooksydacyjne, związki zapobiegające powstawaniu tlenu singletowego [94]. Kwasy fenolowe w ziarnie zbóż koncentrują się w zewnętrznych warstwach, a ich głównym kierunkiem aktywności jest zdolność wiązania wolnych rodników.

Produkty zbożowe wykazują na ogół słabszą pojemność przeciwutleniającą niż owoce i warzywa. Wyjątek stanowią otręby z owsa. W owsie związki fenolowe reprezentowane są przez wolne kwasy fenolowe, estry i glikozydy kwasów fenolowych, flawonole. W mące owsianej stwierdzono obecność kwasów: p-hydroksybenzoesowego, protokatechowego, wanilinowego, trans-p-kumarowego, trans-sinapowego, kawowego i ferulowego, przy czym w największych ilościach występuje kwas ferulowy [28]. Kwas ferulowy jest także dominującym kwasem fenolowym w życie, pszenicy i jęczmieniu. Uważa się, że silne właściwości przeciwutleniające alkoholowych ekstraktów z ziarna owsa, a także z mąki, determinuje przede wszystkim obecność estrów kwasu kawowego i ferulowego. Wg Onyeneho i Hettiarachchy'ego [47], działanie przeciwutleniające ekstraktu otrąb pszenicznych potęgowane jest synergizmem różnych kwasów fenolowych, jak również obecnością innych biologicznie aktywnych składników. Stąd też ekstrakty z owsa i mąki owsianej zalecane są jako dodatki do tłuszczów, produktów mięsnych i rybnych [51, 70, 92]. W nasionach gryki stwierdzono obecność sześciu flawonoidów: rutyny, kwercetyny, orientyny, izoorientyny, witeksyny i izowiteksyny w ilości sumarycznej ok. 93 mg/100 g [15]. Zawartość flawonoidów w gryce jest zróżnicowana w zależności od odmiany. Związki te koncentrują się przede wszystkim w okrywie owocowo-nasiennej [49]. Autorzy ci wykazali stosunkowo słabą korelację między zawartością tych związków a aktywnością przeciwutleniającą, przypuszcza się zatem, że również inne składniki gryki wpływają na jej aktywność. W kaszach gryczanych, zarówno jasnych i ciemnych, stwierdzono występowanie tylko dwóch flawonoidów: rutyny i izowiteksyny. Zawartość flawonoidów kształtuje się średnio na poziomie 18,8 mg/100 g w kaszach jasnych (nieprażonych) i 4,0 mg/100 g w kaszach prażonych. [15]. Wg Dietrych-Szósta i Oleszek [14], proces gotowania kaszy powoduje około dwukrotne zmniejszenie zawartości flawonoidów. Watanabe [83], badając aktywność przeciwutleniającą czterech katechin i rutyny wyizolowanych z nasion gryki, stwierdził, że większą aktywnością odznaczają się katechiny.

Wśród zbóż największe ilości heksafosforanu inozytolu (12,8 mg/g) zawiera pszenica. [34]. Heksafosforan inozytolu jest związkiem odpornym na obróbkę hydrotermiczną, o czym świadczy niewielki stopień jego degradacji podczas ekstruzji lub pieczenia [94]. Proces kiełkowania i fermentacji ciasta powoduje natomiast znaczną degradację tego związku [23]. Aktywność przeciwutleniająca heksafosforanu inozytolu wiąże się z jego zdolnością do chelatowania kationów dwuwartościowych [44, 59]. Związek ten inhibuje tworzenie rodników hydroksylovych ($\cdot\text{OH}$) przez chelatowanie żelaza, a także tworzenie anionów ponadtlenkowych.

W ziarnie zbóż stwierdzono także obecność selenu, który jest kofaktorem peroksydazy glutationowej, chroniącej tkanki przed uszkodzeniem przez aktywny tlen [94]. Bogatym źródłem selenu i witaminy E są zarodki zbożowe [46]. Wg Amarowicza i wsp. [1], ekstrakty z zarodków pszenżyta wykazują większą zdolność wiązania rodnika DPPH[•] niż z części bezzarodkowej ziarniaków, jednak wyraźnie mniejszą niż np. ekstrakty zielonej herbaty czy też nasion roślin strączkowych bogatych w taniny. Wg Zielińskiego i Kozłowskiej [95], aktywność przeciwutleniającą metanolowych ekstraktów z ziarna zbóż można uszeregować następująco: gryka > jęczmień > owies > pszenica = żyto.

Nasiona roślin oleistych

Najważniejszymi i najlepiej poznanymi przeciwutleniaczami występującymi w surowcach oleistych są tokoferole. Związki te w różnych ilościach występują we wszystkich tłuszczach roślinnych. Największe ilości tokoferolu zawiera olej z zarodków pszennych, sojowy i kukurydziany. Spośród izomerów tokoferoli najsilniejszą aktywność przeciwutleniającą wykazują γ - i δ -tokoferol [39]. Oleje roślinne zawierają przede wszystkim α - i γ -tokoferole. W oleju słonecznikowym, i bawełnianym dominuje α -tokoferol, natomiast w olejach: rzepakowym bezerukowym, kukurydzianym, sojowym, oliwkowym i sezamowym wykryto najwyższą zawartość γ -tokoferolu. W olejach rzepakowych zawartość tokoferoli waha się w przedziale 30-100 mg/100 g [91]. Tokoferolom towarzyszą w nieznacznych ilościach tokotrienole, wykazujące nieco wyższą aktywność przeciwutleniającą niż odpowiadające im tokoferole [39]. Aktywność przeciwutleniająca tokoferoli uzależniona jest od ich zawartości w olejach, a jako synergenty tokoferoli wymienia się fosfolipidy.

Inną grupę związków o właściwościach przeciwutleniających stanowią karotenoidy. Związki te są częściowo usuwane z olejów surowych w procesie bielenia. Podczas etapu dezodoryzacji mogą ulegać degradacji z utworzeniem niepolarnych jak i utlenionych pochodnych [48]. Z innych przeciwutleniaczy występujących w nasionach roślin oleistych i olejach wymienić należy skwalen. Spośród olejów roślinnych większe ilości skwalenu zawiera olej z oliwek, olej z zarodków pszennych i ryżowych, co wiąże się z ich znaczną naturalną trwałością [39]. Podczas rafinacji oliwy skwalen może ulegać częściowo izomeryzacji i odwodorowaniu [35].

Sezam swą odporność na procesy utleniania zawdzięcza obecności sezamolu i jego pochodnych. W oleju sezamowym sezamol występuje w postaci związanej jako sezamolina, która hydrolizując uwalnia sezamol. Innym związkiem wiążącym sezamol jest sezamina. Wykazano, że podczas działania przeciwutleniającego przybywa sezamolu i jednocześnie zmniejsza się ilość sezaminy. Olej sezamowy dodany nawet w bardzo małych ilościach do innych olejów roślinnych oraz tłuszczów utwardzonych może znacznie zwiększać ich trwałość. Cenną zaletą oleju sezamowego jest zapobieganie oksydacyjnym reakcjom łańcuchowym wywoływanym przez aktywne wolne rodniki [63].

Naturalne polifenole występujące w nasionach roślin oleistych stabilizują produkowane z nich oleje. Olej z oliwek swą dużą odporność na procesy oksydacyjne zawdzięcza obecności tych związków [51]. Ogólna zawartość polifenoli w oleju z oliwek wynosi 50 – 800 mg/kg [79]. W nasionach rzepaku i oleju stwierdzono obecność kwasu sinapowego, ferulowego, kawowego i kumarowego [90]. Ich koncentracja w olejach wynika nie tylko z jakości przetwarzanego surowca, ale także sposobu wyodrębniania i rafinacji oleju.

Procesy rafinacyjne stosowane podczas produkcji olejów powodują spadek zawartości natywnych przeciwutleniaczy – tokoferoli, fosfolipidów, karotenoidów i steroli. Ubytki tych związków są różne na poszczególnych etapach rafinacji. Wg Szeligi [65] spadek zawartości tokoferoli w oleju rzepakowym po procesie odśluzowania, odkwaszania i odbarwiania wynosił 13%, a po odwanianiu – dalsze 19%. Płatek i wsp. [56] zaobserwowali podczas rafinacji również ubytek steroli. Nie ma to jednak większego wpływu na stabilność oksydacyjną olejów, gdyż udział δ -5-awenasterolu w fitosterolach rzepaku nie przekracza 4%, a tylko ten związek wykazuje właściwości przeciwutleniające.

Herbata

Wśród produktów roślinnych szczególnie silnymi właściwościami przeciwutleniającymi wyróżnia się herbata [76]. Zawartość związków fenolowych, głównie odpowiedzialnych za właściwości przeciwutleniające herbaty, może sięgać nawet 35% suchej masy liści. Są to przede wszystkim katechiny, teaflawiny i tearubiginy. W tab. 5 scharakteryzowano aktywność przeciwutleniającą (IC_{50}) poszczególnych związków fenolowych występujących w herbacie oraz wyciągów z różnych gatunków herbat.

Tabela 5

Aktywność przeciwutleniająca fenoli herbaty i frakcji herbaty.
Antioxidant activity of phenols in tea and tea fractions.

Fenole herbaty / Frakcje herbaty Phenols in tea / Tea fractions	$IC_{50}[\mu M]$
Związki fenolowe: / Phenols:	
Kwas galusowy / Gallic acid	1,25
Katechina / Catechin	0,67
Kwas chlorogenowy / Chlorogenic acid	0,30
Epikatechina / Epicatechin	0,19
	0,14

Galusan epikatechiny / Epicatechin gallate	0,10
Epigalokatechina / Epigallocatechin	
Frakcje herbaty: / Tea fractions:	
Wyciąg z czarnej herbaty (46,32% polifenoli)	0,59
Black tea extract (46,32%)	
Wyciąg z zielonej herbaty (46,19% polifenoli)	0,22
Green tea extract (46,19%)	
Preparat polifenoli z czarnej herbaty	0,16
Purified black tea polyphenols	
Preparat polifenoli z zielonej herbaty	0,13
Purified green tea polyphenols	

Źródło: / Source: [76]

W herbacie zielonej występują głównie katechiny, natomiast w herbacie oolong i czarnej dominują teaflawiny i tearubiginy, powstające w procesie fermentacji liści herbacianych [85]. Aktywność katechin stanowi 90% ogólnej pojemności przeciwutleniającej ekstraktu zielonej herbaty. Katechiny mają znacznie silniejsze właściwości przeciwutleniające w porównaniu ze związkami dotychczas uważanymi za silne antyoksydanty, jak np.: glutation, kwas askorbinowy, tokoferol, BHT, BHA czy mannitol [50]. Efektywność przeciwutleniającego działania zielonej herbaty zależy od ilości poszczególnych katechin. Podkreśla się zwłaszcza ich zdolność wiązania, szczególnie niebezpiecznych dla organizmu, rodników hydroksylowych. Głównym składnikiem frakcji fenolowej zielonej herbaty jest galusan (-)epigalokatechiny, zawierający w cząsteczce aż 8 wolnych grup OH, decydujących o jego wysokiej aktywności przeciwutleniającej. Biorąc pod uwagę aktywność wiązania rodników DPPH, katechiny zielonej herbaty można uszeregować następująco: galusan epigalokatechiny > galusan epikatechiny > epigalokatechina > epikatechina. Katechiny wydzielone z zielonej herbaty wykazują aktywność przeciwutleniającą zbliżoną do przeciwutleniaczy syntetycznych, takich jak BHA i BHT [85].

Czarna herbata wykazuje słabsze właściwości przeciwutleniające niż herbata zielona, co związane jest z obecnością teaflawin. Zawartość teaflawin w handlowych gatunkach herbaty jest znacznie zróżnicowana w zależności od pochodzenia oraz warunków stosowanych w procesie technologicznym [85]. M.in. stwierdzono słabszą zdolność do wiązania rodnika DPPH[•] przez ekstrakt czarnej herbaty w porównaniu z herbatą zieloną [71]. Wg Yena i Chena [89], aktywność wiązania rodników DPPH[•] wyrażona w procentach, przedstawiała się następująco: w przypadku herbaty zielonej – 59,4%, herbaty oolong – 54,6%, i herbaty czarnej – 49,0%. Z kolei efektywność wiązania anionów nadtlenkowych przez ekstrakty badanych herbat zmniejszała się w porządku: herbata oolong > herbata zielona > herbata czarna. W badaniach wykazano również, że aktywność przeciwutleniająca zależy od sposobu przygotowania naparu herbaty. Wydłużenie czasu parzenia czarnej i zielonej herbaty z 0,5 min do 10

min powoduje wzrost zawartości polifenoli w ekstraktach i jednocześnie zwiększenie aktywności przeciwutleniającej w teście TEAC oraz w teście określającym zdolność inhibującą utlenianie frakcji LDL. Mieszanie herbaty podczas parzenia powodowało zwiększenie ekstraktywności związków fenolowych o blisko 100%. Jeszcze większą koncentrację związków fenolowych w naparze uzyskiwano poprzez rozdrabnianie liści herbaty [36].

Zioła i przyprawy

Związki chemiczne wykazujące właściwości przeciwutleniające występują także w wielu ziołach i przyprawach [29]. Najbardziej poznanymi są: rozmaryn i szalwia. Znane i cenione ze względu na właściwości przeciwutleniające są również oregano, tymianek, kurkuma, gałka muszkatołowa, cynamon, kminek, imbir, goździki, pieprz chili, papryka [5, 27, 60, 68, 69]. Związki fenolowe reprezentowane są głównie przez: diterpeny fenolowe, kwasy fenolowe i flawonoidy. Wykazują one większą aktywność przeciwutleniającą w porównaniu z naturalnym przeciwutleniaczem – β -tokoferolem [52]. Dodatek przypraw podczas obróbki kulinarnej przygotowywania potraw może zatem w pewnym stopniu zapobiegać powstawaniu produktów utleniania [55].

W szalwi i rozmarynie składnikami odpowiedzialnymi za te właściwości są: karnozol, epirozmanol i karnozan metylu. Ponadto z rozmarynu wyizolowano szesnaście innych związków, jak: flawonony, dwuterpeny steroidowe, trójterpeny. Jednak aktywność wyciągów z rozmarynu i szalwi jest ściśle związana z dwoma dwuterpenami fenolowymi – kwasem karnozowym i karnozolem. Najsilniejszym działaniem wyróżnia się kwas karnozowy, stosunkowo nietrwały, zwłaszcza w roztworach i pod działaniem wysokiej temperatury. Stwierdzono, że powstałe pochodne także wykazują aktywność przeciwutleniającą [13, 29, 60, 69]. Właściwości powyższe powodują, że kwas karnozowy może być stosowany w celu stabilizacji tokoferoli podczas przechowywania produktów żywnościowych [69].

Ekstrakty z rozmarynu w postaci płynnej i sypkiej produkowane są na skalę przemysłową [13, 33, 60]. Ich stosowanie wiąże się jednak z nadaniem produktowi specyficznego, nie zawsze pożądanego zapachu. Ekstrakt rozmarynowy okazał się efektywnym przeciwutleniaczem w żywności zakąskowej, majonezie, produktach mięsnych, żywności pochodzenia morskiego, a także przetworach ziemniaczanych i sosach [40]. Związki obecne w ekstrakcie z rozmarynu zapobiegają oksydacji oleju sojowego i kukurydzianego, wykazując m.in. zdolność do wiązania rodników ponadtlennokowych. Ekstrakt rozmarynowy dodawany w postaci mieszaniny z BHT w proporcjach 75:25; 50:50 i 25:75 wykazywał efekt synergistyczny w hamowaniu utleniania oleju sojowego. Stwarza to możliwość częściowego zastąpienia syntetycznych przeciwutleniaczy lub nawet całkowitego ich wyeliminowania [5]. Zadowalający efekt przeciwutleniający uzyskano stosując inne przyprawy, jak ziele angielskie, paprykę, majeranek, pieprz czarny i biały, a także mieszanki przypraw do suchych kiełbas wieprzowo-wołowych. Skutecznymi przeciwutleniaczami w oleju

słonecznikowym są – rozmaryn i bazylija. Natomiast olejki z kminku i tymianku okazały się dobrymi przeciwutleniaczami masła, bardziej skutecznymi niż BHT. Główne składniki olejku tymiankowego o dużej aktywności przeciwutleniającej, to tymol i karwakol [29]. Kołakowski [cyt. za 33] zaobserwował silne działanie przeciwutleniające czosnku i suszu czosnkowego, pieprzu ziołowego, jałowca, pieprzu czarnego, kminku, tymianku, rozmarynu i goździków w mrożonych farszach rybnych. W Stanach Zjednoczonych, jako dodatek do gumy do żucia, stosowany jest eugenol izolowany z goździków.

W ziołach, takich jak: fiołek trójbarwny, skrzyp, kwiat bzu czarnego, rumianek i pokrzywa, aktywność przeciwutleniającą przypisuje się przede wszystkim flawonom. Inne rośliny zielarskie, jak np. dzika róża czy rokitnik, bogate są także w witaminę C [46].

Zastosowanie naturalnych przeciwutleniaczy w technologii żywności

Jednym z obserwowanych trendów w przetwórstwie żywności jest zastępowanie syntetycznych przeciwutleniaczy naturalnymi inhibitorami utleniania o różnym pochodzeniu. Stosowane substancje syntetyczne (BHA, BHT), wprawdzie dość skuteczne w przedłużaniu trwałości produktów, budzą obecnie zastrzeżenia zarówno lekarzy, dietetyków, jak i konsumentów. Poza grupą tokoferoli i preparatów z rozmarynu, zawierających bardzo skuteczne fenole diterpenowe, inne związki naturalne nie znalazły dotychczas szerszego zastosowania. Od lat duże nadzieje wiąże się z bardzo liczną grupą flawonoidów. Związki typu pirokatecholu wykazują zdecydowanie największą aktywność hamowania procesu utleniania tłuszczów. Najbardziej znane polifenole tego typu: kwercetyna, rutyna, czy kwercytryna hamują utlenianie masła, smalcu, tłuszczów rybich i olejów w stopniu zbliżonym do przeciwutleniaczy syntetycznych. Produktami ich utlenienia mogą być jednakże związki o strukturze chinonów, podejrzewane o niekorzystne skutki dla organizmu [66, 67]. Można przypuszczać, że wiele przeciwutleniaczy – głównie zawartych w przyprawach i ziołach, takich jak: oregano, tymianek, majeranek, lawenda, rozmaryn, znajdzie tylko ograniczone zastosowanie, ze względu na swój charakterystyczny zapach wprowadzany do żywności. W zależności od rodzaju żywności stosuje się różne rodzaje i stężenia przeciwutleniaczy. Mogą to być pojedyncze substancje lub ich mieszaniny. Badania przeprowadzone nad skutecznością działania przeciwutleniaczy w oleju i emulsjach wykazały większą efektywność przeciwutleniaczy polarnych w lipidach niepolarnych, podczas gdy przeciwutleniacze niepolarne są bardziej aktywne w emulsjach lipidowych.

Jak dotąd, naturalne przeciwutleniacze nie znalazły tak szerokiego zastosowania jak syntetyczne. Występują trudności z wyodrębnieniem ich w postaci czystej z surowców roślinnych, ponadto są gorzej rozpuszczalne, zwłaszcza w olejach, są stosunkowo mało odporne na wysoką temperaturę i promieniowanie świetlne. Mogą powodować przebarwienia, szczególnie w obecności metali ciężkich pochodzących z

żywności lub opakowań. Wprowadzają swoistą barwę, smak i aromat. Czynniki te ograniczają ich szersze wprowadzenie w przetwórstwie spożywczym.

Przykładem szeroko zakrojonych badań mających na celu poszukiwanie skutecznych przeciwutleniaczy wśród surowców roślinnych mogą być prace Mc Carthy'ego i wsp. oraz Tanga i wsp. [cyt. za 66]. Badali oni wyciągi: aloesu, nasion kozieradki, korzenia żeń-szenia, gorzycy, rozmarynu, szałwi, białka soi, katechin herbaty i koncentratów białka pszenicy na trwałość pasztecików ze świeżego i mrożonego mięsa wieprzowego. Najbardziej skutecznymi wyciągami roślinnymi, pod względem ochrony mięsa przed utlenianiem lipidów i utratą barwy, okazały się: ekstrakt herbaty stosowany w ilości 0,25%, ekstrakt rozmarynu w ilości 0,10% i ekstrakt szałwi w ilości 0,05% [66]. Natomiast Jarosławska i wsp. [26] badali efekt stosowania naturalnych przeciwutleniaczy na stabilizację oleju słonecznikowego. W ostatnich latach najbardziej wszechstronnie badane są flawonoidy zielonej herbaty, które ze względu na swoją wyjątkową skuteczność i słabo wyczuwalne cechy sensoryczne, mają szanse na znalezienie szerokiego zastosowania [11, 66].

Udokumentowany naukowo związek między dietą a zdrowiem człowieka spowodował w wielu krajach podjęcie produkcji żywności o szczególnej jakości zdrowotnej, określanej mianem żywności funkcjonalnej [73]. Składnikami tego typu żywności mogą być naturalne przeciwutleniacze polifenolowe, takie jak kwasy fenolowe i flawonoidy.

Badanie związków fenolowych zidentyfikowanych w żywności pochodzenia roślinnego i poszukiwanie substancji czynnych do projektowania nowego wyrobu rynkowego jest procesem długotrwałym i kosztownym. Okazuje się, że niezwykle pomocne mogą być liczne empiryczne lub półempiryczne zależności, np. ilościowe zależności między strukturą chemiczną substancji czynnej a jej właściwościami fizycznymi lub działaniem biologicznym (QSAR). Szybki rozwój mocy obliczeniowej komputerów sprawia, że nieocenione usługi w zakresie poszukiwania nowych komponentów dla niektórych wyrobów rynkowych może odegrać zastosowanie metod modelowania molekularnego (obliczeń kwantowo-chemicznych) [67].

Podsumowanie

Istotne źródło związków o właściwościach przeciwutleniających stanowi dla człowieka żywność pochodzenia roślinnego. W wielu badaniach wykazano, że żywność ta, bogata w substancje o właściwościach przeciwutleniających, odgrywa istotną rolę w profilaktyce wielu chorób cywilizacyjnych, jak np. miażdżyca, cukrzyca, zaćma, choroba Parkinsona, choroba Alzheimera. W szerokim znaczeniu, przeciwutleniacze obejmują wszystkie rodzaje substancji hamujących reakcje z tlenem lub ozonem, względnie działających pośrednio poprzez wiązanie niektórych prooksydantów. Związki te reprezentowane są przez polifenole (w tym kwasy fenolowe, flawonoidy, taniny), witaminy – A, C i tokoferole, karotenoidy, kwasy organiczne, selen, fityniany, tiocyjaniany i wiele innych.

Wśród produktów roślinnych szczególnie dużą aktywnością przeciwutleniającą wyróżniają się owoce jagodowe bogate w antocyjany i taniny, a także produkty przetworzone, jak soki i wina. W grupie warzyw wskazać należy na pomidory i przetwory pomidorowe bogate w likopen, ponadto takie gatunki, jak: czosnek, jarmuż, brokuły, buraki i brukselka. Do napojów o silnych właściwościach przeciwutleniających należy herbata, w której związkami o największej aktywności są katechiny.

Udokumentowany naukowo związek między dietą a zdrowiem człowieka spowodował podjęcie w wielu krajach produkcji żywności wzbogacanej w przeciwutleniacze pochodzenia naturalnego. W projektowaniu nowych wyrobów rynkowych i poszukiwaniu odpowiednich komponentów funkcjonalnych istotne znaczenie mają obiektywne i szybkie metody określania właściwości przeciwutleniających. W ostatnim czasie duże nadzieje wiąże się z zastosowaniem metod modelowania molekularnego.

Literatura

- [1] Amarowicz R., Weidner S., Krupa U.: Zdolność do zmiatania wolnego rodnika DPPH przez ekstrakty związków fenolowych z bezzarodkowej części ziarniaków oraz z zarodków pszenżyta. *Brom. Chem. Toksykol.*, 2002, **35** (2), 107-111.
- [2] Andersen Q.M.: Anthocyanins in fruit of *Vaccinium oxycoccus* L. (small cranberry). *J. Food Sci.*, 1989, **54** (2), 383-384, 387.
- [3] Ball S.: Antyoksydanty w medycynie i życiu człowieka. Oficyna Wyd. Medyk, Warszawa 2001.
- [4] Bartnikowska E.: Szaleć za soją. *Przegl. Piek.*, 2000, **8**, 12-14.
- [5] Basaga H., Tekkaya C., Acikel F.: Antioxidative and free radical scavenging properties of rosemary extract. *Lebensm. - Wiss. u. - Technol.*, 1997, **30**, 105-108.
- [6] Borowska J.: Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy (1). *Przem. Ferm.*, 2003, **5**, 11-12.
- [7] Borowska J.: Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy (2). *Przem. Ferm.*, 2003, **6**, 29-30.
- [8] Borowska J., Zadernowski R., Nowak-Polakowska H., Nesterowicz J.: Związki fenolowe nasion grochu i bobu jako inhibitory lipazy i lipoksygenazy. *Mat. II Konf. Nauk. „Żywność a Zdrowie”*, Łódź 1999, s. 66.
- [9] Bridle P., Garcia-Viguera C.: Analysis of anthocyanins in strawberries and elderberries. A comparison of capillary zone electrophoresis and HPLC. *Food Chem.*, 1997, **59** (2), 299-304.
- [10] Cao G., Prior R. L.: The measurement of oxygen radical absorbance capacity in biological samples. *Meth. Enzymol.*, 1999, **229**, 50-62.
- [11] Cao G., Sofic E., Prior R.L.: Antioxidant capacity of tea and common vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 3426-3431.
- [12] Chevion S., Berry E. M., Kitrossky N. K., Kohen R.: Evaluation of plasma low molecular weight antioxidant capacity by cyclic voltammetry. *Free Radic. Biol. Med.*, 1997, **22**, 411-421.
- [13] Cuvelier M-E., Berset C., Richard H.: Antioxidant constituents in sage (*Salvia officinalis*). *J. Agric. Food Chem.*, 1994, **42**, 665-669.
- [14] Dietrych-Szóstak D., Oleszek W.: Zawartość związków flawonoidowych w kaszy gryczanej po ugotowaniu. *Mat. II Konf. Nauk. „Żywność a Zdrowie”*, Łódź 1999, s. 73.

- [15] Dietrych–Szóstak D., Oleszek W.: Obróbka technologiczna a zawartość antyoksydantów w przetworach gryczanych. *Przem. Spoż.*, 2001, **1**, 42-43.
- [16] Drużyńska B.: The use of fluorometric method to study the antioxidative properties of legume seeds – short report. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2000, **9/50**, 47-49.
- [17] Espin J.C., Soler-Rivas C., Wichers H.J., Garcia-Viguera C.: Anthocyanin – based natural colorants: A new source of antiradical activity for foodstuff. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 1588-1592.
- [18] Ghiselli A., Nardini M., Baldi A., Scaccini C.: Antioxidant activity of different phenolic fractions separated from an Italian red wine. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 362-367.
- [19] Grajek W.: Rola przeciwutleniaczy w zmniejszeniu ryzyka wystąpienia nowotworów i chorób układu krążenia. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **1 (38)**, 3-11.
- [20] Häkkinen S.H., Törrönen A.R.: Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and *Vaccinium* species: influence of cultivar, cultivation site and technique. *Food Res. Int.*, 2000, **33**, 517-524.
- [21] Heinonen I.M., Lehtonen P.J., Hopia A.I.: Antioxidant activity of berry and fruit wines and liquors. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 25-31.
- [22] Heinonen I.M., Meyer A.S., Frankel E.N.: Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 4107-4112.
- [23] Honke J., Kozłowska H., Vidal-Valverde C., Frias J., Górecki R.: Changes in quantities of inositol phosphates during maturation and germination of legume seeds. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A.*, 1998, **206**, 279-283.
- [24] Horbowicz M., Saniewski M.: Biosynteza, występowanie i właściwości biologiczne likopenu. *Post. Nauk Rol.*, 2000, **1**, 29-46.
- [25] Horubała A.: Pojemność przeciwutleniająca i jej zmiany w procesach przetwarzania owoców i warzyw. *Przem. Ferm.*, 1999, **3**, 30-32.
- [26] Jarosławska A., Sokół-Łętowska A., Oszmiański J.: Próba zastosowania naturalnych polifenoli do oleju słonecznikowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, **2 (35)**, 77-86.
- [27] Jitoe A., Masuda T., Tengah I.G.P., Suprpta D.N., Gara I.W., Nakatani N.: Antioxidant activity of tropical ginger extracts and analysis of the contained curcuminoids. *J. Agric. Food Chem.*, 1992, **40**, 1337-1340.
- [28] Kähkönen M.P., Hopia A.I., Vuorela H.J., Rauha J-P., Pihlaja K., Kujala T.S., Heinonen M.: Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 3954-3962.
- [29] Kalt W., Forney C.F., Martin A., Prior R.L.: Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 4638-4644.
- [30] Kanner J., Frankel E., Granit R., German B., Kinsella J.E.: Natural antioxidants in grapes and wines. *J. Agric. Food Chem.*, 1994, **42**, 64-69.
- [31] Katsube N., Iwashita K., Tsushida T., Yamaki K., Kobori M.: Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and the anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 68-75.
- [32] Kohen R., Beit-Yannai E., Berry E. M., Tiroshi O.: Overall low molecular weight antioxidant activity of biological fluids and tissues by cyclic voltammetry. *Meth. Enzymol.*, **300**, 285-296.
- [33] Kostrzewa E.: Aromatyzujące, konserwujące i barwiące właściwości przypraw ziołowych. *Wiad. Zielar.*, 1997, **3**, 17-19.
- [34] Kozłowska H., Troszyńska A.: Rola naturalnych substancji nieodżywczych pochodzenia roślinnego jako składników żywności funkcjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **4 (21) Supl.**, 63-73.
- [35] Lanzón A., Albi T., Cert A., Gracián J.: The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1994, **71 (3)**, 285-291.

- [36] Liebert M., Licht U., Bohm V., Bitsch R.: Antioxidant properties and total phenolics contents of green and black tea under different brewing conditions. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A.*, 1999, **208**, 217-220.
- [37] Limikanra O., Grimm C.C., Rodin J.B., Inyang I.D.: Hydroxylated stilbenes in selected american wines. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 1111-1115.
- [38] Łata B.: Owoce jagodowe źródłem antyoksydantów. *Ogrodnictwo*, 2002, **6**, 11-13.
- [39] Małecka M.: Składniki frakcji nieglicerydowej olejów roślinnych jako przeciwutleniacze. *Tłuszcz. Jad.*, 1995, **30** (3), 123-130.
- [40] Maniak B., Targoński Z.: Przeciwutleniacze naturalne występujące w żywności. *Przem. Ferm.*, 1996, **4**, 7-10.
- [41] Mazur W.M., Duke J.A., Wahala K., Rasku S., Adlercreutz H.: Isoflavonoids and lignans in legumes: Nutritional and health aspects in humans. *J. Nutr. Biochem.*, 1998, **9**, 193-200.
- [42] Meyer A.S., Yi O-S., Pearson D.A., Waterhouse A.I., Frankel E.N.: Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation in relation to composition of phenolic antioxidants in grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 1638-1643.
- [43] Mikołajczak A., Drużyńska B.: Antyoksydacyjne właściwości polifenoli okryw nasiennych fasoli kolorowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 1999, **3** (20) Supl., 112-117.
- [44] Minihane A.M., Rimbach G.: Iron absorption and the iron binding and antioxidant properties of phytic acid. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2002, **37** (7), 741-748.
- [45] Narojek L.: Zdrowie zakłęte w owocach. *Przegl. Gastr.*, 1997, **9**, 22-23.
- [46] Obidowska G.: Substancje pochodzenia roślinnego w profilaktyce nowotworów. *Przegl. Piek.*, 1998, **7**, 2-4.
- [47] Onyeneho S.N., Hettiarachchy C.D.: Effect of navy bean hull extract on the oxidative stability of soy and sunflower oils. *J. Agric. Food Chem.*, 1991, **39**, 1701-1704.
- [48] Onyewu P.N., Ho Ch-T., Daun H.: Characterization of β -carotene thermal degradation products in a model food system. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, **63** (11), 1437-1441.
- [49] Oomah B.D., Mazza G.: Flavonoids and antioxidative activities in buckwheat. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 1746-1750.
- [50] Ostrowska J., Stankiewicz A., Skrzydlewska E.: Antyoksydacyjne właściwości zielonej herbaty. *Brom. Chem. Toksykol.* 2001, **34** (2), 131-140.
- [51] Oszmiański J.: Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności. *Przem. Spoż.*, 1995, **3**, 94-96.
- [52] Oszmiański J., Moutounet M.: Taniny niektórych owoców bogatych w antocyjany. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu*, 1995, **273**, 47-55.
- [53] Oszmiański J., Lamer-Zarawska E.: Substancje naturalne w profilaktyce chorób nowotworowych. *Wiad. Ziel.*, 1996, **7-8**, 9-11.
- [54] Pacholek B., Małecka M.: Pestki pomidora – źródło oleju i przeciwutleniaczy. *Tłuszcz. Jad.*, 2001, **36** (1-2), 35-40.
- [55] Panczenko-Kresowska B.: Wolne rodniki a żywienie. *Wiad. Ziel.*, 1997, **10**, 17-18.
- [56] Płatek T., Węgrowski J., Krygier K.: Wpływ procesów rafinacyjnych na stabilność oleju rzepakowego cz.1. Charakterystyka surowców. *Tłuszcz. Jad.*, 1997, **32**, 3-24.
- [57] Rice-Evans C., Miller N. J.: Total antioxidant status in plasma and body fluids. *Meth. Enzymol.*, 1994, **234**, 279-293.
- [58] Rouseff R.L., Nagy S.: Health and nutritional benefits of citrus fruit components. *Food Technol.*, 1994, **11**, 125-132.
- [59] Sandberg A.S., Carlsson N.G., Svanberg U.: Effect of inositol tri-, tetra-, penta-, and hexaphosphates on *in vitro* estimation of iron availability. *J. Food Sci.*, 1989, **54**, 159-161.

- [60] Schwarz K., Ternes W.: Antioxidative constituents of *Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis*. I. Determination of phenolic diterpenes with antioxidative activity amongst tocopherols using HPLC. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1992, **195**, 95-98.
- [61] Serafini M., Maiani G., Ferro-Luzzi A.: Alcohol-free red wine enhances plasma antioxidant capacity in humans. *J. Clin. Nutr.*, 1998, **50**, 28-32.
- [62] Slimestad R., Solheim H.: Anthocyanins from black currants (*Ribes nigrum* L.). *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 3228-3231.
- [63] Słomczykowski J.: Sezam – surowiec niedoceniony. Dietetyczne wartości sezamu. *Przegl. Piek.*, 1996, **7**, 20-23.
- [64] Sobkowiak A.: In vino sanitas. *Wiedza i Życie*, 1997, **12**, 22-24.
- [65] Szukalska E.: Procesy oksydacyjne i rola antyoksydantów w technologii tłuszczów. *Mat. II Konf. Nauk. „Żywność a Zdrowie”*, Łódź 1999, s. 42-53.
- [66] Szymusiak H., Oszmiański J., Tyrakowska B.: Trwałe i nietrwałe produkty utleniania flawonoidów. *Mat. II Konf. Nauk. „Żywność a Zdrowie”*, Łódź 1999, s. 83.
- [67] Szymusiak H.: Badania efektywności wybranych przeciwutleniaczy występujących w produktach spożywczych. *Prace habilitacyjne 5*, Wyd. AE, Poznań 2002.
- [68] Takacsova M., Pribela A., Faktorova M.: Study of the antioxidative effects of thyme, sage, juniper and oregano. *Nahrung*, 1995, **39** (3), 241-243.
- [69] Ternes W., Schwarz K.: Antioxidative constituents of *Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis*. IV. Determination of carnosic acid in different foodstuffs. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 1995, **201**, 548-550.
- [70] Tian L.L., White P.J.: Antioxidant activity of oat extract in soybean and cottonseed oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1994, **70**, 1079-1085.
- [71] Toyama K., Terasawa N., Yamazaki N.: Radical scavenging activity of Japanese black tea. *Food Sci. Technol. Res.*, 2002, **8** (3), 218-220.
- [72] Troszyńska A., Bednarska A., Łatosz A., Kozłowska H.: Polyphenolic compounds in the seed coat of legume seeds. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1997, **6/47**, 37-45.
- [73] Troszyńska A., Honke J., Kozłowska H.: Naturalne substancje nieodżywcze (NSN) pochodzenia roślinnego jako składniki żywności funkcjonalnej. *Post. Fitoter.*, 2000, **2**, 1-4.
- [74] Tuszyński T., Sroka P.: Rezweratrol w winach – występowanie, oddziaływanie i metody oznaczeń. *Przem. Ferm.*, 1999, **5**, 13-17.
- [75] Verhagen J.V., Haenen G.R., Bast A.: Nitric oxide radical scavenging by wines. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 3733-3734.
- [76] Vinson J.A., Dabbagh Y.A.: Tea phenols: antioxidant effectiveness of teas, tea components, tea fractions and their binding with lipoproteins. *Nutr. Res.*, 1998, **18** (6), 1067-1075.
- [77] Vinson J.A., Dabbagh Y.A., Serry M.N., Jang J.: Plant flavonoids, especially tea flavonols, are powerful antioxidants using an *in vitro* oxidation model for heart disease. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 2800-2802.
- [78] Vinson J.A., Hontz B.A.: Phenol antioxidant index: comparative antioxidant effectiveness of red and white wines. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 401-403.
- [79] Visioli F., Borsani L., Galli C.: Diet and prevention of coronary heart disease: the potential role of phytochemicals. *Cardiovasc. Res.*, 2000, **47**, 419-425.
- [80] Wang S.Y., Lin H-S.: Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 140-146.
- [81] Wang J., Mazza G.: Inhibitory effects of anthocyanins and other phenolic compounds on nitric oxide production in LPS/IFN- γ -activated RAW 264.7 macrophages. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 850-857.
- [82] Wang S.Y., Stretch A.W.: Antioxidant capacity in cranberry is influenced by cultivar and storage temperature. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 969-974.

- [83] Watanabe M.: Catechins as antioxidant from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats. J. Agric. Food Chem., 1998, **46**, 839-845.
- [84] Wayner D. D. M., Burton G. W., Ingol K. U., Locke S.: Quantitative measurement of total peroxy radical-trapping antioxidant capacity of human blood plasma by controlled peroxidation. FEBS, 1985, Lett. **187**, 33-37.
- [85] Wilska-Jeszka J.: Struktura i właściwości antyoksydacyjne polifenoli. Materiały II Konf. Nauk. „Żywność a Zdrowie”, Łódź 1999, s. 27-36.
- [86] Wilska-Jeszka J., Łoś J., Pawlak M.: Monomery i oligomery flawanolowe – występowanie i przemiany w owocach. Zesz. Nauk. PŁ Technol. Chem. Spoż., 1990, **47**, 77-89.
- [87] Wilska-Jeszka J., Łoś J., Pawlak M.: Fruits as bioflavonoids sources. Acta Aliment. Pol., 1991, **17** (1), 11-22.
- [88] Wołosiak R., Worobiej E.: Białka fasoli i grochu jako zmiatacze kationorodników ABTS. Mat. II Konf. Nauk. „Żywność a Zdrowie”, Łódź 1999, s. 77.
- [89] Yen G-Ch., Chen H-Y.: Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. J. Agric. Food Chem., 1995, **43**, 27-32.
- [90] Zadernowski R.: Studia nad związkami fenolowymi mąk rzepakowych i rzepikowych. Acta Acad. Agricult. Techn. Olst. Technologia Alimentorum, 1987, **21F**, 3-55.
- [91] Zadernowski R., Markiewicz K., Sobieski G.: Zmiany zawartości tokoferoli w procesie otrzymywania i rafinacji oleju rzepakowego. Rośliny Oleiste, 1995, **16**, 283-288.
- [92] Zadernowski R., Nowak-Polakowska H., Aleem-Rashed A.: The influence of heat treatment on the activity of lipo- and hydrophilic components of oat grain. J. Food Process. Preserv., 1999, **23** (3), 177-191.
- [93] Zajac K. B., Podsek A.: Skład i właściwości przeciwutleniające wybranych handlowych soków owocowych. Przem. Ferm., 2002, **2**, 14-17.
- [94] Zieliński H.: Low molecular weight antioxidants in the cereal grains – a review. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2002, **11/52**, 1, 3-9.
- [95] Zieliński H., Kozłowska H.: Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. J. Agric. Food Chem., 2000, **48** (6), 2008-2016.

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF PLANT-BASED FOOD PRODUCTS

S u m m a r y

The paper focuses on the antioxidant properties of plant food products, which are very important for the prevention of many diseases. Fruits, vegetables, oil seeds, cereals, herbs, spices, and tea are characterized more precisely. Some processed food products were selected and described owing to their high antioxidant capacity: juices, drinks, wines, plant fats, vegetable and cereal products. Furthermore, there were characterized bioactive substances in plant-based foods that have antioxidant properties; first of all such as polyphenols, vitamins C and E, and carotenoids. The paper also discusses mechanisms of their action on the basis of available references, and correlations between their concentration & qualitative composition, as well as their multidirectional *in vitro* and *in vivo* effects. Those current trends in the food production are highlighted which suggest that synthetic antioxidants can be substituted for natural antioxidants provided from raw plants as their source. In this way, the potential of applying raw plants may be essentially increased.

Key words: antioxidant properties, plant food, bioactive substances 

URSZULA GAWLIK-DZIKI

FENOLOKWASY JAKO BIOAKTYWNE SKŁADNIKI ŻYWNOŚCI

Streszczenie

Kwasy fenolowe są związkami o zróżnicowanej strukturze chemicznej i właściwościach; są szeroko rozpowszechnione w świecie roślin. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie fenolokwasami jako komponentami diety, co jest związane z ich korzystnym wpływem na zdrowie ludzkie. W pracy podjęto próbę podsumowania danych dotyczących biologicznej aktywności kwasów fenolowych, ich biosyntezy oraz występowania w świecie roślin i w żywności pochodzenia roślinnego. Szczególną uwagę poświęcono aktywności przeciwutleniającej tych związków, mechanizmowi ich działania i zależności pomiędzy strukturą chemiczną a aktywnością przeciwutleniającą, z którą w dużej mierze związane są właściwości lecznicze kwasów fenolowych. Podjęto również próbę wyjaśnienia zagadnienia metabolizmu fenolokwasów w przewodzie pokarmowym człowieka i w konsekwencji ich biodostępności.

Słowa kluczowe: żywność pochodzenia roślinnego, kwasy fenolowe, aktywność przeciwutleniająca.

Wstęp

Za najbardziej istotne składniki o działaniu prozdrowotnym [45] uznano następujące: błonnik pokarmowy, oligosacharydy, alkohole wielowodorotlenowe, polifenole, fosfolipidy, białka i peptydy, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, składniki mineralne, witaminy, probiotyki, fitozwiązki (antocyjany, izoprenoidy).

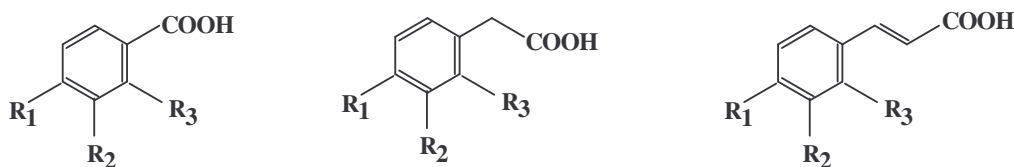
W Stanach Zjednoczonych oraz w Wielkiej Brytanii substancje wzbogacające o działaniu prozdrowotnym często określa się mianem nutraceutyków (nutraceuticals) [21]. Uczestniczą one w procesach naprawczych i adaptacyjnych ustroju, mogą działać profilaktycznie, a niekiedy leczniczo w różnych chorobach. Właściwości takie mają niektóre kwasy fenolowe – kwas kawowy, ferulowy, galusowy, elagowy [27]. W badaniach epidemiologicznych wykazano, że poprawnie skomponowana dieta, dostarczająca energii głównie ze źródeł roślinnych może zapobiegać rozwojowi pewnych chorób, np. nowotworów lub arteriosklerozy. W ciągu ostatnich lat wzrosło znacząco zainteresowanie hydroksycynamoniami jako bioaktywnymi komponentami żywności. Związki te i ich pochodne wykazują *in vitro* właściwości przeciwutleniające, mogą więc wykazywać działanie prozdrowotne, szczególnie gdy stanowią

stały element diety. Kwasy fenolowe i ich pochodne budzą zainteresowanie jako składniki wzbogacające, prekursorzy substancji nadających smak i zapach oraz jako związki biologicznie aktywne poprawiające jakość żywności [25].

Związki fenolowe stanowią ważną grupę przeciwutleniaczy występujących w żywności pochodzenia roślinnego, a powszechność ich występowania w świecie roślin sprawia, że są nierozłącznymi składnikami pożywienia. Pod względem struktury podstawowego szkieletu węglowego można je bardzo ogólnie podzielić na kwasy fenolowe i flawonoidy.

Biosynteza i podział fenolokwasów

Kwasy fenolowe to związki z grupą hydroksylową i karboksylową. W zależności od liczby atomów węgla w łańcuchu bocznym wyróżnia się proste kwasy benzoesowe, kwasy fenylloctowe i cynamonowe (rys. 1).



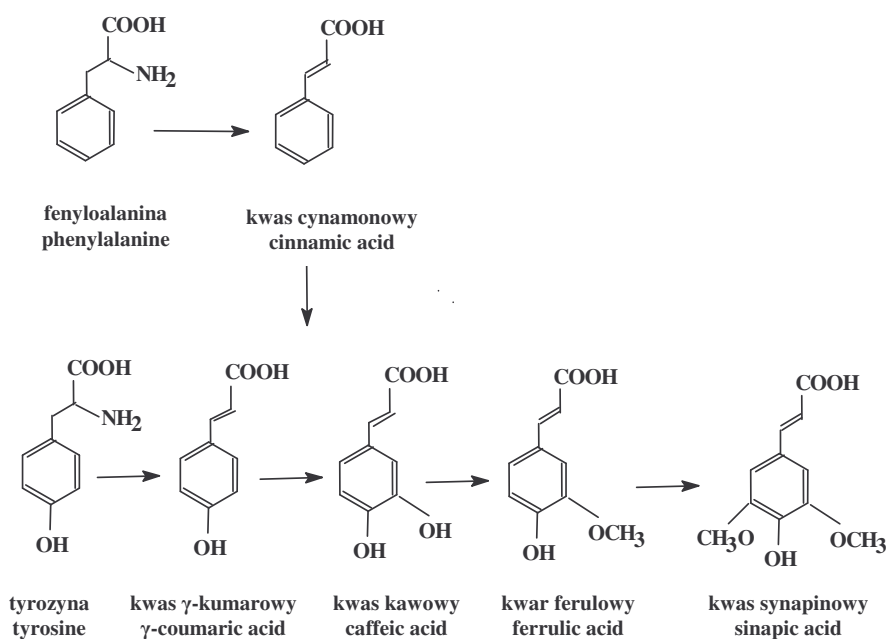
Rys. 1. Podział i struktura kwasów fenolowych [42].

Fig. 1. The division and the structure of phenolic acids [42].

Prekursorem większości kwasów fenolowych jest tyrozyna i fenyloalanina, z której w wyniku deaminacji powstaje kwas cynamonowy oraz jego hydroksypochodne (rys. 2).

W roślinach fenolokwasy występują głównie w formie związanej, jako składowe lignin i tanin hydrolizujących, w postaci estrów oraz glikozydów. Niektóre z kwasów hydroksycynamonowych występują powszechnie w połączeniach estrowych z kwasami karboksylowymi lub z glukozą, podczas gdy kwasy hydroksybenzoesowe są obecne przeważnie jako glikozydy. Ponadto w tkankach roślinnych zidentyfikowano połączenia fenolokwasów z innymi naturalnymi związkami np. flawonoidami, kwasami tłuszczowymi, sterolami lub są związane z polimerami ścian komórkowych [7]. Wśród roślin szczególnie rozpowszechnione są pochodne kwasu cynamonowego. Występują one zarówno w postaci wolnej, jak i depsydów, a także jako glikozydy. W owocach kwasy hydroksycynamonowe przeważnie występują jako estry glukozy lub kwasu chinowego, natomiast w ziarniakach zbóż większość kwasów ferulowego i p-kumarowego jest związana z arabinoksylianami. Ester kwasu synapinowego i choliny, czyli synapina, jest charakterystyczny dla rodziny *Cruciferae*. Obecność synapiny stwierdzono także w kiełkujących ziarniakach pszenicy. Kwasy fenolowe mogą być komponentami antocyjanów lub flawonów [22]. Kwasy fenolowe występujące w postaci depsydów, a zawierające dodatkowo wiązanie eterowe, noszą nazwę depsydonów. Depsydy szczególnie często występują wśród roślin kwiatowych i

porostów (kwasy porostowe). Przykładem depsydu może być kwas chlorogenowy. W związku tym kwas kawowy jest połączony przez grupę karboksylową z grupą fenolową kwasu chinowego. Niektóre depsydy wchodzi w skład tanin hydrolizujących [23]. W wyniku ogrzewania, zwłaszcza w środowisku kwaśnym, może zachodzić hydroliza wiązań estrowych i glikozydowych – wówczas wzrasta zawartość fenolokwasów uwolnionych z połączeń [28]. Wolne kwasy fenolowe występują zazwyczaj w niewielkich ilościach, a ich zawartość w dużym stopniu zależy od gatunku i stopnia dojrzałości rośliny.



Rys. 2. Szlak syntezy kwasów hydroksycynamonowych w roślinach [8].

Fig. 2. The biosynthesis pathway of hydroxycinnamic acids in plants [8].

Występowanie kwasów fenolowych w roślinach i żywności pochodzenia roślinnego

Kwasy fenolowe, szczególnie kwasy hydroksycynamonowe i hydroksybenzoesowe, to metabolity wtórne bardzo często spotykane w żywności pochodzenia roślinnego. Kwasy hydroksycynamonowe są najbardziej rozpowszechnionymi w tkankach roślinnych fenolokwasami [18]. Do tej grupy należą kwas kawowy, chlorogenowy (ester kwasu kawowego i chinowego), kwas *o*-, *m*- i *p*-kumarowy, kwas ferulowy i synapinowy.

Kwas chlorogenowy i jego izomery (kwasy: kryptochlorogenowy, neochlorogenowy, izochlorogenowy „a”, „b” i „c”) stanowią około 90% wszystkich związków fenolowych występujących w bulwach ziemniaka. Oprócz nich stwierdzono obecność kwasów: cynamonego, *p*-kumarowego, kawowego i ferulowego [16]. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych kwasów hydroksycynamonowych jest kwas

kawowy występujący w kawie, jabłkach, ziemniakach, szpinaku, sałacie, kapuście, oliwie z oliwek, winie, liściach tytoniu [7, 48].

Kwasy hydroksycynamonowe występują w tkankach roślinnych w połączeniach estrowych z następującymi kwasami [13, 18]:

- malonowym – w liściach fasoli i w rzodkiewce,
- winowym – w cykorii jako kwas cykoriowy (dikawolilo-L-winowy) i w winogronach;
- α -hydroksy-hydrokawowym – w *Labiatae*,
- hydroksycytrynowym – w roślinach zbożowych,
- tartronowym (HOOC-CHOH-COOH) – w liścieniach fasoli mung jako kwas *p*-kumarolilo-, feruolilo- i kawolilo-tartronowy,
- szikimowym – w palmach jako kwas 3-O- kawoliloszikimowy,
- galaktarowym – w roślinach gatunku *Citrus*,
- glukarowym – jako kwas kawoliloglukarowy w liściach pomidora,
- glukonowym – jako kwas feruoliloglukonowy, którego głównym izomerem jest kwas 2-O- feruoliloglukonowy,
- 4-metoksyaldarowym – w liścieniach żyta jako kwas 2-O-feruolilo-4-metoksyaldarowy.

W wielu gatunkach owoców i warzyw, m.in. w pomidorach, szpinaku, brokułach, białych winogronach, gruszkach i brzoskwiniach, kwasy hydroksycynamonowe występują głównie jako estry kwasu chinowego lub glukozy [15]. W owocach zidentyfikowano następujące fenolokwasy:

- w winogronach: kwas galusowy, protokatechowy, *p*-hydroksybenzoesowy, wanilinowy i syryngowy [13],
- w czarnych porzeczkach: kwas salicylowy, wanilinowy, 2,5-dihydroksybenzoesowy i szikimowy [44],
- w jabłkach: protokatechowy i *p*-hydroksybenzoesowy [4],
- w borówkach czernicach: *p*-hydroksybenzoesowy, *m*-hydroksybenzoesowy, galusowy, protokatechowy, wanilinowy i syryngowy [2].

Kwasy fenolowe są odpowiedzialne za kwaśny i gorzki smak niektórych produktów spożywczych pochodzenia roślinnego, nadają im także właściwości ściągające. Stwierdzono, że charakterystyczny smak produktów z mąki otrzymanej z zarodków kukurydzy jest wynikiem obecności kwasów ferulowego oraz *o*- i *p*-kumarowego [20].

Bogatym źródłem kwasów fenolowych są ziarniaki zbóż. Zawierają one kwasy hydroksycynamonowe, zwłaszcza kwas ferulowy, syryngowy i *p*-kumarowy. Zarodek ziarniaka owsa jest bogaty w rozpuszczalne w tłuszczach estry kwasu kawowego i ferulowego, których naturalną funkcją jest ochrona przeciwutleniająca lipidów zawartych w ziarnie [40]. Również ziarno pszenicy bogate jest w kwas ferulowy, *p*-kumarowy i wanilinowy [50], występujące zarówno w postaci wolnej, jak i zestryfikowanej kwasami, cukrami lub polisacharydami [3]. Kwas ferulowy (kwas 4-hydroksy-3 metoksy-cynamonowy) i jego dimery są komponentami pierwotnej ściany

komórkowej. Monomer łączy się kowalencyjnie z mono-, di- i polisacharydami roślinnej ściany komórkowej, glikoproteinami, poliaminami, ligniną i kwasami tłuszczowymi, tworząc suberynę lub kutynę [5]. Kwas ferulowy występuje w pierwotnych ścianach komórkowych zbóż, szczególnie często w hemicelulozach [38].

Właściwości przeciwutleniające związków polifenolowych

Zachwianie równowagi pomiędzy stałą produkcją reaktywnych form tlenu (RFT) a ich likwidacją w enzymatycznych i nieenzymatycznych reakcjach neutralizacji i wiązania rodników oraz w wyniku działania przeciwutleniaczy egzogennych pochodzących np. z pokarmów jest przyczyną powstawania tzw. szoku tlenowego.

W przemyśle spożywczym od lat stosowane są syntetyczne przeciwutleniacze. Najczęściej są to przeciwutleniacze fenolowe zapobiegające procesom utleniania i rozkładu zachodzącym w przetworzonej i przechowywanej żywności. Do najczęściej stosowanych konserwantów należą: butylohydroksyanizol (BHA, symbol – E-320) i butylohydroksytoluen (BHT, symbol – E-321). Ostatnie badania toksykologiczne i żywieniowe przeprowadzone na szczurach wykazały szkodliwość tych związków – powodowały one zaburzenia krzepnięcia krwi, pracy płuc, wątroby, uszkodzenia nerek oraz nieprawidłowości w rozwoju młodych organizmów. Dlatego też wzrasta zainteresowanie technologów żywności naturalnymi przeciwutleniaczami, do których należą związki polifenolowe.

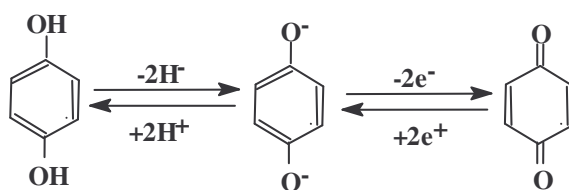
Polifenole charakterystyczne dla świata roślin ograniczają utlenianie m.in. witaminy C, karotenoidów, nienasyconych kwasów tłuszczowych [51]. Właściwości przeciwutleniające wykazują przede wszystkim flawonoidy (flawonole, izoflawony, flawony, katechiny, flawanony) i fenolokwasy. Wiele naturalnych przeciwutleniaczy zawierają przyprawy – goździki [36], oregano [12], tymianek [37] cynamon, majeranek, kminek, bazylia [44]. Szczególnie bogate w związki przeciwutleniające są szałwia i rozmaryn [9]. Ekstrakt rozmarynowy jest doskonałym przeciwutleniaczem stosowanym do konserwacji majonezu, sosów, twarogów, jogurtów czy wyrobów mięsnych [49]. Właściwości przeciwutleniające mają również tradycyjne przyprawy wschodnie (korzenne), chętnie stosowane również w kuchni polskiej – np. kurkuma [41]. Wykazano, że pożądane właściwości tych przypraw uwarunkowane są obecnością w nich kwasów fenolowych – chlorogenowego, kawowego, rozmarynowego i karnozylowego [19].

Aktywność przeciwutleniająca związków polifenolowych polega na różnorodnych mechanizmach ich działania. Wykazują one charakter:

- a) związków o właściwościach redukujących – mogą oddawać elektron lub atom wodoru;
- b) związków wiążących wolne rodniki – mogą stabilizować lub delokalizować niesparowany elektron;
- c) czynników chelatujących jony metali enzymów katalizujących reakcje utleniania;
- d) inhibitorów oksydaz;
- e) terminatorów przerywających łańcuchowe reakcje rodnikowe;

f) stabilizatorów wolnych rodników powstających w reakcjach oksydacyjnych poprzez ich uwodornianie lub kompleksowanie [31, 35, 47].

Wspólną cechą polifenoli jest obecność w cząsteczce grup hydroksylowych powiązanych z pierścieniem benzenowym. Związki fenolowe łatwo ulegają utlenianiu przechodząc w semichinony, a następnie w *orto*- lub *para*- chinony (rys. 3). Formami pośrednimi są bardzo reaktywne rodniki fenoksyłowe stabilizowane przez przemieszczanie się niesparowanych elektronów w pierścieniu aromatycznym.



Rys. 3. Utlenianie związków fenolowych [47].

Fig. 3. Oxidizing phenolic compounds [47].

W licznych badaniach dotyczących właściwości przeciwutleniających kwasów fenolowych wykazano istotną zależność tych właściwości od budowy chemicznej [30]. W związkach z jedną grupą hydroksylową aktywność przeciwutleniającą zwiększa dodatkowa obecność jednej lub dwu grup metoksyłowych w pierścieniu. Podstawienie w pozycji *orto*- grupy z donorem elektronów, alkiłowej lub metoksyłowej, zwiększa stabilność i właściwości przeciwutleniające kwasów fenolowych [9]. Różny poziom aktywności przeciwutleniającej kwasu kawowego, ferulowego i *p*-kumarowego jest związany z ich strukturą chemiczną – zależy od liczby grup hydroksylowych w cząsteczce i jest wyższy wówczas, gdy są one zestryfikowane [39]. Kwas synapinowy z dwiema grupami metoksyłowymi jest bardziej aktywny niż ferulowy (jedna grupa metoksyłowa), a ten jest aktywniejszy niż kwas kumarowy (jedna grupa hydroksylowa). Wysoką aktywność przeciwutleniającą wykazuje kwas chlorogenowy, występująca najczęściej w świecie roślin pochodna kwasu kawowego. Pochodne kwasu hydroksycynamonowego – kwas *p*-kumarowy i ferulowy mają zdolność do wiązania wolnych rodników tiolowych [10]. Kwasy *orto*- i *para*-monohydroksybenzoesowe nie wykazują właściwości przeciwutleniających przeciwko wolnym rodnikom generowanym w fazie wodnej, natomiast pochodna *meta*- wykazuje taką aktywność. Kwasy monohydroksybenzoesowe są efektywnymi „zmiataczami” rodników hydroksylowych [34].

W badaniach nad hamowaniem nitracji tyrozyny przez nadtlenki azotanów(III) dowiedziono, że kwasy kawowy i chlorogenowy – dihydroksypochodne, są bardziej aktywne niż pochodne monohydroksylowe – kwasy ferulowy i *p*-kumarowy. Kwas ferulowy z grupą będącą donorem elektronów w pozycji 3 wykazuje większe zdolności do stabilizowania rodników fenoksyłowych niż kwas *p*-kumarowy [33]. Zdolność kwasów hydroksycynamonowych do ochrony komórek przed uszkodzeniami przez

nadtlenki azotu (ONOO-) przedstawia się następująco: kwas kawowy \approx kwas chlorogenowy \approx kwas ferulowy $>$ kwas *p*-kumarowy $>$ kwas *o*-kumarowy $>$ kwas *m*-kumarowy [32].

Analizując właściwości przeciwutleniające kwasów hydroksycynamonowych przeciw propagacji rodników peroksydowych generowanych w fazie lipofilnej stwierdzono, że pochodne dihydroksylowe – kwas kawowy i chlorogenowy mają większą zdolność unieczynniania wolnych rodników niż monohydroksylowy kwas *p*-kumarowy. Metoksylicja grupy hydroksylowej w pozycji *orto*- powoduje zmniejszenie aktywności przeciwutleniającej. Kwas ferulowy jest bardziej efektywny niż *p*-kumarowy ze względu na obecność grupy metoksylicjowej. Ugrupowanie to, jako donator elektronów, powoduje wzrost zdolności do stabilizacji rodników aryloksylowych powstających po oddaniu wodoru przez grupę hydroksylową (poprzez delokalizację elektronu). Hydroksylacja w miejsce metoksylicjacji powoduje, że cząsteczki o takiej strukturze są o wiele bardziej efektywnymi przeciwutleniaczami [8]. W badaniach nad wpływem kwasów hydroksycynamonowych na fazę indukcji autooksydacji tłuszczów wykazano, że w tym przypadku zdolności przeciwutleniające przedstawiają się następująco: kwas kawowy $>$ kwas ferulowy $>$ kwas *p*-kumarowy [33]. O możliwościach przeciwutleniających danego związku może w dużym stopniu decydować również obecność innych grup i ich wzajemne położenie. Brand-Williams i wsp. [6] wykazali, że kwas ferulowy skuteczniej niż powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym syntetyczne antyutleniacze BHA (butylohydroksyanizol) i BHT (butylohydroksytoluen) neutralizuje wolne rodniki. Maoka i wsp. [29], analizując zdolności do neutralizowania nadtlenków kwasu linolowego generowanych pod wpływem 2,2'-azobis (2,4-dwumetylo waleronitrylu) (AMVN) przez kwasy fenolowe wyizolowane z owoców *Boreave orientalis* – rośliny z rodziny krzyżowych tradycyjnie stosowanej przez turecką medycynę ludową, stwierdzili wyższą aktywność kwasu ferulowego, kawowego i synapinowego od kwasu wanilinowego i syryngowego. Autorzy ci sugerują, że za wzmocniony efekt przeciwutleniający odpowiedzialna jest obecność w cząsteczce nienasyconego rodnika.

Właściwości farmakologiczne kwasów fenolowych

Fenolokwasy stanowią grupę roślinnych związków chemioprewencyjnych. Kwasy kawowy, chlorogenowy, ferulowy, elagowy i galusowy mają zdolność blokowania kancerogenów powstających na drodze metabolicznych przemian niektórych substancji rakotwórczych np. 4-nitrochinolino-1-tlenków [27]. Właściwości prozdrowotne kwasu ferulowego i innych kwasów hydroksycynamonowych są związane głównie z ich właściwościami przeciwutleniającymi. Kwasy hydroksycynamonowe chronią frakcję LDL przed oksydacyjną modyfikacją i skutkiem tego hamują aterogenezę. Wykazują również zdolności do hamowania rozwoju raka i tworzenia się mutagennych związków, takich jak nitrozoaminy. Kwasy ferulowy i kawowy są określane jako inhibitory chorób nowotworowych [40]. Kwas diferulowy również jest efektywnym przeciwutleniaczem i chemoprewenterem. Dowiedziono, że hamuje on peroksydację lipidów *in vitro* i

wykazuje właściwości przeciwutleniające przeciw rodnikom generowanym w fazie wodnej. Jest bardziej efektywny niż kwas ferulowy zarówno w fazie wodnej, jak i lipidowej. Ostatnio stwierdzono, że 8-5-dihydrobenzofurany pochodzące z kwasów ferulowego i kawowego wykazują cytotoksyczny efekt w stosunku do komórek białaczki, raka okrężnicy i sutka. Inne formy kwasów hydroksycynamonowych, strukturalnie podobne do kwasów diferulowych: kurkumina (pochodna kwasu diferulowego) i kwas rozmarynowy, są czynnikami przeciwzapalnymi, przeciwnowotworowymi i wykazują właściwości przeciwutleniające [1, 43]. Kłącze kurkumy *Rhizoma curcumae* oraz imbiru *Rhizoma zingiberis* mają działanie ochronne w schorzeniach nowotworowych wątroby. Szczególnie efektywnie działają przy uszkodzeniach wątroby wywołanych aflatoksynami produkowanymi przez niektóre gatunki grzybów niższych (z rodzaju *Aspergillus*). Duże znaczenie w chemoprewencji chorób nowotworowych ma kwas chlorogenowy. Jest on obecny w kawie, herbacie, pomidorach, oberżynie, ziemniakach [11]. W doświadczeniach na zwierzętach wykazano wysoką skuteczność kwasu chlorogenowego jako środka ochronnego komórek wątroby przeciwko skażeniu czterochlorkiem węgla oraz izotopami kobaltu i kadmu, które są obecne w środowisku w zwiększonej ilości po katastrofie w Czernobylu [27]. Ponadto jest on silnym środkiem przeciwzapalnym [26], wykazuje właściwości żółciopędne, hamuje przemianę kwasu γ -aminomasłowego (GABA) w ośrodkowym układzie nerwowym [23]. Kwasy kawowy, chlorogenowy, elagowy i kurkumina, w testach przeprowadzonych na zwierzętach, hamowały zarówno inicjację, jak i postęp chemicznie wywoływanych nowotworów, podczas gdy kwercetyna i rutyna zapobiegały tylko inicjacji [17]. Kwas kawowy przeciwdziała oksydacji lipoprotein i recyrkulacji α -tokoferolu do formy aktywnej. Poza tym chroni komórki endotelium przed uszkodzeniami wywoływanych przez utlenioną frakcję LDL. Kwas gentyzowy natomiast inhibuje mieloperoksydazę i jest zdolny do ochrony frakcji LDL przed szkodliwym wpływem rodnika tyrozylowego [24].

Fenolokwasy wykazują określone właściwości farmakologiczne, które mogą uzasadniać stosowanie zawierających je surowców w medycynie tradycyjnej. Żółciopędnie działają kwasy: kawowy, ferulowy, chlorogenowy, syringowy, 3,4-dimetoksycynamonowy; przeciwbakteryjnie: kawowy, wanilinowy, p-kumarowy, p-hydroksybenzoesowy. Kwas galusowy ma działanie antyseptyczne, ściągające, przeciwpotne; elagowy – hemostatyczne. Poza tym kwasy chlorogenowy, gentyzowy, kawowy i protokatechowy stymulują produkcję przeciwciał klasy IgG. Znalezione w *Scrophularia frutescens* i *Scrophularia sambucifolia* fenolokwasy: ferulowy, izowanilinowy, p-hydroksycynamonowy, syringowy, kawowy, gentyzowy i protokatechowy wykazują właściwości antybakteryjne, szczególnie przeciwko bakteriom Gram-dodatnim (*Bacillus sp.*) Surowiec ten jest wykorzystywany w medycynie tradycyjnej jako środek przeciwzapalny i zwalczający różne dermatozy, np. świerzb, martwicę tkanek, raka [14]. Pochodzące z wiesiołka (*Echinacea sp.*) związki fenolowe – kwas chlorogenowy, chikorowy, kawowy i cynaryna zapobiegają degradacji kolagenu poprzez swoje właściwości przeciwutleniające; tłumaczy to

stosowanie ekstraktów z wiesiołka jako środka przeciwko fotouszkodzeniom skóry poprzez promieniowanie UV-A i UV-B [13]. Biologiczne funkcje polifenoli zależą od ich przemian w przewodzie pokarmowym i struktury chemicznej powstałych metabolitów. Połączenie z kwasem glukuronowym lub siarkowanie jest prawdopodobnie końcowym etapem przemian kwasów fenolowych, natomiast w przypadku flawonoli i flawanoli modyfikacja polega na ich metylacji. Zarówno glikozydy, jak i aglikony są wchłaniane przez ludzi i zwierzęta. Możliwe jest, że estryfikacja kwasem glukuronowym i siarkowanie związków fenolowych wpływa na ich właściwości hydrofobowe i zdolność do delokalizacji elektronu, więc właściwości przeciwutleniające tak zmodyfikowanych związków mogą być odmienne od wykazywanych przez analogiczne aglikony [46]. Na podstawie badań nad metabolizmem kwasu rozmarynowego i kurkuminy oraz innych związków strukturalnie podobnych do kwasów hydroksycynamonowych stwierdzono, że kwas diferulowy ulega estryfikacji kwasem glukuronowym i/lub siarkowym przed wchłanianiem. Uwalniany do światła jelita może odgrywać rolę ochronną poprzez interakcje z enzymami występującymi w śluzówce i w guzach nowotworowych okrężnicy [1].

Podsumowanie

Na podstawie obecnego stanu wiedzy można stwierdzić, że roślinne substancje przeciwnowotworowe, tzw. chemioprewencyjne, mogą wzmacniać naturalne mechanizmy ochrony przed szokiem tlenowym i chemicznym. Dzięki właściwościom przeciwutleniającym wielu polifenoli możliwa jest bezpośrednia neutralizacja chemicznych utleniaczy, wolnych rodników oraz kancerogenów środowiskowych i tym samym niedopuszczenie do uszkodzeń materiału genetycznego. W świetle tych faktów zalecane jest spożywanie produktów zasobnych w polifenole w zapobieganiu zachorowaniom na choroby sercowo-naczyniowe czy nowotwory. Niestety dieta współczesnego człowieka daleka jest od tych zaleceń. Z drugiej jednak strony, istnieją badania *in vitro* oraz *in vivo* wskazujące na to, że fenolokwasy i flawonoidy mogą niekiedy przyczyniać się do zwiększenia zachorowalności ludzi [7].

Literatura

- [1] Andreasen M.F., Kroon P.A., Williamson G., Garcia-Conesa M-T.: Intestinal release and uptake of phenolic antioxidant diferulic acids. *Free Rad. Biol. Med.*, 2001, **31** (3), 304-314.
- [2] Azar M., Vérette E., Brun S.: Identification of some phenolic compounds in bilberry juice (*Vaccinium myrtillus*). *J. Food Sci.*, 1987, **52**, 1255-1257.
- [3] Baublis A.J., Clydesdale F.M., Decker E.A.: Antioxidants in wheat-based breakfast cereals. *Cereal Foods World*, 2000, **45** (2), 71-74.
- [4] Bilyk A., Hicks K.B., Bills D.D., Sapers G.M.: Application of HPLC and dual wavelength detection to the analysis of phenolic compounds in apples. *J. Liq. Chromatogr.*, 1988, **11**, 2829-2841.

- [5] Bourne L.C., Rice-Evans C.: Bioavailability of ferulic acid. *Bioch. Biophys. Res. Com.*, 1998, **253**, 222-227.
- [6] Brand-Williams W., Cuvelier E., Berset C.M.: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 1995, **28**, 25-30.
- [7] Breinholt V.: Desirable versus harmful levels of intake of flavonoids and phenolic acids. *Natural antioxidants and anticarcinogens in nutrition, health and disease*. J.T. Kumpulainen and J.T. Salonen, The Royal Society of Chemistry, 1999, pp. 93-99.
- [8] Castelluccio C., Paganga G., Melikan N., Bowell G.P., Pridham J., Sampson J., Rice-Evans C.: Antioxidant potential of intermediates in phenylpropanoid metabolism in higher plants. *FEBS Letter*, 1995, **368**, 188-192.
- [9] Cuvelier M.E., Richard H., Berset C.: Antioxidative activity and phenolic composition of pilot – plant and commercial extracts of sage and rosemary. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, **73** (5), 645-652.
- [10] D'Aquino M., Buillion C., Chopra M., Devi D., Dunster C., James G., Niki E., Willson R.: Sulphydryl (thi) free radical formation, biochemically, by sonolysis, by radiolysis, and themtally; vitamin A, curcumin, muconic acid and related conjugated olefins as reference activity model. *Method Enzymol.*, 1994, **233**, 34-36.
- [11] De Maria C.A.B., Trugo L.C., de Mariz e Miranda L.S.: The content of individual caffeoylquinic acids in edible vegetables. *J. Food Comp. Annal.*, 1999, **12**, 289-292.
- [12] Eguchi Y, Curtis O.F; Shetty K.: Interaction of hyperhydricity-preventing *Pseudomonas* sp. with oregano (*Origanum vulgare*) and selection of high phenolic and rosmarinic acid-producing clonal lines. *Food-Biotechnol.*, 1996, **10** (3), 191-202.
- [13] Fernández de Simón B., Hernández T., Estrella I., Gómez – Cordovés C.: Variation in phenol content in grapes during ripening: low-molecular- weight phenols. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1992, **194**, 351-354.
- [14] Fernández M.A., García M.D., Sáenz M.T. : Antibacterial activity of the phenolic acid fraction of *Scrophularia frutescens* and *Scrophularia sambucifolia*. *J. Ethnopharm*, 1996, **53**, 11-14.
- [15] Foley S., Navartnam S., McGarvey D.J., Land E.J., Truscott G., Rice-Evans C.A.: Singlet oxygen quenching and the redox properties of hydroxycinnamic acids. *Free Rad. Biol. Med.*, 1999, **26**, 9/10, 1202-1208.
- [16] Friedman M.: Chemistry, biochemistry and dietary role of potato polyphenols. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 1523-1540.
- [17] Glade M.J.: Dietary phytochemicals in cancer prevention and treatment, *Book Rev. Nutr.*, 1997, **13** (4), 394-397.
- [18] Herrmann K.: Occurrence and content of hydroxycinnamic acid and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 1989, **28**, 315-347.
- [19] Hopia A.T., Huang-ShuWen, Schwarz K., German J.B., Frankel E.N., Huang S.W.: Effect of different lipid system on antioxidant activity of rosemary constituents carnosol and carnosic acid with and without alpha tocopherol. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44** (8), 2030-2036.
- [20] Huang C.J., Zayas J.F.: Phenolic acids contribution to taste characteristic of corn germ protein flour products. *J. Food Sci.*, 1991, **56** (5), 1308 – 1310.
- [21] Janicki A.: Żywność funkcjonalna – potrzeba żywieniowa czy promocja nowych wyrobów. *Bezpieczna Żywność*, 2001, **1**, 5-8.
- [22] Kączkowski J.: *Biochemia roślin*, t.1. PWN. Warszawa 1992.
- [23] Kohlmünzer S.: *Farmakognozja, podręcznik dla studentów farmacji*, s. 165-167. Wyd. Lek. PZWL. Warszawa 1993.
- [24] Križková L., Nagy M., Polónyi J., Dobias J., Belicová A., Grančai D., Krajčovič J.: Phenolic acids inhibit chloroplast mutagenesis in *Euglena gracilis*. *Mutation Res*, 2000, **469**, 107-114
- [25] Kroon P. A., Williamson G.: Hydroxycinnamates in plants and food: current and future perspectives. *J. Sci. Food Agric.*, 1999, **79**, 335-361.

- [26] Kulomaa A., Sirén H., Riekkola M-L.: Identification of antioxidative compounds in plantbeverages by capillary electrophoresis with the marker index technique. *J. Chrom. A*, 1997, **781**, 523-532.
- [27] Lamer-Zarawska E., Oszmiański J.: Rola niektórych substancji roślinnych w profilaktyce przeciwnowotworowej. *Wiad. Ziel.*, 1998, **5**, 1-4.
- [28] Lege K.E., Cothren J.T., Smith C.W.: Phenolic acid and condensed tannin concentration of six cotton genotypes. *Enwir. Exper. Bot.*, 1995, **35** (2), 241-249.
- [29] 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. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **46** (11), 1399-1402.
- [30] Nardini M., d'Aquino M., Tomassi G., Gentil V., di Felice M., Scaccini C.: Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by caffeic acid and other hydroxycinnamic acid derivatives. *Free Rad. Biol. Med.*, 1995, **19** (5), 541-552.
- [31] Panczenko-Kresowska B.: Wolne rodniki a żywienie. *Wiad. Ziel.*, 1997, **10**, 17-18.
- [32] Pannala A.S., Chan T.S., O'Biren T., Rice-Evans C.: Flavonoid B-ring chemistry and antioxidant activity: fast reaction kinetics. *Bioch. Biophys. Res. Com.*, 2001, **282**, 1161-1168.
- [33] Rice-Evans C.: Screening of phenolic and flavonoids for antioxidant activity, antioxidant food supplements in human health. Academic Press, 1999.
- [34] Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.: Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Rad. Biol. Med.*, 1996, **20** (7), 933-956.
- [35] Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.: Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci.*, 1997, **2** (4), 152-159.
- [36] San-Myint, Wan-Ramli-W.D., Abu-Bakar M.: Determination of optimal conditions for extraction of alcohol-soluble eugenol containing material from cloves. *Pertanika J. Sci. Technol.*, 1995, **3** (1), 99-106.
- [37] Schwarz K., Ernst H., Ternes W.: Evaluation of antioxidative constituents from thyme. *J. Sci. Food Agric.*, 1996, **70** (2), 217-223.
- [38] Sen A., Bergvinson D.E., Miller S.S., Atkinson J., Fulcher G.R., Arnason J.T.: Distribution and microchemical detection of phenolic acids, flavonoids and phenolic acid amides in maize kernels. *J. Agric. Food Chem.*, 1994, **42**, 1879-1883
- [39] Shahidi F., Wanasundara J.P.D.: Phenolic antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1992, **32**, 67-103.
- [40] Slavin J., Marquart L., Jakobs D. Jr.: Consumption of whole-grain food and decreased risk of cancer: proposed mechanisms. *Cereal Foods World*, 2000, **45** (2), 54-58.
- [41] Sreejayan N., Rao-MNA.: Nitric oxide scavenging by curcuminoids. *J. Pharm. Pharmacol.*, 1997, 49 (1), 105-107.
- [42] Stobiecki M.: Identyfikacja roślinnych związków fenolowych metodami spektrometrii masowej. *Wyd. Nauk. Uniw. im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Seria Chemia*, 1995, **63**, 14-15.
- [43] Tada H., Ikeda Y., Omoto T., Shimomura K., Ishimaru K.: Rosmarinic acid and related phenolics in adventitious root cultures of *Ocimum basilicum L.* *Plant Tissue Culture Letters*, 1996, **13** (1), 69-71.
- [44] Tanchev S., Ioncheva N., Genov N., Malchev E.: Identification of phenolic acids in black currants juice (*Ribes nigrum*) and their transformation during their thermal treatment. *Bull. Liasson-Groupe Polyphenols*, 1986, **13**, 370-373.
- [45] Troszyńska A, Honke J., Kozłowska H.: Naturalne substancje nieodżywcze pochodzenia roślinnego jako składniki żywności funkcjonalnej. *Postępy Fitoterapii* 2002, **2**, 17-22.
- [46] Virgili F., Pagana G., Bourne L., Rimbach G., Natella F., Rice-Evans C., Packer L.: Ferulic acid excretion as a marker of consumption of a French maritime pine (*Pinus maritima*) bark extract. *Free Rad. Biol. Med.*, 2000, **28** (8), 1249-1256.
- [47] Wilska-Jeszka J.: Struktura i właściwości przeciwutleniające polifenoli. *PŁ. Mat. Konf. Nauk. „Żywność a zdrowie” Łódź*, 1999, s. 27-35.
- [48] Woodring P.J., Edwards P.A., Chisholm M.G.: A HPLC determination of nonflavonoid phenols in Vidal blank wine using electrochemical detection. *J. Agric. Food Chem.* 1990, **38**, 729-732.

- [49] Zegarska Z., Amarowicz R., Karamac M., Rafałowski R.: Antioxidative effect of rosemary ethanolic extract on butter, *Milchwissenschaft*, 1996, **51** (4), 195-198.
- [50] Zieliński H.: Low molecular weight antioxidants in the cereal grains – a review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2002, **11/52**, **1**, 3-9.
- [51] Ziemiański S., Wartanowicz M.: Rola antyoksydantów w zapobieganiu i leczeniu chorób degeneracyjnych. *PŁ. Mat. Konf. Nauk. „Żywność a zdrowie”*, Łódź 1999, s. 11-17.

PHENOLIC ACIDS AS BIOACTIVE COMPOUNDS IN FOOD PRODUCTS

S u m m a r y

Phenolic acids are compounds, which vary in their chemical structure and properties; they are very common in the world of plants. Recently, phenolic acids become more and more popular as diet components owing to their beneficial impact on human health. In this paper, an attempt was made to recapitulate all the data referring to biological activity of phenolic acids, their biosynthesis, and their occurrence both in the world of plants and in the plant-based food. In particular, the following issues were studied: their antioxidant activity, a mechanism of their antioxidant actions, and the relationship between the chemical structure and antioxidant activity. The medicinal and pharmacological properties of phenolic acids are mainly connected with their antioxidant activity. It was also attempted to explain their metabolism in the human gastrointestinal tracts, and, consequently, their bioavailability.

Keywords: plant food, phenolic acids, antioxidant activity ☒

WOJCIECH BIAŁAS, ANNA MODZELEWSKA, WŁODZIMIERZ GRAJEK,
TOMASZ JANKOWSKI

**WPLYW POWŁOKI MALTODEKSTRYNOWEJ NA UBYTKI MASY
I JĘDRNOŚĆ ROZMROŻONYCH TRUSKAWEK
(*FRAGARIA ANANASSA*)**

S t r e s z c z e n i e

Celem prezentowanej pracy było określenie wpływu maltodekstrynowych powłok jadalnych na wielkość ubytku masy oraz jędrność owoców truskawek poddanych procesowi zamrażania i rozmrażania. W badaniach stosowano roztwory maltodekstryny o stężeniach 2, 4, 6 i 8% (m/v). Zbadano wpływ czasu przechowywania w warunkach chłodniczych oraz sposobu rozmrażania na końcowe właściwości sensoryczne owoców truskawek.

Wykazano, że powlekanie owoców filmem maltodekstrynowym prawie trzykrotnie ograniczało wyciek soku po rozmrożeniu i wpływało korzystnie na zachowanie jędrności owoców. Stwierdzono, że najlepsze właściwości funkcjonalne wykazywała powłoka uzyskana z 6% (m/v) roztworu badanej maltodekstryny. Ponadto stwierdzono, że owoce rozmrażane w powietrzu cechowały się znacznie lepszymi właściwościami sensorycznymi w porównaniu z owocami rozmrażanymi za pomocą ogrzewania mikrofalowego.

Słowa kluczowe: truskawki, zamrażanie, ubytek masy, jędrność, powlekanie, maltodekstryny.

Wstęp

Zamrażanie jest jedną z najczęściej stosowanych metod utrwalania żywności. Czynnikiem utrwalającym jest obok niskiej temperatury (poniżej -20°C) zmniejszenie aktywności wody produktu na skutek zachodzącej w trakcie zamrażania przemiany fazowej wody w lód. Przemiana ta stanowi proces rozdziału, który ze względu na jakość produktu poddawanego zamrożeniu powinien być w pełni odwracalny [5].

Jedną z najpoważniejszych wad produktów mrożonych, w tym szczególnie owoców miękkich, jest spadek jędrności oraz wyciek soku w czasie rozmrażania. Towarzyszy temu utrata rozpuszczalnych składników odżywczych oraz substancji smakowo-zapachowych. Przyczyną tego zjawiska jest uszkodzenie struktury tkanki owoców przez tworzące się w trakcie procesu zamrażania duże kryształy lodu. Stopień

Mgr inż. W. Białas, mgr inż. Anna Modzelewska, prof. dr hab. W. Grajek, prof. dr hab. T. Jankowski, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, ul Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań

zniszczenia tkanek zależy przede wszystkim od szybkości zamrażania, ilości dostępnej wody oraz temperatury przechowywania. Wzrost kryształów obserwuje się do momentu wyrównania potencjału wody w lodzie i w komórkach, przy czym ich wielkość jest odwrotnie proporcjonalna do szybkości zamrażania produktu [4].

W warunkach przemysłowych proces zamrażania prowadzi się najczęściej w zamrażarkach powietrznych (około 90% instalacji), metodą owiewową lub fluidyzacyjną. Do rozmrażania natomiast stosuje się tunele powietrzne, komory próżniowe lub piece mikrofalowe. Oba te procesy, mimo że przebiegają pod ścisłą kontrolą technologów, przyczyniają się do zmiany właściwości sensorycznych, przydatności użytkowej oraz walorów żywieniowych produktów spożywczych [5].

Znaczna część produktów rozmrażana jest w warunkach domowych z pominięciem wszelkich rygorów technologicznych, dlatego producenci żywności poszukują nowych rozwiązań, mających na celu zapobieganie tym niekorzystnym zmianom jakościowym. W ostatnich latach coraz większą uwagę zwraca się na zastosowanie jadalnych biofilmów do pokrywania produktów żywnościowych [3]. Zakłada się, że powłoki te powinny odznaczać się niską przepuszczalnością wody, gazów oraz światła. Powinny ponadto cechować się dużą adhezyjnością, dobrą wytrzymałością mechaniczną, spójnością struktury i plastycznością [7]. Do najczęściej stosowanych w tym celu substancji należą polisacharydy (skrobia, celuloza), białka (kolagen, gluten), lipidy (mono-, di- i triestry glicerolu), jak również ich pochodne. Każda z wymienionych grup związków chemicznych cechuje się charakterystycznymi właściwościami funkcjonalnymi: lipidy są stosowane głównie jako bariera chroniąca produkt przed odwodnieniem, natomiast polisacharydy i białka jako bariery ograniczające dyfuzję gazów, m.in. tlenu oraz dwutlenku węgla [1]. Powłoka powinna zatem stanowić mieszaninę tych związków, aby mogła całkowicie spełniać swoją funkcję. Należy dodać, że substancja stosowana w charakterze biofilmu, oprócz wymienionych wyżej cech funkcjonalnych, powinna być także w pełni bezpieczna dla konsumenta pod względem zdrowotnym [8].

Jedną z substancji pochodzenia naturalnego, na którą zwraca się w ostatnich latach uwagę jest skrobia oraz jej pochodne [11]. Zdolność tworzenia cienkich filmów o wysokiej odporności mechanicznej wykazuje zwłaszcza amyloza. Powłoki wykonane ze skrobi zasobnej we frakcję amylozową, ze względu na charakter hydrofilowy, cechują się niską przepuszczalnością gazów oraz substancji zapachowych, przy stosunkowo wysokiej przepuszczalności wody. Pod tym względem wykazują jednak znacznie lepsze właściwości od powłok otrzymywanych na bazie pochodnych celulozy (metylo- oraz karboksymetylocelulozy) [9]. Istotną wadą skrobi stosowanej w formie natywnej jest wysoka temperatura kleikowania jej zawiesin oraz silna tendencja do retrogradacji. W celu polepszenia jej właściwości funkcjonalnych stosuje się różnego rodzaju modyfikacje: chemiczne (otrzymywanie estrów i eterów skrobi) bądź enzymatyczne (otrzymywanie dekstryn oraz maltodekstryn). Pochodne te cechują się dobrą rozpuszczalnością w zimnej wodzie, a ich zastosowanie w charakterze dodatku do żywności znacznie poprawia stabilność produktów w trakcie ich rozmrażania. Ponadto dzięki zmniejszeniu liczby wolnych grup hydroksylowych zdolnych do

tworzenia wiązań wodorowych, powłoki np. ze skrobi hydroksypropylowej charakteryzują się znacznie mniejszą przepuszczalnością wody przy zachowaniu pierwotnej przepuszczalności gazów i substancji zapachowych [17]. W celu polepszenia właściwości tworzonego filmu stosuje się również roztwory stanowiące mieszaniny pochodnych skrobi z substancjami o charakterze plastyfikatorów. Szeroko stosowany jest między innymi glicerol, glikol polietylenowy, kwas mlekowy oraz sorbitol [14].

Jednym z owoców sezonowych produkowanych na dużą skalę, m.in. w Polsce, jest truskawka. Z uwagi na szybkie dojrzewanie i dużą podatność na pleśnienie, prawie połowa zbiorów tych owoców jest utrwalana przez niskotemperaturowe zamrażanie w tunelach fluidalnych [5]. Niestety, po rozmrożeniu jakość takich owoców jest bardzo niska a trwałość ograniczona. W piśmiennictwie naukowym publikowane są prace poświęcone wpływowi filmów skrobiowych na jakość truskawek oraz ich odwadnianie osmotyczne [1, 2, 12], brak jest jednak informacji na temat zastosowania do tego celu roztworów maltodekstryn.

Celem podjętych badań było określenie wpływu zastosowania jadalnych powłok maltodekstrynowych na wielkość ubytku masy oraz jędrność owoców truskawek poddanych procesowi zamrażania i rozmrażania. Zbadano także wpływ czasu przechowywania w warunkach chłodniczych oraz sposobu rozmrażania na końcowe właściwości sensoryczne owoców truskawek.

Materiał i metody badań

Truskawki

Do badań stosowano truskawki importowane z Hiszpanii, odmiany Huelva, ze zbiorów 2004 r. Owoce były dojrzałe, o barwie czerwonej (60–70%) i kremowej (30–40%). Średnia wysokość owoców wynosiła $39,08 \pm 2,57$ mm, pole przekroju poprzecznego mierzone na podstawie średnicy w połowie wysokości wynosiło $630,51 \pm 15,43$ mm². Wszystkie owoce były zdrowe, bez uszkodzeń mechanicznych i bez oznak pleśnienia.

Maltodekstryna

Do powlekania owoców stosowano wodne roztwory niskoscukrzanej maltodekstryny o DE 5 (ang. dextrose equivalent, DE) otrzymanej na drodze enzymatycznej hydrolizy skrobi ziemniaczanej (Superior Standard, Luboń) za pomocą bakteryjnej

α -amylazy (EC.3.2.1.1) izolowanej z *Bacillus amyloliquefaciens*. W badanym preparacie oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) zawartości poszczególnych frakcji cukrowych. Zawartość cukrów wyższych o DP > 8 oraz cukrów o DP w zakresie 1 – 8 wynosiła odpowiednio 85,03 i 14,97%.

Pokrywanie truskawek

Owoce truskawek, pozbawione szypułek, zanurzano na 60 s w roztworach maltodekstryny o stężeniach: 2, 4, 6 i 8% (m/v) w temp. 20°C. Po wyjęciu z roztworu owoce umieszczano na sicie i poddawano ociekaniu przez 30 min, po czym przez 2 godz. powierzchnię owoców osuszano owiewowo powietrzem o temp. 22°C i wilgotności względnej 60%. Próbkę kontrolną stanowiły owoce zanurzone w wodzie i dalej traktowane w identyczny sposób jak próby powlekane filmem maltodekstrynowym.

Zamrażanie i rozmrażanie truskawek

Owoce zamrażano w chłodni, w temp. -18°C, przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej około 90% i przechowywano w tych warunkach przez 40 dni (w woreczkach polietylenowych). Próbkę do analiz pobierano co 10 dni.

Zamrożone owoce po wyjęciu z chłodni ważono, a następnie wykładano na sito i poddawano rozmrażaniu zapewniając swobodny wyciek soku. Stosowano dwie metody rozmrażania: swobodne w powietrzu oraz w kuchence mikrofalowej. Rozmrażanie w powietrzu trwało 6 godz. i odbywało się w temp. 22°C, przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej 80%. W drugim przypadku zamrożone truskawki umieszczano na sicie w kuchence mikrofalowej Amica typ AMW-18P (częstotliwość fali 2450 MHz, moc promiennika 750 W) i poddawano rozmrażaniu w czasie 5 min.

Oznaczanie ubytku masy owoców

Owoce truskawek po wyjęciu z chłodni ważono, rozmrażano i ponownie ważono. Wielkość ubytku masy owoców wyrażano procentowo w stosunku do pierwotnej masy owoców.

Oznaczanie jędrności owoców

Jędrność owoców oznaczano przy użyciu analizatora tekstury TAXT2i firmy Stable Micro Systems (Anglia) wyposażonym w 25 kg głowicę pomiarową. Próby poddawano prostemu ścisaniu pomiędzy dwiema płaskimi płytkami do osiągnięcia 75% odkształcenia. Szybkość poruszania głowicy aparatu wynosiła 2 mm/s. Wyniki przedstawiono w postaci zależności siła – czas trwania pomiaru. Na podstawie otrzymanych danych obliczono maksymalną siłę, jaka była potrzebna do osiągnięcia zadanej wielkości odkształcenia próbki. Oznaczenie jędrności w każdym z badanych wariantów doświadczalnych wykonano na 10 próbkach o zbliżonych wymiarach geometrycznych, zaś wynik podano w N.

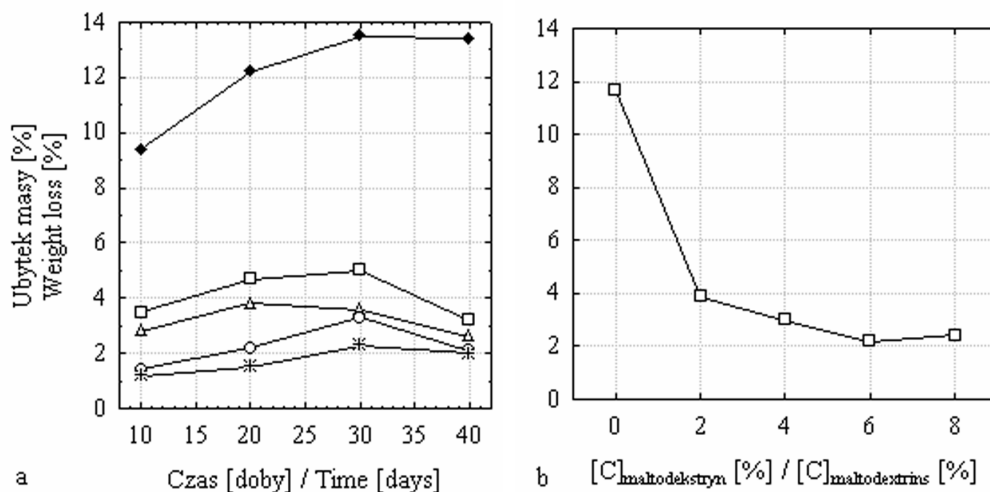
Analiza statystyczna

Wyniki badań poddano dwuczynnikowej analizie wariancji. Wnioskowanie prowadzono na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Analizę statystyczną wykonano w programie Statistica 6.0 PL firmy StatSoft, Inc. (2004).

Wyniki i dyskusja

Ubytki masy owoców oraz zmiany jędrności po rozmrożeniu w powietrzu

W czasie rozmrażania owoców ilość wycieku zależy od zdolności resorpcji wody z topniejących kryształów lodu przez tkanki roślinne. Proces ten przebiega w korzystniejszych warunkach niż zwykła rehydratacja, jednak na skutek powstałych w trakcie zamrażania uszkodzeń tkanek, część wody nie ulega związaniu i stanowi wyciek powodujący straty składników ważnych pod względem żywieniowym [5]. Zadaniem powłoki nałożonej na owoce truskawek było ograniczenie wypływu soku w trakcie rozmrażania. Podczas realizacji badań przyjęto hipotezę roboczą, że wielkość wycieku soku tkankowego będzie odwrotnie proporcjonalna do grubości powłoki na powierzchni owocu. Należy zaznaczyć, że film pokrywający owoce nie był widoczny gołym okiem. Grubość tego rodzaju powłok, najczęściej bezbarwnych, według danych literaturowych wynosi bowiem około 30–100 μm [14]. W trakcie przechowywania owoców w chłodni, w temp. -18°C , wilgotność względna powietrza wynosiła ok. 90%, co z jednej strony zabezpieczało przed niekorzystnym zjawiskiem ususzkki, z drugiej natomiast powodowało pełną hydratację cząsteczek maltodekstryny stanowiącej powłokę ochronną. Na rys. 1a przedstawiono zmiany ubytku masy owoców rozmrażanych w powietrzu w zależności od czasu przechowywania w warunkach chłodniczych. Uzyskane wyniki wskazują, że proces powlekania wyraźnie zmniejszał straty masy owoców w trakcie rozmrażania. W sposób wysoce statystycznie istotny na wielkość oznaczanego parametru wpływało stężenie roztworu maltodekstryny stosowanej do powlekania ($p < 0,001$), pozostałe czynniki, jak czas przechowywania oraz interakcja pomiędzy czasem a stężeniem nie miały istotnego statystycznie wpływu ($p = 0,193$ i $p = 0,086$). Ubytek masy w próbie kontrolnej, którą stanowiły owoce niepowlekane wynosił: po 10 dobach 9% i wzrastał nieznacznie wraz z czasem przechowywania, osiągając po 40 dobach wartość 14%. Straty masy owoców powlekanych nie przekraczały natomiast 5% w trakcie całego okresu trwania eksperymentu. Ponadto stwierdzono występowanie odwrotnej zależności pomiędzy wielkością ubytków masy owoców po rozmrożeniu, a stężeniem roztworu powlekającego (rys. 1b).

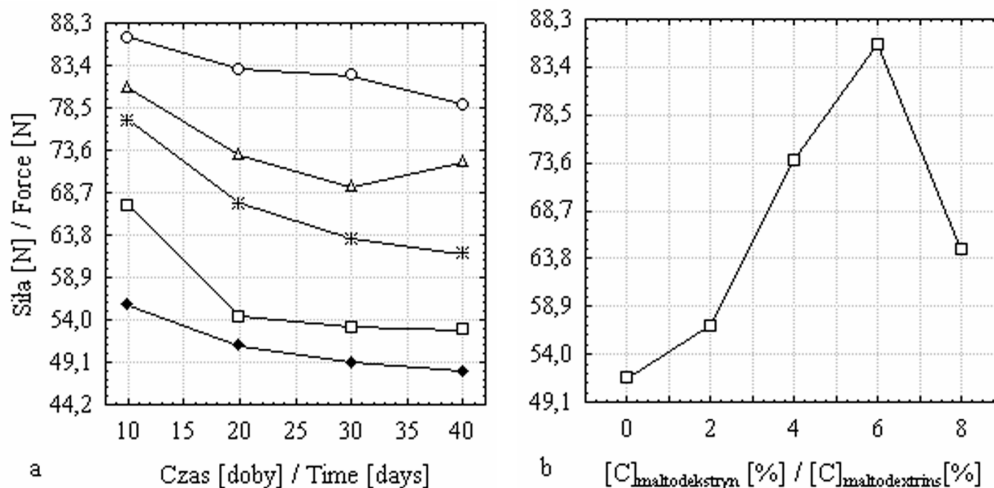


Rys. 1. Wpływ czasu przechowywania (rys. 1a) oraz stężenia roztworu maltodekstryny (rys. 1b, wartość średnia) na wielkość ubytku masy owoców po rozmrożeniu w temperaturze pokojowej (22°C).

Stężenia roztworów maltodekstryn: ◆ – 0%, □ – 2%, △ – 4%, ○ – 6%, ※ – 8%.

Fig. 1. The effect of storing time (Fig. 1a) and concentration rate of maltodextrine solution (Fig. 1b, average value) on losses in the weight of fruits after they have been thawed at a room temperature (22°C). Concentration rate of maltodextrine solutions: ◆ – 0%, □ – 2%, △ – 4%, ○ – 6%, ※ – 8%.

Dla konsumenta kluczowym wyróżnikiem jakości truskawek po rozmrożeniu jest jędrność owoców. Powszechna praktyka dowodzi, że właśnie ten parametr jakościowy najbardziej odbiega od oczekiwań konsumentów i najbardziej różni się od stanu charakterystycznego dla produktu świeżego. Owoce truskawki są szczególnie wrażliwe na uszkodzenia, co wynika ze specyficznej budowy tkanek oraz dużej zawartości wody [1]. Dane przedstawione na rys. 2a ilustrują zależność wielkości siły wymaganej do osiągnięcia zadanego odkształcenia a czasem przechowywania owoców i stężeniem roztworu powlekającego. Na podstawie wyników analizy wariancji stwierdzono, że istotny wpływ na jędrność badanych truskawek wywierało stężenie roztworu powlekającego ($p < 0,0001$) oraz czas przechowywania w warunkach chłodniczych ($p = 0,0002$). Istotna była również interakcja obu tych czynników ($p = 0,02$), przy czym największy wpływ na jędrność spośród badanych czynników wykazywało stężenie roztworu powlekającego. Wyniki badań wskazują jednoznacznie, że najmniejszą odporność mechaniczną wykazywały truskawki niepowlekane filmem maltodekstrynowym (próba zerowa). Zaobserwowano ponadto, że jędrność badanych owoców była dodatnio skorelowana z stężeniem roztworu powlekającego, przy czym zależność ta nie była spełniona w przypadku prób powlekanych roztworem maltodekstryny o stężeniu 8% (ryc. 2b).



Rys. 2. Wpływ czasu przechowywania (rys. 2a) oraz stężenia roztworu maltodekstryny (rys. 2b, wartość średnia) na jędrność truskawek po rozmrożeniu w temperaturze pokojowej (22°C). Stężenie roztworu maltodekstryny: ◆ – 0%, □ – 2%, △ – 4%, ○ – 6%, ※ – 8%.

Fig. 2. The effect of storing time (Fig. 2a) and concentration rate of the maltodextrine solution (fig. 2b, average value) on the firmness of strawberries firmness after they have been thawed at a room temperature (22°C). Concentration rate of maltodextrine solutions: ◆ – 0%, □ – 2%, △ – 4%, ○ – 6%, ※ – 8%.

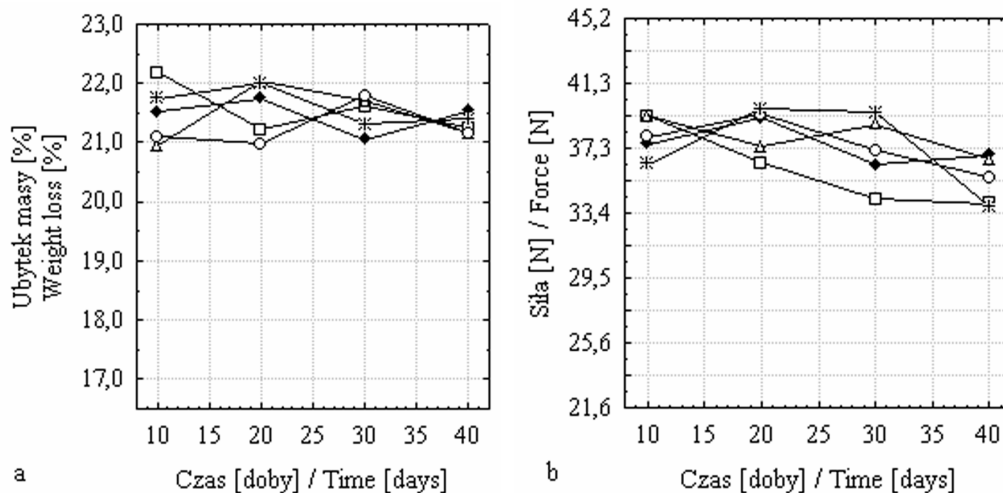
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że powlekanie truskawek filmem maltodekstrynowym ograniczało niekorzystne zmiany zachodzące na skutek zamrażania. Wielkość obu oznaczanych parametrów, jędrności oraz ubytków masy, była silnie zależna od stężenia roztworu powlekającego. Z danych literaturowych wynika, że w przypadku roztworów maltodekstryn o niskiej wartości DE, lepkość rośnie wraz ze wzrostem stężenia, przy czym zależność ta ma charakter nieliniowy [10]. Należy zatem przypuszczać, że wraz ze wzrostem stężenia roztworu powlekającego, a tym samym jego lepkości, zmieniała się końcowa grubość powłoki na powierzchni owoców, a także przestrzenne rozmieszczenie cząsteczek w jej obrębie. Istotną rolę mogła odgrywać również zdolność maltodekstryn do tworzenia układów o charakterze żeli, a więc struktur o uporządkowanej konstrukcji, w obrębie których występują silne oddziaływania pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami. Dzięki temu powłoki maltodekstrynowe miały prawdopodobnie zwartą strukturę, pozbawioną porów oraz pęknięć, które występują np. w powłokach skrobiowych bez dodatku substancji uplastyczniających [2, 18]. Ponadto maltodekstryny są inhibitorami krystalizacji, dzięki czemu mogą ograniczać tworzenie się na powierzchni zamrażanych owoców kryształów lodu, który z kolei powoduje uszkodzenie tkanek powierzchniowych [18]. Wyniki badań wykonanych na truskawkach powlekanych 2% roztworami skrobi z dodatkiem substancji uplastyczniających (glicerolu i sorbitolu) również wykazały, że powłoki polisacharydowe skutecznie ograniczały wyciek soku oraz poprawiały końcową jakość owoców [1, 2]. Dokonanie bezpośrednich porównań

obu prac było jednak niemożliwe ze względu na to, że w prezentowanej i cytowanej pracy wykorzystano inne odmiany truskawek, znacznie różniące się właściwościami mechanicznymi.

Ubytki masy oraz zmiany jędrności owoców rozmrażanych za pomocą mikrofala

W przypadku truskawek poddanych rozmrażaniu mikrofalowemu (rys. 3a) nie stwierdzono istotnych różnic w wielkości ubytków masy ($p = 0,283$), które we wszystkich próbach wynosiły około 22%. Należy stwierdzić, że powłoka maltodekstrynowa nie chroniła w wystarczający sposób owoców przed oddziaływaniem promieniowania mikrofalowego. Po rozmrożeniu były one mało atrakcyjne pod względem sensorycznym, traciły bowiem jędrność oraz znacznie ciemniały. Podatność truskawek na uszkodzenia w trakcie rozmrażania mikrofalowego wynika między innymi z bardzo małej zawartości suchej substancji, która wynosi około 10% oraz natury mikrofala, które działając na dany produkt wzbudzają intensywne drgania cząstek polarnych, przede wszystkim wody, czego efektem jest wydzielanie znacznych ilości ciepła oraz jej intensywne parowanie [16, 6]. Polimery organiczne (pektyny, celulozy, hemicelulozy, białka i ligniny) wchodzące w skład poszczególnych tkanek owocu ułożone są w sposób uporządkowany, tworząc zawiłą strukturę przestrzenną, stabilizowaną m.in. przez słabe wiązania wodorowe. Włókna celulozowe są odpowiedzialne za sztywność oraz odporność na rozerwanie, podczas gdy substancje pektynowe i hemicelulozy za plastyczność i zdolność tkanek do rozciągania [16, 15]. Uzyskane wyniki wskazują, że na skutek drgań cząstek polarnych i podwyższonej temperatury następowało prawdopodobnie uszkodzenie błon komórkowych (tzw. permeabilizacja) czemu towarzyszyła utrata turgoru przez komórki oraz zwiększenie przestrzeni międzykomórkowych. Zmiany te mają charakter nieodwracalny i są związane między innymi z denaturacją cieplną białek stanowiących jeden z głównych składników membran komórkowych [13]. Destrukcyjny wpływ na membrany ma także wzrost ciśnienia w komórkach na skutek gwałtownie zachodzącej w trakcie ogrzewania przemiany fazowej wody w parę [6]. Ponadto energia promieniowania mikrofalowego, zbyt niska by zerwać silne wiązania chemiczne, wystarcza jednak do zerwania słabych wiązań wodorowych, doprowadzając tym samym do destabilizacji struktury utworzonej przez polimery wchodzące w skład poszczególnych tkanek, zwłaszcza tkanki miękkiszowej [13]. Należy dodać, że w procesie rozmrażania duża zawartość wody w produkcie sprzyja absorpcji promieniowania mikrofalowego. Znaczna jej część przekształca się w ciepło już w warstwach powierzchniowych produktu, powodując topnienie lodu oraz znaczny, skokowy wzrost stałej dielektrycznej, której wartość w przypadku lodu wynosi 35, a w przypadku wody 88 [5]. Wzrostowi stałej dielektrycznej również towarzyszy wzrost absorpcji promieniowania mikrofalowego, a w konsekwencji wzrasta ryzyko miejscowego przegrzania produktu. Efektem końcowym procesu był obserwowany zwiększony wyciek soku na zewnątrz rozmrażanych owoców oraz znaczny spadek

jędrności (rys. 3b), w przypadku której również nie stwierdzono statystycznie istotnego wpływu żadnego spośród badanych czynników ($p = 0,126$).



Rys. 3. Wpływ czasu przechowywania oraz stężenia roztworu maltodekstryny na wielkość ubytku masy (rys. 3a) oraz jędrność truskawek (rys. 3b) po rozmrożeniu za pomocą mikrofal. Stężenie roztworu maltodekstryny: \blacklozenge – 0%, \square – 2%, \triangle – 4%, \circ – 6%, $*$ – 8%.

Fig. 3. The effect of storing time and concentration rate of maltodextrine solution on losses in weight (Fig. 3a) and in firmness of strawberries (Fig. 3b) after they have been thawed in a microwave oven. Concentration rate of maltodextrine solutions: \blacklozenge – 0%, \square – 2%, \triangle – 4%, \circ – 6%, $*$ – 8%.

Wyniki badań jednoznacznie wskazują, że rozmrażanie mikrofalowe miało znacznie bardziej destrukcyjny wpływ na strukturę owoców niż powolne rozmrażanie w temperaturze pokojowej. Potwierdza to średnia wielkość siły wymagana do osiągnięcia zadanej wartości odkształcenia prób rozmrażanych za pomocą mikrofal, która była blisko trzykrotnie niższa od analogicznych wartości prób powlekanych roztworem badanej maltodekstryny. Należy zaznaczyć, że w warunkach przemysłowych stosuje się urządzenia (piece mikrofalowe), które podlegają znacznie dokładniejszej kontroli, natomiast w przypadku urządzeń domowych, a takie stosowano w procesie rozmrażania, większe jest prawdopodobieństwo miejscowego przegrzania próbki [5], czemu towarzyszą zaobserwowane, niekorzystne zmiany w jej strukturze i właściwościach.

Prezentowane wyniki wskazują, że zastosowanie jadalnych powłok maltodekstrynowych korzystnie wpływa na jakość mrożonych owoców rozmrożonych w temperaturze pokojowej. Należałoby jednak prowadzić dalsze badania nad zastosowaniem innych maltodekstryn o tej samej, jak również innej wartości równoważnika glukozowego. Uwzględnić należy bowiem fakt, że właściwości maltodekstryn o tej samej wartości DE różnią się znacznie w zależności od sposobu ich otrzymywania (stosowanego enzymu, warunków reakcji, itp) [10].

Wnioski

1. Powlekanie owoców truskawek filmem maltodekstrynowym przed procesem zamrażania ogranicza wycieki soku w trakcie ich rozmrażania w temp. pokojowej (22°C). Stwierdzono, że wielkość ubytku masy owoców jest odwrotnie skorelowana ze stężeniem roztworu powlekającego. Natomiast czas przechowywania w warunkach chłodniczych (40 dni, -18°C) nie ma istotnego wpływu na wielkość ubytków masy badanych truskawek.
2. Wykazano, że powlekanie owoców filmem maltodekstrynowym zwiększało jędrność rozmrożonych w temp. pokojowej owoców, a tym samym wpływało korzystnie na ich jakość.
3. Rozmrażanie w temperaturze pokojowej powoduje znacznie mniejsze uszkodzenia struktury powlekanych owoców niż rozmrażania mikrofalowe. W efekcie obserwuje się znacznie mniejszy wyciek i zwiększoną jędrność owoców.

*Praca naukowa finansowana ze środków KBN jako projekt badawczy zamawiany:
PBZ-KBN/021/P06/99/13*

Literatura

- [1] Garcia M. A., Martino M. N., Zaritzky N. E.: Composite starch-based coatings applied to strawberries (*Fragaria ananassa*). *Nahrung/Food*, 2001, **4**, 267-272.
- [2] Garcia M. A., Martino M. N., Zaritzky N. E.: Plasticized starch - based coatings to improve strawberry (*Fragaria ananassa*) quality and stability. *J. Agric. Food*, 1998, **46**, 411-420.
- [3] Gennadios A., Hanna M. A., Kurth L. B.: Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: A Review. *Lebensm.-Wiss. U. Technol.*, 1997, **30**, 337-350.
- [4] Gomez F., Sjöholm I.: Applying biochemical and physiological principles in the industrial freezing of vegetables: a case study on carrots. *Trends Food Sci. Technol.*, 2004, **15**, 39-43
- [5] Gruda Z., Postolski J.: *Zamrażanie żywności*. WNT. Warszawa 1999.
- [6] Kratchanowa M., Pavlova E., Panchev I.: The effect of microwave heating of fresh orange peels on fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydr. Polym.*, 2004, **56**, 181-185.
- [7] Krochta J. M.: Control of mass transfer in foods with edible coatings and films. In: Singh, R. P. and Wirakartakusumah, M. A (EDS), *Advanced in Food Engineering*. Boca Raton, FL: CRC Press, Inc, 1992, pp. 517-538.
- [8] Krochta J. M., De Mulder-Johnston C.: Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.*, 1997, **51**, 61-74.
- [9] Krochta J. M., De Mulder-Johnston C.: Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends Food Sci. Technol.*, 1997, **8**, 228-237.
- [10] Marchal L. M., Beefink H. H., Tramper J.: Towards a rational design of commercial maltodextrins. *Trends Food Technol.*, 1999, **10**, 345-355.
- [11] Mc Pherson J. J.: Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. *Carbohydr. Polym.*, 1999, **40**, 57-70.
- [12] Ogonek A., Lenart A.: Wpływ selektywnych powłok jadalnych na odwadnianie osmotyczne truskawek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2001, **3 (28)**, 62-73.
- [13] Ponne C. T., Bartels P. V.: Interaction of electromagnetic energy with biological material – relation to food processing. *Radiat. Phys. Chem.*, 1995, **4 (45)**, 591-607.

- [14] Rindlav-Westling A., Stading M., Hermansson A.M., Gatenholm P.: Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.*, 1998, **36**, 217-224.
- [15] Suutarinen J., Änäkäinen L., Autio K.: Comparison of light microscopy and spatially resolved Fourier transform infrared (FT-IR) microscopy in the examination of cell wall components of strawberries. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 1998, **31**, 595-601.
- [16] Suutarinen J., Heiska K., Moss P., Autio K.: The effect of calcium chloride and sucrose prefreezing treatments on the structure of strawberry tissue. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 2000, **33**, 89-102.
- [17] Tharanthan R. N.: Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Technol.*, 2003, **14**, 71-78.
- [18] White D. R., Hudson P., Adamson J. T.: Dextrin characterization by high-performance anion-exchange chromatography-pulsed amperometric detection and size-exclusion chromatography-multi-angle light scattering-refractive index detection. *J. Chromatograph., A* 2003, **997**, 79-85.

THE EFFECT OF MALTODEXTRINE COATING ON LOSSES IN WEIGHT AND FIRMNESS OF STRAWBERRIES BEING THAWED

S u m m a r y

The objective of this study was to determine the effect of edible maltodextrine coatings on the level of losses in weight and firmness of strawberries after they have been frozen and thawed. Maltodextrines solutions of various concentrations such as 2, 4, 6, and 8% (w/v) were used during the experiments. The effect of their storing time in a refrigerator, as well as the impact of a thawing method on the final sensory properties of strawberry fruits were investigated.

It was shown that a maltodextrine coating almost three times reduced the losses in weight of strawberries after the completed thawing process, and it had an advantageous effect on the fruit firmness. The best functional properties had a coating made of a 6% (w/v) solution of maltodextrine studied. Additionally, it was found that fruits thawed at a room temperature had a much better sensory quality if comparing with those thawed using a microwave heating.

Key words: strawberries, freezing, weight loss, firmness, coating, maltodextrins ☒

ZBIGNIEW RZEDZICKI, PIOTR ZARZYCKI

REOLOGICZNE WŁAŚCIWOŚCI EKSTRUDATÓW Z UDZIAŁEM KOMPONENTÓW PSZENNYCH

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu dodatku komponentów psennych, wilgotności surowca, profilu rozkładu temperatur w cylindrze ekstrudera oraz średnicy matrycy na współczynnik lepkości dynamicznej wodnych zawiesin ekstrudatów. Do pomiaru właściwości reologicznych zastosowano Mettler Rheomat RM180. Mieszaniny kaszki kukurydzianej i komponentów psennych (otręby pszenne oraz razówka pszenna) poddano ekstruzji przy użyciu ekstrudera dwuślimakowego 2S-9/5. W badanych zakresach parametrów procesu i cech surowca możliwe było uzyskanie stabilnych warunków wytłaczania nawet przy 80% udziale powyższych komponentów. Na podstawie krzywych obrazujących zależność lepkości od udziału komponentów psennych wykazano możliwość szerokiej modyfikacji lepkości zawiesin w przedziale od 0,011 do 0,018 Pa·s. Największą lepkością charakteryzowały się próbki z 80% udziałem komponentów psennych (stosunek otrąb do razówki pszennej = 1:1). W toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że lepkość zawiesin w dużym stopniu zależy od temperatury procesu. Podniesienie tej temperatury wpływa na zmniejszenie lepkości zawiesin. Największą lepkość (0,016 Pa·s) uzyskano przy następującym rozkładzie temperatur w cylindrze ekstrudera 80/100/120/110/130°C. Potwierdza to regułę, że wyższe wartości temperatury powodują zwiększoną dekstrynizację skrobi a w konsekwencji spadek lepkości. Stwierdzono niewielkie zmiany lepkości wodnych zawiesin ekstrudatów pozyskiwanych przy różnych wilgotnościach surowca. Jest to prawdopodobnie spowodowane konstrukcją ekstrudera przeciwbieżnego użytego w badaniach, cechuje go bowiem sztywna charakterystyka rozkładu czasu przebywania materiału w ekstruderze.

Słowa kluczowe: ekstruzja, lepkość, otręby pszenne, razówka pszenna.

Wprowadzenie

Od kilkunastu lat obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania błonnikiem pokarmowym zarówno w środowisku naukowym, jak również wśród konsumentów. Jest to związane z udowodnionym, korzystnym oddziaływaniem błonnika pokarmowego na organizm człowieka. Jak wykazano w licznych badaniach naukowych, spożywanie żywności bogatej w błonnik pokarmowy wpływa na zmniejszenie ryzyka

zachorowalności na wiele chorób cywilizacyjnych m.in.: układu krążenia, nowotworów, cukrzycy, otyłości [1, 7, 10]. Błonnik pokarmowy wpływa także na zmniejszenie gęstości energetycznej żywności, co ma niezwykle istotne znaczenie w przypadku leczenia otyłości [2, 3]. Przy rozpatrywaniu wpływu błonnika pokarmowego na organizm człowieka należy podkreślić zróżnicowane oddziaływanie frakcji rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej. Frakcje rozpuszczalne spowalniają hydrolizę i wchłanianie składników odżywczych, m.in. glukozy, co prowadzi do wolniejszego wzrostu jej stężenia we krwi i wpływa na optymalizację wydzielania insuliny przez trzustkę [8]. Nierozpuszczalne frakcje włókna pokarmowego pobudzają ruchy perystaltyczne jelit, przez co wpływają na lepszą ich motorykę i ukrwienie, powodując szybszy pasaż jelitowy treści pokarmowej.

Jednym z głównych źródeł błonnika pokarmowego w naszej diecie są zboża poddawane różnym procesom technologicznym. Na rynku żywnościowym dominują produkty wysoko przetworzone, które w wyniku przeprowadzanych procesów technologicznych tracą znaczne ilości frakcji bogatych w błonnik. Także zbożowe produkty ekstrudowane wytwarzane są głównie na bazie kaszki kukurydzianej, pozyskiwanej z „odzarodkowanego” i obłuszczonego ziarna kukurydzy. Wielu autorów zwraca uwagę, że w procesach technologicznych poszczególne frakcje błonnika pokarmowego ulegają nie tylko zmianom ilościowym, ale także jakościowym [9]. Zmiany jakościowe poszczególnych frakcji błonnika pokarmowego nieuchronnie prowadzą do poważnych niekorzystnych zmian właściwości fizycznych produktu, zwłaszcza lepkości [6, 8]. Na szczególną rolę lepkości żywności w profilaktyce prozdrowotnej zwracają uwagę Gallaher i wsp. [5]. Wykazali oni, że wzrost lepkości treści pokarmowej z 50 mPa·s do 500 mPa·s pozwala zmniejszyć poziom cholesterolu z 350 do 190 mg/dl. Wykazali jednocześnie, że zależnie od źródła błonnika pokarmowego, lepkość treści pokarmowej może ulegać istotnym zmianom w wyniku działania procesów fermentacyjnych. Także w dotychczasowych badaniach autorów [11, 12] wykazano, że zarówno skład surowcowy mieszanek, jak również parametry procesu pozwalają modelować reologiczne cechy produktu.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu wybranych parametrów technologii ekstruzji mieszanin kaszki kukurydzianej z dodatkiem otrąb i razówki pszennej na właściwości reologiczne wodnych zawiesin ekstrudatów.

Materiał i metody badań

Do badań zastosowano kaszkę kukurydzianą oraz otręby pszenne i śrutę pszeną, pozyskane z przemiału gospodarczego pszenicy odmiany Henika (wyciąg mąki stanowił 50%). Surowce dozowano w ściśle określonych proporcjach wynikających z zastosowanego modelu doświadczenia (tab. 1), następnie nawilżano do wymaganej wilgotności i dokładnie mieszano w mieszarce bębnowej. Nawilżone próby były kondycjonowane przez okres 12 h w celu zapewnienia właściwej dyfuzji wody w

nawilżonym materiale. Próby ekstrudowano w ekstruderze dwuślimakowym przeciwbieżnym 2S-9/5 produkcji Metalchem Gliwice.

Tabela 1

Model doświadczenia.

A model of the experiment.

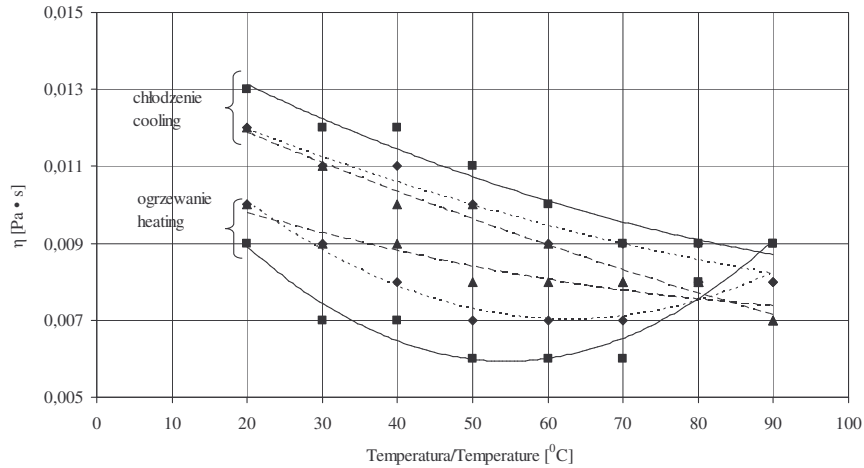
Nr próby Sample No.	Komponenty / Component [%]			Wilgotność Moisture [%]	Temperatura Temperature [°C]	Średnica matrycy Die diameter [mm]
	Kaszka kukurydz. Corn semolina	Otręby pszenne Wheat bran	Śruta pszenna Wheat meal			
1	80	20	-	14	120/150/170/160/130	4,2
2	70	30	-	14	120/150/170/160/130	4,2
3	60	40	-	14	120/150/170/160/130	4,2
4	50	50	-	14	120/150/170/160/130	4,2
5	40	60	-	14	120/150/170/160/130	4,2
6	30	70	-	14	120/150/170/160/130	4,2
7	20	80	-	14	120/150/170/160/130	4,2
8	60	40	-	14	120/150/170/160/130	4,2
9	60	40	-	17	120/150/170/160/130	4,2
10	60	40	-	20	120/150/170/160/130	4,2
11	60	40	-	23	120/150/170/160/130	4,2
12	60	40	-	26	120/150/170/160/130	4,2
13	60	40	-	29	120/150/170/160/130	4,2
14	60	40	-	14	80/100/120/110/130	4,2
15	60	40	-	14	100/120/140/130/130	4,2
16	60	40	-	14	115/130/160/140/130	4,2
17	60	40	-	14	120/140/180/160/130	4,2
18	60	40	-	14	130/160/200/180/130	4,2
19	60	40	-	14	135/180/220/200/130	4,2
20	80	20	-	14	120/150/170/160/130	3,2
21	70	30	-	14	120/150/170/160/130	3,2
22	60	40	-	14	120/150/170/160/130	3,2
23	50	50	-	14	120/150/170/160/130	3,2
24	40	60	-	14	120/150/170/160/130	3,2
25	30	70	-	14	120/150/170/160/130	3,2
26	20	80	-	14	120/150/170/160/130	3,2
27	80	10	10	14	120/150/170/160/130	3,2
28	70	15	15	14	120/150/170/160/130	3,2
29	60	20	20	14	120/150/170/160/130	3,2
30	50	25	25	14	120/150/170/160/130	3,2
31	40	30	30	14	120/150/170/160/130	3,2
32	30	35	35	14	120/150/170/160/130	3,2
33	20	40	40	14	120/150/170/160/130	3,2

Pomiary lepkości prowadzono metodami opracowanymi i sprawdzonymi w dotychczasowych badaniach autorów [11, 12]. Wsuszone próby ekstrudatów rozdrabniano wstępnie w rozdrabniaczu udarowym, a następnie w laboratoryjnym rozdrabniaczu żarnowym, przy wielkości szczeliny roboczej wynoszącej 0,2 mm. Do

pomiarów przygotowywano 5% zawiesinę rozdrobnionych ekstrudatów w wodzie destylowanej. Zawiesinę przenoszono do kolb stożkowych, po czym kolby umieszczano w łaźni wodnej wstrząsanej, typ 357. Zastosowano częstotliwość łaźni 200 min^{-1} oraz amplitudę 3. Badania przeprowadzono przy ogrzewaniu zawiesiny od temp. 20 do 90°C oraz przy schładzaniu od temp. 90 do 20°C . W czasie ogrzewania i chłodzenia zachowano stały gradient temperatury wynoszący $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Pomiar lepkości wykonywano co 10°C . Do pomiarów użyto reometru rotacyjnego Mettler Rheomat RM 180 o współosiowym układzie cylindrów, zastosowano system pomiarowy nr 11, stały gradient prędkości ścinania 1200 s^{-1} i interwał czasu 10 s. W celu zapobieżenia sedymentacji przed każdym punktem pomiarowym zawiesinę mieszano przez stały określony czas. Każdorazowo wygrzewano również elementy pomiarowe lepkościomierza do założonej temperatury pomiaru. W czasie pomiarów odczytywano moment obrotowy, temperaturę, naprężenia styczne oraz współczynnik lepkości dynamicznej.

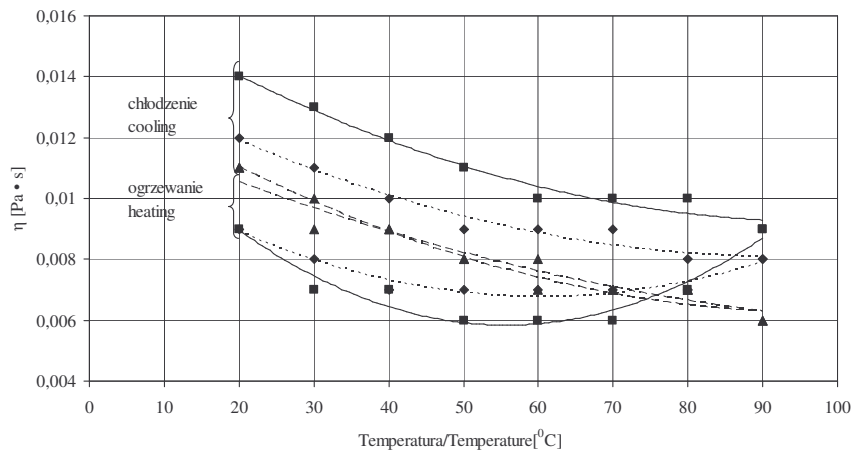
Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że lepkość wodnych zawiesin ekstrudatów w dużym stopniu była warunkowana składem ekstrudowanej mieszanki. W miarę wzrostu udziału komponentów pszennych w mieszankach obserwowano każdorazowo zwiększanie lepkości zawiesin (rys. 1, 2, 3). W celu zapewnienia właściwej czytelności wykresów, każdorazowo na wykresie umieszczano tylko trzy najbardziej charakterystyczne krzywe związane z fazą ogrzewania zawiesiny oraz trzy krzywe dotyczące fazy chłodzenia. Należy pamiętać, że wzrost udziału komponentów pszennych oznaczał także zmniejszenie udziału kaszki kukurydzianej i tym samym wzrost zawartości błonnika pokarmowego. W przypadku każdej badanej próby obserwowano charakterystyczny układ krzywych fazy ogrzewania oraz fazy chłodzenia zawiesin. Każdorazowo krzywa w fazie chłodzenia układała się ponad krzywą w fazie ogrzewania. Zastanawiające jest, dlaczego w miarę wzrostu udziału otrąb pszennych wzrastała także lepkość zawiesin ekstrudatów (rys. 1, 2, 3). Można przypuszczać, że w produktach wysoko przetworzonych, jakimi bez wątpienia są badane ekstrudaty, o lepkości zawiesiny w większym stopniu decyduje nie skrobia, ale właśnie frakcje błonnika pokarmowego. W nawiązaniu do badań Gallahera i wsp. [5] jest to niewątpliwie bardzo pozytywna cecha produktu. W przewodzie pokarmowym skleikowana skrobia bardzo szybko ulegnie hydrolizie, tracąc tym samym swoją lepkość. Frakcje błonnika mogą natomiast nieznacznie zmniejszyć swoją lepkość tylko w wyniku procesów fermentacyjnych zachodzących w jelicie grubym, zachowując tym samym dużą lepkość treści pokarmowej w jelicie cienkim.



Rys. 1. Wpływ udziału otrąb pszennych w ekstrudatach na współczynnik lepkości dynamicznej zawiesiny, mierzonej w fazie ogrzewania i chłodzenia. Odpowiednio próby nr 1, 4 i 7 zawierały 20, 50 i 80% otrąb pszennych. Średnica matrycy 4,2 mm.

Fig. 1. The effect of wheat components in extrudates on the dynamic viscosity coefficient of the slurry as measured during the heating and cooling phases. Samples No. 1, 4, and 7 contain 20%, 40%, and 80% of wheat bran, respectively. Die diameter is 4.2 mm.



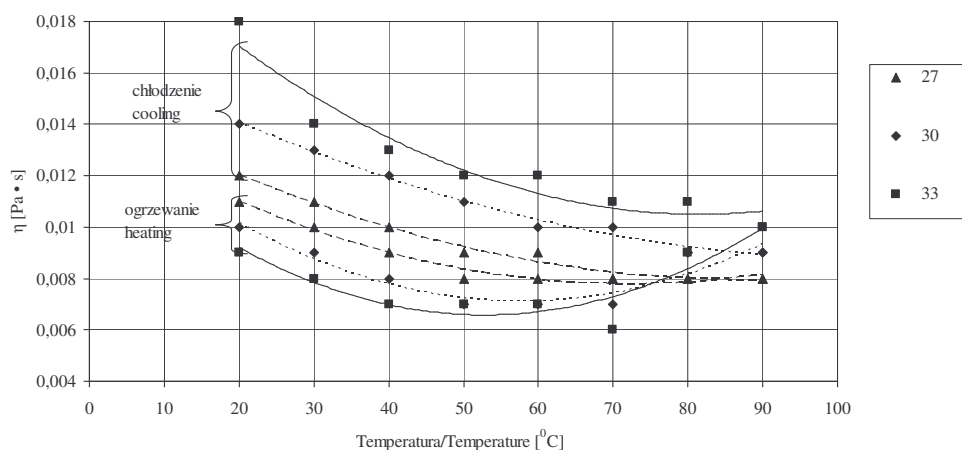
Rys. 2. Wpływ udziału otrąb pszennych w ekstrudatach na lepkość dynamiczną zawiesiny, mierzoną w fazie ogrzewania i chłodzenia. Odpowiednio próby nr 20, 23 i 26 zawierały 20, 50 i 80% otrąb pszennych. Średnica matrycy 3,2 mm.

Fig. 2. The effect of wheat components in extrudates on the dynamic viscosity of the slurry as measured during the heating and cooling phase. Samples No. 20, 23, 26 contain 20%, 40%, and 80% of wheat bran, respectively. Die diameter is 3.2 mm.

Porównując wyniki badań uzyskane przy zastosowaniu matrycy 3,2 mm oraz 4,2 mm (rys. 1 i 2) obserwowano większe rozwarście krzywych w fazie ogrzewania i chłodzenia w przypadku matrycy 4,2 mm oraz nieznacznie większe wartości lepkości przy matrycy 3,2 mm. Tak więc i tym razem o lepkości decydowały frakcje błonnika pokarmowego, bowiem w miarę zwiększonego oddziaływania ekstrudera na ekstrudowany materiał, zwiększa się udział frakcji rozpuszczalnych błonnika pokarmowego [13].

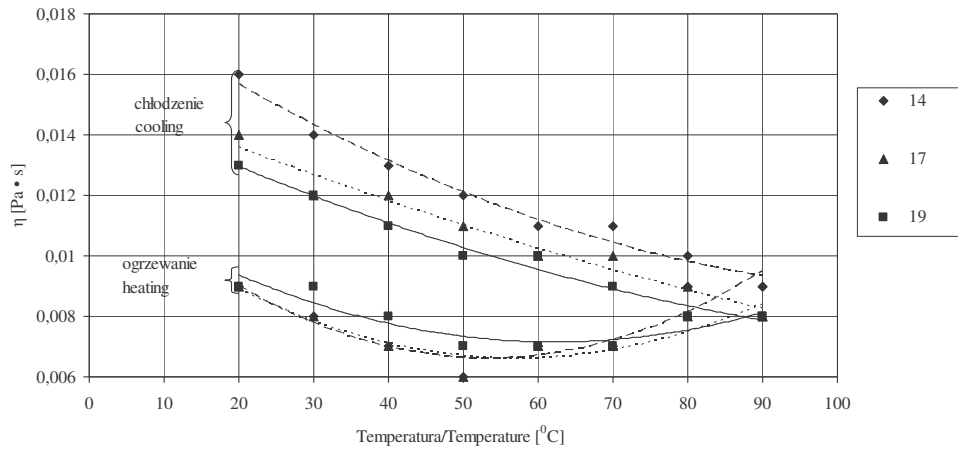
Zastosowanie mieszaniny pszennej o udziale otrąb pszennej i razówki pszennej w stosunku 1:1 nie spowodowało zmniejszenia lepkości zawiesiny ekstrudatów (rys. 3). Lepkość zawiesin wynosiła nawet 0,016 Pa·s. Oznacza to, że taka mieszanka także może być z powodzeniem stosowana do otrzymywania ekstrudatów o podwyższonej lepkości.

Znaczący wpływ na lepkość wodnych zawiesin ekstrudatów wywierała temperatura procesu (rys. 4). Wzrostowi temperatury towarzyszył spadek końcowej lepkości zawiesiny, co może być związane ze stopniem przetworzenia surowca w ekstrudrze i intensywną dekstrynizacją skrobi, uzależnioną od temperatury procesu. Podobne tendencje w swoich badaniach odnotowali Śmietana i wsp. [14] oraz Colona i wsp. [4]. Autorzy tłumaczą je zwiększoną depolimeryzacją amylozy i amylopektyny oraz słabszymi oddziaływaniami molekularnymi pomiędzy powstającymi dekstrynami, co w konsekwencji prowadzi do mniejszej lepkości w fazie chłodzenia. Analiza wpływu temperatury procesu na lepkość pozwala na weryfikację poprawności doboru parametrów



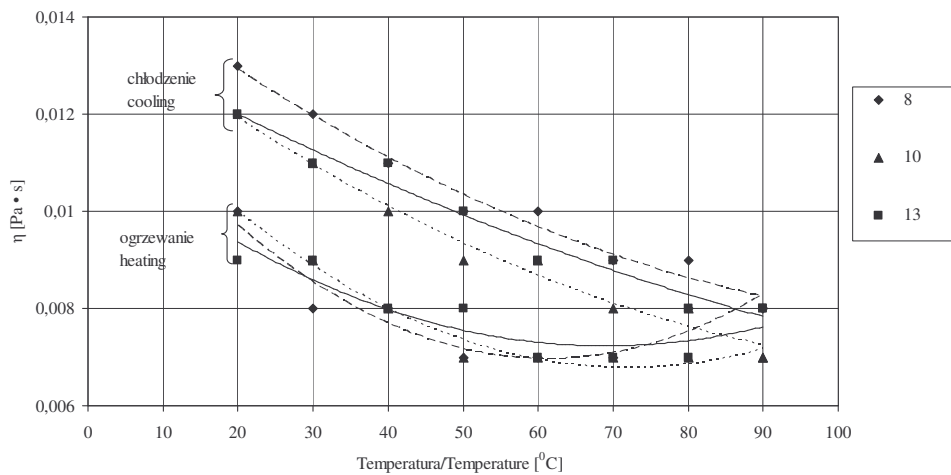
Rys. 3. Wpływ udziału otrąb pszennej i śrutki pszennej (w stosunku 1:1) w ekstrudatach na lepkość dynamiczną zawiesiny, mierzoną w fazie ogrzewania i chłodzenia. Odpowiednio próby nr 27, 30 i 33 zawierały 20, 50 i 80% komponentów pszennej. Średnica matrycy 3,2 mm.

Fig. 3. The effect of wheat bran and wheat meal components in extrudates (rate of wheat bran to wheat meal 1:1) on the dynamic viscosity of slurry during the heating and cooling phase. Samples No. 27, 30, 33 contain 20%, 40%, and 80% of wheat components, respectively. Die diameter is 3.2 mm.



Rys. 4. Wpływ temperatury ekstruzji na lepkość dynamiczną ekstrudatów kukurydzianych z 40% udziałem otrąb pszennych, w fazie ogrzewania i chłodzenia zawiesiny. Odpowiednio próby nr 14, 17 i 19 ekstrudowano w temp. 120, 180 i 220°C.

Fig. 4. The effect of extrusion temperature on the dynamic viscosity of corn extrudates containing 40% of wheat bran, during the heating and cooling phases of the slurry. Samples No. 14, 17, 19 were obtained at 120°C, 180°C, and 220°C, respectively.



Rys. 5. Wpływ wilgotności surowca na lepkość dynamiczną ekstrudatów kukurydzianych z 40% udziałem otrąb pszennych, w fazie ogrzewania i chłodzenia zawiesiny. Odpowiednio próby nr 8, 10 i 13 charakteryzowały się 14, 20 i 29% wilgotnością.

Fig. 5. The effect of raw material moisture content on the dynamic viscosity of corn extrudates containing 40% of wheat bran, during the heating and cooling phases of the slurry. Samples No. 8, 10, 13 were obtained at 14%, 20%, and 29% of moisture content level, respectively.

procesu ekstruzji. Brak znaczących różnic pomiędzy krzywą lepkości w fazie ogrzewania i chłodzenia wskazuje na całkowite skleikowanie skrobi w czasie procesu, jak również na jej wysoką dekstrynizację. Takie warunki prowadzenia procesu nie są zalecane w przetwórstwie żywności, łączą się one bowiem z intensywną degradacją produktu.

Tabela 2

Równania regresji i współczynniki determinacji.

Regression equations and determination coefficients equations.

Nr próby Sample No.	Ogrzewanie / Heating		Chłodzenie / Cooling	
	Równanie krzywej Regression equation	Współczynnik determinacji Determination coefficient	Równanie krzywej Regression equation	Współczynnik determinacji Determination coefficient
1	$y = 3E-07x^2 - 7E-05x + 0,011$	$R^2 = 0,8774$	$y = 2E-07x^2 - 9E-05x + 0,0136$	$R^2 = 0,9757$
4	$Y = 2E-06x^2 - 0,0002x + 0,0136$	$R^2 = 0,9435$	$y = 3E-07x^2 - 9E-05x + 0,0136$	$R^2 = 0,9478$
7	$y = 3E-06x^2 - 0,0003x + 0,0134$	$R^2 = 0,9151$	$y = 4E-07x^2 - 0,0001x + 0,0151$	$R^2 = 0,9517$
8	$y = 2E-06x^2 - 0,0002x + 0,013$	$R^2 = 0,8814$	$y = 5E-07x^2 - 0,0001x + 0,0141$	$R^2 = 0,9768$
10	$y = 1E-06x^2 - 0,0002x + 0,0133$	$R^2 = 0,9839$	$y = 7E-07x^2 - 0,0001x + 0,0145$	$R^2 = 0,9842$
13	$y = 9E-07x^2 - 0,0001x + 0,0115$	$R^2 = 0,8132$	$y = 2E-07x^2 - 9E-05x + 0,0136$	$R^2 = 0,9662$
14	$y = 2E-06x^2 - 0,0002x + 0,0127$	$R^2 = 0,8346$	$y = 7E-07x^2 - 0,0002x + 0,0188$	$R^2 = 0,9788$
17	$y = 2E-06x^2 - 0,0002x + 0,0121$	$R^2 = 0,8135$	$y = 2E-07x^2 - 0,0001x + 0,0155$	$R^2 = 0,9599$
19	$y = 1E-06x^2 - 0,0002x + 0,012$	$R^2 = 0,8132$	$y = 4E-07x^2 - 0,0001x + 0,0152$	$R^2 = 0,981$
20	$y = 4E-07x^2 - 0,0001x + 0,0125$	$R^2 = 0,9347$	$y = 8E-07x^2 - 0,0002x + 0,0138$	$R^2 = 0,9746$
23	$y = 1E-06x^2 - 0,0002x + 0,0116$	$R^2 = 0,9345$	$y = 7E-07x^2 - 0,0001x + 0,0143$	$R^2 = 0,9609$
26	$y = 2E-06x^2 - 0,0003x + 0,0134$	$R^2 = 0,925$	$y = 8E-07x^2 - 0,0002x + 0,0168$	$R^2 = 0,9746$
27	$y = 1E-06x^2 - 0,0002x + 0,014$	$R^2 = 0,9749$	$y = 9E-07x^2 - 0,0002x + 0,0148$	$R^2 = 0,9846$
30	$y = 2E-06x^2 - 0,0002x + 0,0143$	$R^2 = 0,8747$	$y = 7E-07x^2 - 0,0002x + 0,0168$	$R^2 = 0,9891$
33	$y = 2E-06x^2 - 0,0003x + 0,0134$	$R^2 = 0,8146$	$y = 2E-06x^2 - 0,0003x + 0,022$	$R^2 = 0,9185$

Przeprowadzono także badania wpływu wilgotności ekstrudowanego surowca na lepkość zawiesin ekstrudatów. Nie odnotowano większego wpływu wilgotności

przetwarzanego surowca na lepkość wodnych zawiesin ekstrudatów (rys. 5) zarówno w fazie ogrzewania, jak również w fazie chłodzenia zawiesiny. Wyniki te sugerują, że przy tak dobranym składzie mieszanki surowcowej zmiany wilgotności w badanym przedziale nie wpływają istotnie na wzrost przepływu wstecznego i tym samym nie wydłużają czasu przebywania surowca w ekstruderze. Takie rezultaty uzyskuje się w ekstruderach przeciwbieżnych o sztywnej charakterystyce rozkładu czasu przebywania surowca w ekstruderze, w szczególności przy ekstrudowaniu trudno upłynniających się mieszanek o podwyższonej zawartości błonnika pokarmowego.

Wnioski

1. Porównanie krzywych lepkości wyznaczonych w fazie ogrzewania i chłodzenia próbki może być miarą pośredniej oceny intensywności przetworzenia surowca.
2. Odpowiedni dobór składu mieszanki surowcowej pozwala na szeroką modyfikację lepkości zawiesin ekstrudatów.
3. Temperatura procesu ekstruzji także jest czynnikiem modyfikującym lepkość ekstrudatów; wzrostowi temperatury towarzyszy spadek lepkości zawiesin.
4. Nie odnotowano znaczącego wpływu wilgotności ekstrudowanej mieszanki na lepkość zawiesin ekstrudatów.
5. O lepkości zawiesin ekstrudatów decyduje nie tylko zawartość skrobi, ale także zawartość rozpuszczalnych frakcji błonnika pokarmowego.

Literatura

- [1] Aldoori W., Gio Vannucci E., Rockett H., Sampson L., Rimm E., Willett W.: A prospective study of dietary fiber types and symptomatic diverticular disease in men. *J. Nutr.*, 1997, **127** (5), 714.
- [2] Burton-Freeman B.: Dietary fiber and energy regulation. *J. Nutr.*, 2000, **130** (2), 272.
- [3] Choct M., Illman R., Biebrick D., Topping D.: White and wholemeal flours from wheats of low and higher apparent metabolizable energy differ in their nutritional effects in rats. *J. Nutr.*, 1998, **128** (2), 234.
- [4] Colona P., Tayeb J., Mercier C.: Extrusion cooking of starch and starchy products. In: *Extrusion cooking*, AACC, Inc., St. Paul, Minnesota, USA 1989, p. 247.
- [5] Gallaher D.G., Hassel A.C.: The role of viscosity in the cholesterol-lowering effect of dietary fiber. In: *Dietary Fiber in Health and Disease*, Eagan Press, St. Paul, Minnesota, USA 1995, pp. 106-114.
- [6] Jenkins D.J.A., Jenkins A.J., Kendall C.W.C., Vuksan A.V.: Dietary fiber, carbohydrate metabolism and chronic disease. In: *Dietary Fiber in Health and Disease*, Eagan Press, St. Paul, Minnesota, USA 1995, pp. 162 - 167.
- [7] Kahlon T., Edwards R., Chow F.: Effect of extrusion on hypocholesterolemic properties of rice, oat, corn and wheat bran diets in hamsters. *Cereal Chem.*, 1998, **75**, 897-903.
- [8] Mathers J., Daly M.: Food Polysaccharides, Glucose Absorption and Insulin Sensitivity. In: *Advanced Dietary Fibre Technology*, Blackwell Science, U.K. 2001, p. 186.
- [9] Poutanen K.: Effect of processing on the properties of dietary fiber. In: *Advanced Dietary Fibre Technology*, Blackwell Science, U.K. 2001, pp. 277-282.

- [10] Rowland I.: Non-digestible carbohydrates and gut function: implications for carcinogenesis. In: *Advanced Dietary Fibre Technology*, Blackwell Science, U.K. 2001, p. 226.
- [11] Rzedzicki Z.: Badania lepkości ekstrudatów o podwyższonej zawartości błonnika pokarmowego. W: *Technologia żywności a oczekiwania konsumentów - pod red. T. Habera i H. Porzucek*, Wyd. SGGW. Warszawa 2001.
- [12] Rzedzicki Z., Zarzycki P., Sobota A.: Badania właściwości reologicznych ekstrudatów z udziałem komponentów owsianych. *Annales UMCS* 2004, **59 (1)**, 315-322.
- [13] Rzedzicki Z., Kozłowska H., Troszyńska A.: Application of pea hulls for extrudate production. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2004, **13/54**.
- [14] Śmietana Z., Szpendowski J., Soral-Śmietana M., Świgoń J.: Modification of potato starch by extrusion. *Acta Ac. Agric. Technic. Olst., Technol. Alim.*, 1996, **28**, 3.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF EXTRUDATES CONTAINING WHEAT COMPONENTS

S u m m a r y

The objective of the study was to determine the effect of the following factors on the dynamic viscosity coefficient of water slurries of extrudates: wheat components added, moisture content of raw material, temperature distribution profile in a barrel, and die diameter. Rheological properties were measured using a Mettler Rheomat RM 180. A mixture of corn semolina and wheat components (wheat bran and wheat meal) was extruded using a twin screw extrusion-cooker, type 2S-9/5. For the investigated ranges of process parameters and raw material features, it was possible to obtain stable working conditions even when the content of the above indicated components was 80%. On the basis of viscosity curves representing a relationship between the viscosity and the wheat components content, it was evidenced that there existed a high potential for modifying viscosity of slurries in a range from 0.011 Pa·s to 0.018 Pa·s. The extrudates containing 80% of wheat components (meal to bran rate = 1:1) showed the highest viscosity. Furthermore, it was stated during the ensuing investigations that the viscosity of slurries highly depended on the process temperature. An increase in the temperature during the extrusion process caused a decrease in the suspension viscosity. The highest viscosity (0.016 Pa·s) was obtained when the temperature distribution in the extruder barrel, was as follows: 80/100/120/110/130°C. This fact confirmed a general rule that higher temperatures caused a more intense depolymerization of starch, and, in the consequence, a decrease in the viscosity. Additionally, slight changes were stated in the viscosity of water slurries of extrudates produced at different levels of raw material moisture. This phenomenon could be attributed to the specific construction of the counter-rotating extrusion-cooker used to perform investigations since the duration time of the material staying in it had a rigid time distribution characteristic.

Key words: extrusion, viscosity, wheat bran, wheat meal ☒

MARIA WALCZYCKA, TADEUSZ KOŁCZAK

WPŁYW pH I CHLORKU SODU NA DENATURACJĘ CIEPLNĄ OKSY- I METHEMOGLOBINY

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu pH oraz dodatku chlorku sodu na denaturację cieplną oksy- i methemoglobiny krwi bydlęcej.

Otrzymaną z krwi bydlęcej oksyhemoglobinę przekształcano w methemoglobinę, stosując utlenianie barwnika przy użyciu sześciocyjanożelazianu(II) potasu. Określano temperaturę denaturacji obu form barwnika hemowego krwi w roztworach wodnych o pH = 5,0 – 7,0 oraz w roztworach o pH = 5,6 i pH = 6,8, zawierających dodatek NaCl w stężeniach od 0 do 6%. Do oznaczania zastosowano analizę widm absorpcji ogrzewanych roztworów barwnika. Zanik pików absorpcji charakterystycznych dla danej formy barwnika był wskaźnikiem jego denaturacji cieplnej. Wartość pH roztworu miała istotny wpływ na temperaturę denaturacji zarówno oksy-, jak i methemoglobiny. Temperatura denaturacji obu form barwnika rosła wraz ze wzrostem wartości pH roztworu. Zależność temperatury denaturacji od pH roztworu była większa w przypadku oksyhemoglobiny niż methemoglobiny. W roztworach o pH 5,4-5,8 oba barwniki ulegały denaturacji w temp. od 64 do 66°C. Dodatek NaCl do roztworu barwników obniżał temperaturę ich denaturacji, ale znacznie większy spadek temperatury denaturacji zachodził w roztworach o pH= 5,6 niż w roztworach o pH = 6,8.

Słowa kluczowe: oksyhemoglobina, methemoglobina, denaturacja cieplna, pH, chlorek sodu.

Wprowadzenie

Hemoglobina, czerwony barwnik hemowy występujący w erytrocytach zwierząt, działa przyżyciowo jako przenośnik tlenu we krwi oraz odgrywa decydującą rolę w transporcie dwutlenku węgla i jonów wodorowych [19, 23]. Po wykrwawieniu zwierzęcia w czasie uboju, w jego narządach wewnętrznych i mięśniach szkieletowych pozostaje zmienna ilość hemoglobiny. Jej zawartość w tkankach zależy od stopnia wykrwawienia. Upust powyżej 50% krwi krążącej przyjmowany jest za wskaźnik dobrego wykrwawienia. Krew zostaje zatrzymana głównie w takich narządach wewnętrznych, jak: serce, wątroba, płuca i przewód pokarmowy. Wskaźnikiem wielkości resztkowej krwi w mięśniach jest stosunek hemoglobiny do mioglobiny

*Dr inż. M. Walczycka, prof. dr hab. inż. T. Kołczak; Katedra Przetwórstwa Produktów Zwierzęcych, Wydział Technologii Żywności, Akademia Rolnicza w Krakowie, Al. 29 Listopada 52; 31-425 Kraków
e-mail: mariawalczycka@poczta.onet.pl*

(barwnika hemowego mięśni). Najwięcej krwi pozostaje w mięśniu sercowym – hemoglobina stanowi ponad 50% barwników hemowych, najmniej w mięśniach o przewodzie białych włókien mięśniowych – poniżej 10% ogólnej ilości barwników hemowych [11]. Przemiany, jakim ulega hemoglobina w czasie składowania oraz ogrzewania krwi i mięsa wpływają na ich barwę, jakość i przydatność przetwórczą.

Hemoglobina może występować w surowcach rzeźnych w formie zredukowanej w postaci purpurowoczerwonej dezoksyhemoglobiny i jasnoczerwonej oksyhemoglobiny oraz w formie utlenionej w postaci brunatnej methemoglobiny. Wzajemny stosunek wymienionych form barwnika zależy od dostępności tlenu (lub powietrza), aktywności redukującej wewnętrznego środowiska oraz obecności czynników utleniających [3, 5]. Bezpośrednio po wykrwawieniu zwierzęcia hemoglobina w pozyskanej krwi występuje w postaci oksyhemoglobiny. Dopiero gdy ciśnienie parcjalne tlenu zmniejszy się do wartości poniżej 3,5 kPa, ponad 50% oksyhemoglobiny ulega dysocjacji do dezoksyhemoglobiny [7]. Do czynników sprzyjających procesowi utleniania obu postaci zredukowanej hemoglobiny należą obecność soli, oddziaływanie promieniowania świetlnego i ultrafioletowego, a także wartość pH [15, 23]. W środowisku o pH mniejszym od 5,0 wszystkie formy hemoglobiny ulegają rozkładowi do składowych hemu i globiny [12, 22].

Krew wykorzystywana jako surowiec w produkcji krwistych przetworów mięsnych jest wstępnie ogrzewana. Pod wpływem podwyższonej temperatury hemoglobina ulega denaturacji cieplnej do szarobrazowego barwnika globinohemichromogenu. Według Pezackiego [21] krew powinna być wstępnie ogrzewana do temp. 80°C. W dostępnej literaturze nie spotkano informacji dotyczących temperatury denaturacji hemoglobiny i wpływu na nią różnych czynników technologicznych i środowiskowych. Kilka badań poświęcono natomiast stabilności cieplnej mioglobiny. Stwierdzono, że stabilność cieplna mioglobiny zależy od właściwości jakościowych surowca, charakteru ligandu w szóstej pozycji koordynacyjnej pierścienia porfirynowego hemu i stopnia utlenienia żelaza [9, 24]. Stopień denaturacji mioglobiny zwiększa się ze wzrostem temperatury ogrzewania [8]. Według Wrighta [27], znacząca ilość mioglobiny mięsa wołowego ulega denaturacji w temp. niższej niż 60°C. Zdaniem Lawrie'ego [13], mioglobina ulega całkowitej denaturacji w temp. wyższej niż 80°C. Według Lytrasa i wsp. [14], po ogrzaniu mięsa wołowego do temp. 70°C pozostaje tylko 1% rozpuszczalnej niezdenaturowanej mioglobiny. Najbardziej termostabilną postacią mioglobiny jest metmioglobina [17]. W wyższych zakresach pH stopień denaturacji cieplnej mioglobiny jest mniejszy [26]. Dodatek soli powoduje obniżenie temperatury denaturacji barwnika [25, 14].

Celem badań było określenie wpływu pH oraz dodatku chlorku sodu na denaturację cieplną oksy- i methemoglobiny krwi bydlęcej.

Materiał i metody badań

Materiałem do otrzymywania wodnych roztworów oksyhemoglobiny i methemoglobiny była świeża krew pobierana w czasie wykrwawiania krów rzeźnych w zakładzie mięsnym Krakmeat w Krakowie. Krew pobierano do polietylenowych pojemników zawierających niewielką ilość heparyny. Krew wirowano w wirówce K-24 firmy Janetkzy (Niemcy) w temp. 4°C przy 5 000 g przez 10 min. Osad czerwonych krwinek przemywano 5-krotnie 0,9% roztworem NaCl i hemolizowano przy użyciu wody redestylowanej, dodając do 1 objętości krwinek 5 objętości wody. Hemolizat sączono pod zmniejszonym ciśnieniem przez warstwę Cellite 330 o grubości 2 cm. Oznaczano pH hemolizatu oraz, po odpowiednim rozcieńczeniu wodą, dokonywano pomiaru widm absorpcji. Wartość pH oczyszczonych hemolizatów wynosiła 6,80-6,82. Maksima absorpcji w zakresie widma widzialnego występowały przy długościach fali 540 nm i 578 nm. Na podstawie przebiegu krzywych absorpcji przyjęto zgodnie z McLoughlin [16], że otrzymane hemolizaty są roztworami wodnymi oksyhemoglobiny.

Oksyhemoglobinę w wodnym roztworze, otrzymaną w powyższy sposób, utleniało do methemoglobiny zgodnie z metodą opisaną przez Millara i wsp. [18]. W tym celu w 50 cm³ nierozcieńczonego hemolizatu rozpuszczano 520 mg sześciocyjanożelazianu(II) potasu – K₄[Fe(CN)₆]. Otrzymany roztwór sączono w warunkach podciśnienia przez warstwę żelu Sephadex G-25 o średnicy 3 cm i grubości 10 cm. Po odpowiednim rozcieńczeniu filtratu wodą dokonywano pomiaru widma absorpcji. Maksima absorpcji filtratów w zakresie widma widzialnego występowały przy długościach fali 500 nm i 632 nm. Na podstawie przebiegu krzywych absorpcji przyjęto zgodnie z MacLean [15], że otrzymane filtry są wodnymi roztworami methemoglobiny.

W celu określenia temperatury denaturacji cieplnej barwników oczyszczone hemolizaty (oksyhemoglobina) i filtry (methemoglobina) rozcieńczano wodą redestylowaną odpowiednio: roztwory oksyhemoglobiny do otrzymania wartości współczynnika absorpcji przy długości fali 540 nm w zakresie $E_{1\text{ cm}} = 0,4-0,5$, roztwory methemoglobiny do otrzymania wartości współczynnika absorpcji przy długości fali 500 nm w zakresie $E_{1\text{ cm}} = 0,6-0,7$.

Analiza wpływu pH na denaturację cieplną barwników obejmowała zakres wartości 5,0–7,0. Wybrane wartości pH są charakterystyczne dla mięsa wołowego o właściwych cechach jakościowych oraz krwi w okresie po wykrwawieniu zwierzęcia. Żądane pH ustalano, dodając do rozcieńczonych roztworów barwników: 0,05 M kwas cytrynowy (pH < 6,0) lub 0,5 M NaH₂PO₄ (pH > 6,0). Wartości pH roztworów różnicowano co 0,2 jednostki.

W celu określenia wpływu NaCl na denaturację cieplną barwników próbki przygotowywano w następujący sposób: do rozcieńczonych roztworów barwników o pH = 5,6 oraz 6,8 dodawano NaCl (*in substancja*) do uzyskania stężenia soli w

roztworach w zakresie 0–6%, przy czym stężenie soli w kolejnych roztworach różniło się co 1%.

Temperaturę denaturacji określano na podstawie analizy widm absorpcji w czasie podgrzewania roztworów. W tym celu rozcieńczony roztwór barwnika o znanym pH, i/lub stężeniu soli, wlewano do kuwety o grubości 1 cm. Kuwetę umieszczano w komorze spektrofotometru UV-VIS Scanning Spectrophotometer, typu 210, wyposażonego w przystawkę TCC-260 (firmy Shimadzu) z ogrzewaniem i kontrolą temperatury roztworu. Zapisu widm absorpcji dokonywano, podnosząc temp. roztworu w kuwecie co 2°C w zakresie 20–60°C, a następnie co 1°C do temp. 70°C. Temperaturę, w której obserwowano zanik pików absorpcji charakterystycznych dla danej formy barwnika, przyjmowano za temperaturę jego denaturacji.

Badania przeprowadzono na wodnych roztworach obu barwników hemowych krwi w trzech niezależnych powtórzeniach.

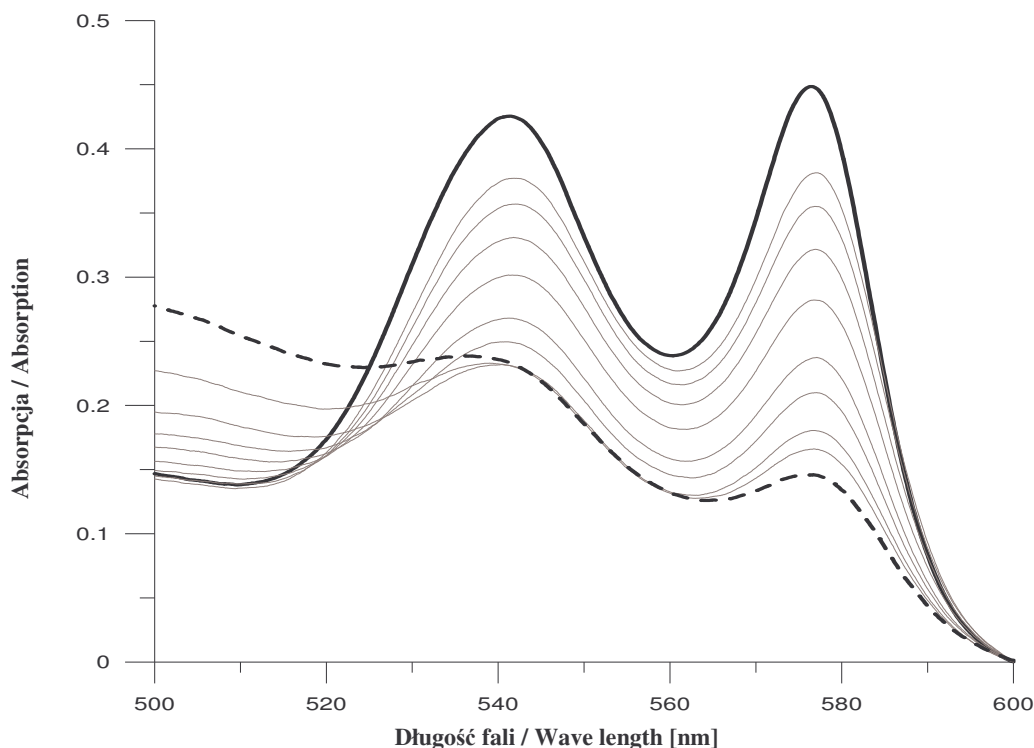
Do interpretacji wyników zastosowano analizę wariancji, a obliczenia wykonano przy użyciu programu Statistica 5.1.

Wyniki i dyskusja

Przykładowy zapis widm absorpcji roztworu oksyhemoglobiny o pH = 5,6 w temp. 20°C, powyżej 50°C i w temp. denaturacji przedstawiono na rys. 1.

Zanik pików absorpcji w zakresie widma widzialnego obu analizowanych form hemoglobiny był rezultatem ich precypitacji w roztworze po ogrzaniu do określonej temperatury. Według Lawrie'go [13], brak jest jednoznacznej opinii czy można traktować wytrącanie barwników hemowych pod wpływem temperatury jako wskaźnik ich denaturacji cieplnej. Trout [25] uważa, że temperatura w jakiej precypitują barwniki hemowe w mięsie jest temperaturą ich denaturacji cieplnej. Kierując się opinią Trouta [25], precepitację analizowanych form hemoglobiny w roztworze wodnym, po jego podgrzaniu do określonej temperatury, przyjęto w niniejszej pracy jako wskaźnik denaturacji badanych barwników.

Na rys. 2. przedstawiono wyniki pomiaru temperatury denaturacji oksy- i methemoglobiny krwi w zależności od wartości pH wodnego roztworu barwników. Temperatura w jakiej ulegały denaturacji oksyhemoglobina i methemoglobina była zależna od wartości pH. W przypadku oksyhemoglobiny zależność ta była większa szczególnie w niższych wartościach pH. W roztworze o pH 5,0 oksyhemoglobina denaturowała w temp. 57,3°C, w roztworze o pH 5,2 – w 60,3°C, w roztworach o pH w zakresie 5,4–6,6 – w temp. 64–66°C, natomiast w pH = 6,8 oraz w pH = 7,0 – odpowiednio w temp. 67°C i 68°C. Natomiast methemoglobina denaturowała w roztworze o pH = 5,0 w temp. 61,6°C, a w roztworach o pH 5,2–7,0 w zakresie temp. 64–66°C.

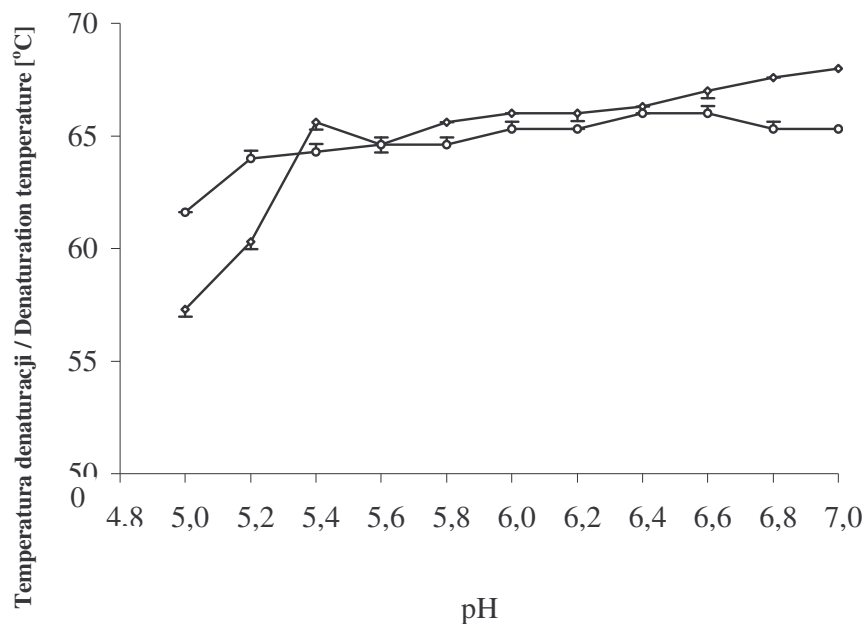


Rys. 1. Przykładowy zapis widm absorpcji roztworu oksyhemoglobiny o pH = 5,6 w temp. 20°C (—), powyżej 50°C (—) i w temp. denaturacji (— —).

Fig. 1. An example of absorbance spectra of a solution of oxyhaemoglobin showing a pH value = 5.6 at $t = 20^{\circ}\text{C}$ (—), $t > 50^{\circ}\text{C}$ (—), and at a denaturation temperature (— —).

Stwierdzona niższa temperatura denaturacji analizowanych barwników hemowych krwi, szczególnie oksyhemoglobiny, w bardziej kwaśnym środowisku jest zgodna z wynikami, jakie uzyskano w przypadku mioglobiny, barwnika hemowego mięśni [4, 6, 10, 20, 26]. Większa odporność na temperaturę ogrzewania methemoglobiny, szczególnie w roztworach o niższych wartościach pH, potwierdza opinię, że utlenione formy barwników hemowych są bardziej odporne na ogrzewanie [17].

Na rys. 3. i 4. przedstawiono wyniki obrazujące wpływ stężenia soli kuchennej (NaCl) na temperaturę denaturacji oksyhemoglobiny i methemoglobiny odpowiednio w roztworach o pH = 5,6 i pH = 6,8. Wyniki analizy statystycznej ocenianych zmiennych (forma barwnika, pH roztworu, dodatek soli) na temperaturę denaturacji analizowanych barwników krwi przedstawiono w tab. 1.



Rys. 2. Wpływ pH na temperaturę denaturacji oksyhemoglobiny i methemoglobiny w roztworach wodnych. Zaznaczono wartości średnie i błędy standardowe średniej.

Fig. 2. The effect of pH on the denaturation temperature of oxyhaemoglobin and methaemoglobin in water solutions. Mean values and standard errors of the mean are indicated.

—◇— oksyhemoglobina —○— methemoglobina
 —◇— oxyhaemoglobin —○— methaemoglobin

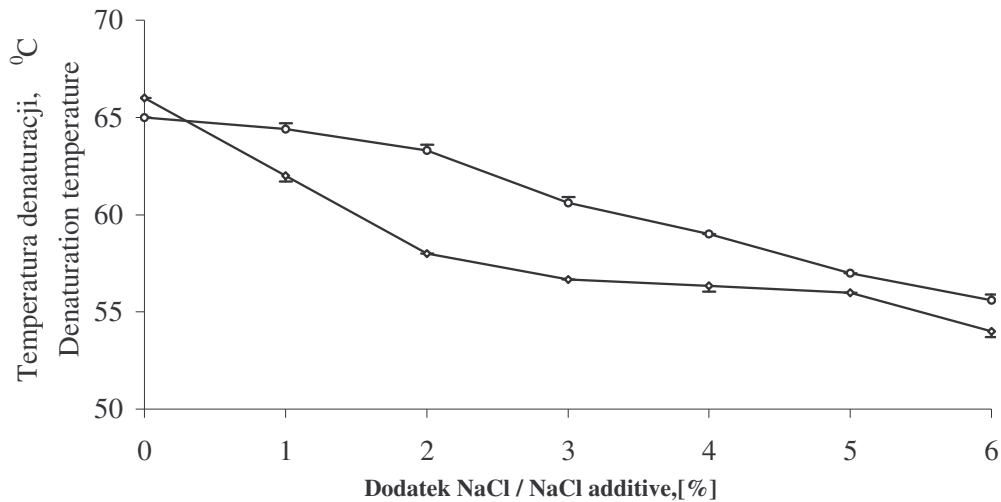
Tabela 1

Średni kwadrat odchyłeń z analizy wariancji temperatury denaturacji barwników hemowych krwi w zależności od formy barwnika, wartości pH i dodatku soli.

Mean square analysis of variation of denaturation temperature of blood haem pigments depending on: pigment form, pH value and salt addition.

Rodzaj zmienności Kind of variation	Stopnie swobody Degrees of freedom	Średni kwadrat odchyłeń Mean square	F
Forma barwnika - A Pigment form	1	19,05	106,67**
Wartość pH - B pH value	1	466,71	2613,60**
Dodatek soli - C Salt additive	6	76,83	430,72**
Interakcja / Interaction:			
A x B	1	29,76	166,67**
A x C	6	5,27	29,51**
B x C	6	18,55	103,87**
A x B x C	6	1,82	10,18**
Błąd / Error	56	28,05	0,18

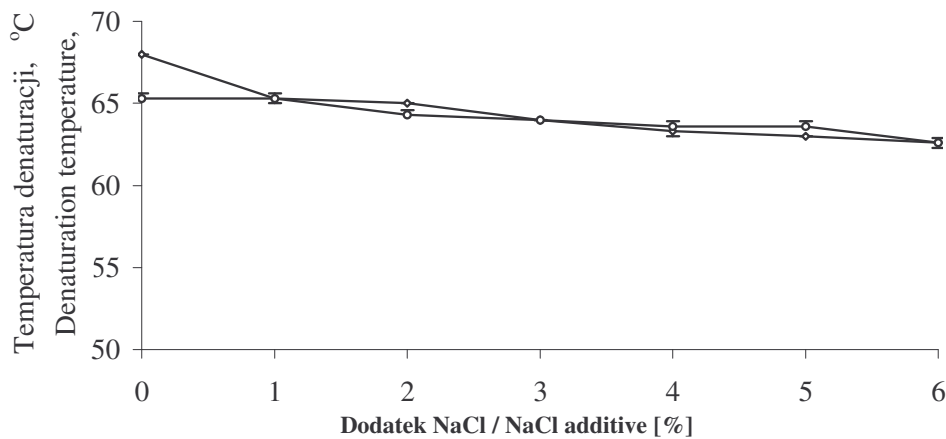
**Wartości F istotne przy $P < 0,01$.



Rys. 3. Wpływ stężenia soli na temperaturę denaturacji oksyhemoglobiny i methemoglobiny w roztworach o pH 5,6. Zaznaczono wartości średnie i błędy standardowe średniej.

Fig. 3. The effect of salt concentration on the denaturation temperature of oxyhaemoglobin and methaemoglobin in the solutions of pH = 5.6. Mean values and standard errors of the mean are indicated.

—◇— oksyhemoglobina —○— methemoglobina
oxyhaemoglobin methaemoglobin



Rys. 4. Wpływ stężenia soli na temperaturę denaturacji oksyhemoglobiny i methemoglobiny w roztworach o pH 6,8. Zaznaczono wartości średnie i błędy standardowe średniej.

Fig. 4. The effect of NaCl added on the denaturation temperature of oxyhaemoglobin and methaemoglobin in the solutions at pH = 6.8. Mean values and standard errors of the mean are indicated.

—◇— oksyhemoglobina —○— methemoglobina
oxyhaemoglobin methaemoglobin

Dodatek soli do roztworów obu form hemoglobiny powodował obniżenie temperatury ich denaturacji. Spadek temperatury denaturacji obu barwników był

znacznie większy w roztworach o pH = 5,6 niż w roztworach o pH = 6,8. Temperatura denaturacji obu form hemoglobiny w roztworze o 6% stężeniu NaCl była niższa o około 10°C w porównaniu z temperaturą denaturacji obu barwników w roztworach bez dodatku soli. Inni autorzy stwierdzili, że sól obniża temperaturę denaturacji mioglobiny [1, 2, 10, 14, 20, 25]. Według Murray i wsp. [19], przyczyną obniżenia temperatury denaturacji barwników hemowych w obecności soli jest oddziaływanie jonów chlorkowych na wodę hydratacyjną białek. Jony chlorkowe charakteryzując się dużym powinowactwem do wody, usuwają część wody hydratacyjnej z powierzchni białek, które zlepiając się w większe agregaty, ulegają wysoleniu.

Należy podkreślić, że znaczny spadek temperatury denaturacji barwników hemowych w obecności soli, w roztworach o pH charakterystycznych dla mięsa o prawidłowych właściwościach jakościowych (pH = 5,6), może być ważnym wskaźnikiem dla technologów, że zmiana barwy mięsa solonego poddanego ogrzewaniu nie może być podstawowym kryterium oceny stopnia ugotowania niepeklowanego solonego produktu mięsnego.

Wnioski

1. Zmniejszenie pH wodnych roztworów oksyhemoglobiny i methemoglobiny pochodzących z krwi bydła powoduje obniżenie temperatury ich denaturacji.
2. W roztworach o pH w zakresie 5,4–6,8 barwniki hemowe krwi ulegają denaturacji cieplnej w temperaturze 64–66°C.
3. Dodatek chlorku sodu do wodnych roztworów barwników hemowych krwi obniża temperaturę ich denaturacji cieplnej. Obniżenie tej temperatury w obecności soli jest istotnie większe w pH = 5,6 niż w pH = 6,8.

Praca została zrealizowana w ramach grantu promotorskiego 6 PO6P 074 21

Literatura

- [1] Andersen H.J., Bertelsen G., Skibsted L.H.: Salt effect on acid catalysed autooxidation of oxymyoglobin. *Acta Chem. Scand.*, 1988, **42**, 226-236.
- [2] Barbut S., Findlay C. J.: Influence of sodium, potassium and magnesium chloride on thermal properties of beef muscle. *J. Food Sci.*, 1991, **56**, 180-182.
- [3] Brewer M.S., Zhu L.G., Bidner B., Meisinger D.J., McKeith F.K.: Measuring pork color: effects of bloom time, muscle, pH and relationship to instrumental parameters. *Meat Sci.*, 2001, **57**, 169-176.
- [4] Chu Y.H., Huffman D.L., Egbert W.R., Trout G.R.: Color and color stability of frozen restructured beef steaks. Effect of processing under gas atmospheres with differing oxygen concentration. *J. Food Sci.*, 1988, **53**, 705-710.
- [5] Cornforth D.: Color: its basis and importance. In: Pearson A.M., Dutson T.R. - Quality attributes and their measurements in meat, poultry and fish products. *Adv. Meat Research*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK 1994, pp. 35-78.
- [6] Cornforth D.: Cooked meat color. *Meat Foc. Intern.*, 1996, **5**, 305-306.
- [7] Dąbrowski Z.: Fizjologia krwi. Wybrane zagadnienia. *Wyd. Nauk. PWN*. Warszawa 1998.

- [8] Gašperlin L., Žlender B., Abram V.: Colour of beef heated to different temperatures as related to meat ageing. *Meat Sci.*, 2001, **59**, 23-30.
- [9] Geileskey A., King R.D., Corte D., Pinto P., Ledward D.A.: The kinetics of cooked meat haemoprotein formation in meat and model system. *Meat Sci.*, 1998, **48**, 189-199.
- [10] Gimeno O., Astiasarán I., Bello J.: Calcium ascorbate as a potential partial substitute for NaCl in dry fermented sausages: effect on colour, texture and hygienic quality at different concentrations. *Meat Sci.*, 2001, **57**, 23-29.
- [11] Hutchings J.B.: *Food colour and appearance*. Chapman & Hall. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK 1994.
- [12] Kolb H., Heinz G., Wiegand W. H.: Fleischfarbe. Möglichkeiten der Farbbeeinflussung durch Pökellung sicht. *Ueber. Fleischwirtschaft*, 1990, **70**, 956-960, 965-966, 1050.
- [13] Lawrie R.A.: *Meat Science*. 6th ed. Pergamon Press, Oxford, UK 1985.
- [14] Lytras G.N., Geileskey A., King R.D., Ledward D.A.: Effect of muscle type, salt and pH on cooked meat haemoprotein formation in lamb and beef. *Meat Sci.*, 1999, **52**, 189-194.
- [15] MacLean N.: Haemoglobin. *Bulletin Studies in Biology* no. 93. Arnold E. Publishers Ltd., London, UK 1978.
- [16] McLoughlin J.V.: Studies on pig muscle. II. The effect of rapid post-mortem fall on the extraction of sarcoplasmatic and myofibrillar proteins of post-rigor muscle. *Irisch J. Agr. Res.*, 1963, **2**, 115-124.
- [17] Mendenhall V.T.: Effect of pH and total pigment concentration on the internal color of cooked ground beef patties. *J. Food Sci.*, 1989, **54**, 1-2.
- [18] Millar S.J., Moss B. W., Stevenson M. H.: Some observations on the absorption spectra of various myoglobin derivatives found in meat. *Meat Sci.*, 1996, **42**, 277-288.
- [19] Murray R. K., Gartner D.K., Mayes P.A., Rodwel V.W.: *Biochemia Harpera*. PZWŁ, Warszawa 1995, *rodz.7*, s. 71-74.
- [20] Palka K., Kupiec B., Kołczak T.: Wpływ pH i poziomu barwników hemowych na stopień denaturacji i barwę mięsa podczas ogrzewania. *Zesz. Nauk. AR, Kraków; s. Technologia Żywności*, 1994, z. **6**, 193-200.
- [21] Pezacki W.: *Technologia mięsa*. WNT. Warszawa 1981.
- [22] Potthas K.: Fleischfarbe, Farbstabilität und Umrötung. *Fleischwirt.*, 1981, **32**, 193-200.
- [23] Stryer L.: *Biochemia*. PWN. Warszawa 1997.
- [24] Torley P.J., D'Arcy B.R., Trout G.R.: The effect of ionic strength, polyphosphates type, pH, cooking temperature and preblending on the functional properties of normal and pale, soft, exudative (PSE) pork. *Meat Sci.*, 2000, **55**, 451-462.
- [25] Trout G.R.: Variation in myoglobin denaturation and color of cooked beef, pork and turkey meat as influenced by pH, sodium chloride, sodium triphosphate, and cooking temperature. *J. Food Sci.*, 1989, **54**, 536 – 540.
- [26] Trout G.R.: The rate of metmyoglobin formation in beef, pork, and turkey meat as influenced by pH, sodium chloride, and sodium triphosphate. *Meat Sci.*, 1990, **28**, 203-210.
- [27] Wright D.J., Leach I.B., Wilding P.: Differential scanning calorimetric studies of muscle and its constituent proteins. *J. Sci. Food Agric.*, 1977, **28**, 557-564.

EFFECT OF pH AND SODIUM CHLORIDE ON THERMAL DENATURATION OF OXY- AND METHAEMOGLOBIN**S u m m a r y**

The objective of this investigation was to determine the effect of pH and sodium chloride added on the thermal denaturation of oxy- and methaemoglobin. An oxyhaemoglobin, obtained from cattle blood, was changed into a methaemoglobin under a process of oxidizing this pigment using a potassium ferricyanide. A denaturation temperature of the two forms of haem pigment was determined in water solutions showing a pH value ranging from 5.0 to 7.0, as well as in solutions of pH = 5.6 and pH = 6.8 with added sodium chloride amounts ranging from 0 to 6%. For the purpose of determining the denaturation temperature absorption spectra of heated pigment solutions were analyzed. When absorption peaks, defined as characteristic for a given pigment form, disappeared, it was an indicator of the pigment's thermal denaturation. A solution's pH value had a significant impact on the denaturation temperature of both the oxy- and methaemoglobin. The denaturation temperature of the two pigment forms rose along with the growing pH value of the solution. However, in the case of oxyhaemoglobin, its denaturation temperature depended more significantly on the solution's pH if compared with the methaemoglobin. As for solutions showing pH equaling from 5.4 to 5.8, the two pigments were denatured at a temperature of 64 to 66°C. When NaCl was added to the solution of pigments, their denaturation temperature decreased; the decrease in the denaturation temperature in the solutions of pH = 5.6 was higher than in solutions of pH = 6.8.

Key words: oxyhaemoglobin, methaemoglobin, thermal denaturation, pH, sodium chloride ☒

TADEUSZ KOŁCZAK, KRZYSZTOF SURÓWKA

ENZYMATYCZNA HYDROLIZA NIESTANDARDOWYCH OSŁONEK KOLAGENOWYCH I ODPADÓW POWSTAJĄCYCH PRZY PRODUKCJI OSŁONEK

Streszczenie

Badania dotyczyły zastosowania hydrolizy enzymatycznej do utylizacji niestandardowych sztucznych osłonek kolagenowych oraz odpadów powstających przy ich produkcji. Stwierdzono, że kolagen był niemal jedynym składnikiem białkowym analizowanego materiału doświadczalnego. Określono warunki proteolizy materiału przy zastosowaniu wybranych preparatów enzymatycznych. Pepsyna w minimalnym stopniu hydrolizowała analizowany materiał kolagenowy, podczas gdy trypsyna, papaina, neutraza z *Bacillus subtilis*, alkalaza z *Bacillus licheniformis* i esperaza z *Bacillus lentus* rozkładały go w 62–66% do składników białkowych o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i w 33–38% do związków azotowych niebiałkowych. Optymalne warunki temperatury i pH hydrolizy materiału były następujące: trypsyna – 60°C, pH – 8,0; papaina – 60°C, pH – 4,5; neutraza – 55°C, pH – 7,0; alkalaza – 65°C, pH – 8,0; esperaza – 65°C, pH – 8,0. Podczas hydrolizy enzymatycznej ponad 60% hydroksyproliny kolagenu materiału badawczego ulegało przemianie do związków niereagujących z odczynnikiem Ehrlicha.

Słowa kluczowe: niestandardowe osłonki kolagenowe, kolagenowe odpady produkcyjne, hydroliza enzymatyczna, pepsyna, trypsyna, papaina, proteazy bakteryjne.

Wprowadzenie

Zagospodarowanie niestandardowych osłonek oraz odpadów powstających w procesie wytwarzania sztucznych osłonek kolagenowych jest niełatwe. Ich dotychczasowa utylizacja polega na spopieleniu. Takie rozwiązanie trudno uznać za gospodarczo racjonalne, bowiem wyklucza użytkowe ich wykorzystanie. Z uwagi na dużą zawartość białka mogą być one wykorzystywane do wytwarzania m.in. hydrolizatów białkowych (z przeznaczeniem na dodatki do żywności) lub na cele paszowe.

Natywny oraz termicznie zdenaturowany kolagen jest hydrolizowany przez enzymy trawienne zwierząt i człowieka, tj. pepsynę i trypsynę [2, 15], enzymy

roślinne: papainę i bromelinę [2, 4, 5], enzymy bakteryjne – kolagenazę z *Clostridium histolyticum* [6, 10, 23], proteinazę seryny z *Aspergillus sydovi* [11] oraz proteazy kilku gatunków *Bacillus* [1, 13, 16]. Enzymy trawienne człowieka nie hydrolizują helisowych regionów kolagenu [14, 15, 18], podczas gdy kolagenazy bakteryjne je hydrolizują. Enzymy roślinne silniej oddziałują na kolagen termicznie zdenaturowany niż na natywny [2]. W hydrolizatach kolagenu otrzymanych w procesie hydrolizy przez kolagenazy bakteryjne stwierdzono znaczne ilości proliny i lizyny [7], a optima ich aktywności znajdują się w przedziale temp. 55÷63°C [3]. Zabiegi technologiczne stosowane w produkcji osłonek w istotnym stopniu wpływają na strukturę i właściwości kolagenu, mogą również oddziaływać na jego podatność na proteolizę enzymatyczną.

Fik i Surówka wykazali, że enzymy proteolityczne mogą być stosowane do hydrolizy natywnego kolagenu zawartego w głowach kurcząt broilerów. Określono warunki hydrolizy i w jej wyniku otrzymano wysoko wydajne hydrolizaty przy użyciu pepsyny [20], trypsyny [22], papainy [8, 21], neutrazy – proteazy z *Bacillus subtilis* [19], alkalazy – proteazy z *Bacillus licheniformis* oraz esperazy – proteazy z *Bacillus lentus* [9, 22].

Celem badań było określenie aktywności proteolitycznej ww. enzymów w odniesieniu do substratu jakim są niestandardowe sztuczne osłonki kolagenowe i odpady powstające przy ich produkcji oraz ocena możliwości zastosowania hydrolizy enzymatycznej do racjonalnego zagospodarowania tego typu materiału odpadowego.

Materiał i metody badań

Materiałem doświadczalnym były niestandardowe sztuczne osłonki kolagenowe oraz odpady produkcyjne z wytwarzania osłonek kolagenowych z Zakładu Osłonek Białkowych w Białce k. Makowa Podhalańskiego. Osłonki cięto na kawałki o wymiarach 1 x 1 cm i hydrolizowano przy użyciu następujących preparatów enzymów proteolitycznych:

- „Pepsyna”, BTL sp. z o.o. (Polska), nr E-0165, preparat zawierający pepsynę o aktywności 1:100 PH.P.IV;
- „Trypsyna”, Wytwórnia Surowic i Szczepionek w Warszawie, seria 31196, preparat zawierający trypsynę o aktywności 250 J/g;
- „Papaina”, Merck (Niemcy), preparat zawierający papainę o aktywności 30 000 USP-U/mg;
- „Neutraza” z *Bacillus subtilis*, Novo Nordisk A/S (Dania), nr PWN 00259, preparat zawierający neutrazę o aktywności 0,5 AU/g;
- „Alkalaza” z *Bacillus licheniformis*, Novo Nordisk A/S (Dania), nr PMN 05094, preparat zawierający alkalazę o aktywności 2,4 AU/g;
- „Esperaza” z *Bacillus lentus*, Novo Nordisk A/S (Dania), nr PEN 01007, preparat zawierający esperazę o aktywność 7,5 KNPU/g.

Rozdrobnione osłonki, o masie ok. 7 g, umieszczano w kolbie stożkowej o pojemności 300 cm³, dodawano 210 cm³ wody i pozostawiano w temp. 20 – 22°C na 2 h. Następnie ustalano pH mieszaniny, używając roztworów: 10% NaOH, lub 6 N HCl, po czym dodawano 0,1 g preparatu enzymatycznego i inkubowano w łaźni wodnej (okresowo mieszając) w temperaturze i pH przez czas ustalony dla każdego z preparatów enzymatycznych. Hydrolizaty wirowano przy 3500 g przez 10 min. W supernatantach oznaczano zawartość azotu ogólnego i niebiałkowego oraz poziom hydroksyproliny, poddawano je także frakcjonowaniu metodą ultrafiltracji.

Procesy ultrafiltracji i diafiltracji prowadzono pod ciśnieniem około 140 kPa przy użyciu zestawu typu CH2A firmy Amicon wyposażonego w membranę kapilarną Hollow Fiber HP30 o przepuszczalności molekularnej 30·10³ Da. Hydrolizat w ilości 1000 cm³ filtrowano 3-krotnie do objętości 500 cm³, koncentrat każdorazowo uzupełniano wodą destylowaną do objętości 1000 cm³.

W rozdrobnionych osłonkach kolagenowych oznaczano zawartość suchej masy, popiołu, białka i kolagenu.

W końcowym koncentracie (po filtracji) oznaczano zawartość azotu ogólnego i niebiałkowego, a z różnicy obliczano zawartość azotu białkowego.

Zawartość suchej masy oznaczano po wysuszeniu materiału do stałej masy w temp. 105°C, popiół po mineralizacji próbki o masie 2 g w temp. 550°C. Azot ogólny oznaczano metodą Kjeldahla przy użyciu zestawu 323 Firmy Büchi (Szwajcaria). Azot niebiałkowy określano po wytrąceniu białka w 15 cm³ hydrolizatu przy użyciu 5 cm³ 20% kwasu trichlorooctowego, odwirowaniu osadu białka i oznaczeniu ilości azotu w supernatancie. Zawartość kolagenu obliczano z ilości hydroksyproliny w mineralizacie osłonki sporządzonym przy użyciu 6 N HCl, stosując współczynnik 7,25. Poziom hydroksyproliny w hydrolizacie określano po wysuszeniu 50 cm³ hydrolizatu do stałej masy w temp. 120°C i mineralizacji 50 mg wysuszonego hydrolizatu w 6 N HCl. Ilość hydroksyproliny w mineralizatach oznaczano spektrofotometryczną metodą opisaną przez Palkę [17].

Wyniki i ich omówienie

Skład chemiczny badanych osłonek kolagenowych był następujący: sucha masa – 90,17%, białko ogółem – 84,50%, kolagen – 84,28%, popiół – 1,92%. Kolagen był niemal jedynym składnikiem białkowym osłonki.

Pepsyna hydrolizuje włókna natywnego kolagenu w regionie telopeptydów tworzących wiązania międzycząsteczkowe [2]. W badaniach własnych po 4 h hydrolizy osłonki przy użyciu pepsyny, w medium inkubacyjnym o pH 1,5 i w temp. 55°C, stwierdzono jedynie niewielką ilość białka. Hydroliza osłonek pod wpływem pepsyny w innych warunkach inkubacji była jeszcze mniejsza. Jak wykazali Surówka i Fik [22], pepsyna jest enzymem wydajnie hydrolizującym białka głów kurzych. Znikomy zakres proteolizy osłonki kolagenowej przy udziale pepsyny wskazuje, że

enzym ten nie hydrolizuje wiązań sieciujących, powstających w procesach garbowania, plastyfikacji i klimatyzacji masy kolagenowej.

Pozostałe zastosowane enzymy proteolityczne hydrolizowały prawie całkowicie materiał doświadczalny. Optymalne warunki inkubacji przedstawiono w tab. 1. Warunki te, w odniesieniu do poszczególnych enzymów, były zbliżone do określonych wcześniej przy hydrolizie głów kurcząt [9, 19, 21, 22].

Tabela 1

Warunki hydrolizy enzymatycznej osłonek kolagenowych.
Conditions for the enzymatic hydrolysis of the collagen casings.

Enzym Enzyme	pH	Temperatura Temperature [°C]	Czas hydrolizy Time of hydrolysis [min]
Trypsyna / Trypsin	8,0	60	60
Papaina / Papain	4,5	60	135
Neutraza / Neutrase	7,0	55	60
Alkaloza / Alcalase	8,0	65	90
Esperaza / Esperase	8,0	65	60

Zawartość azotu ogólnego w supernatantach hydrolizatów, po podanym czasie inkubacji, stanowiła od 82% (esperaza) do ponad 90% (papaina) zawartości azotu w osłonce przed hydrolizą (tab. 2). Natomiast ilość hydroksyproliny w hydrolizatach zawierała się w przedziale od 34% (neutraza, esperaza) do 40% (papaina) jej zawartości w osłonce przed hydrolizą. Powyższe wyniki wskazują, że podczas hydrolizy enzymatycznej znaczna część hydroksyproliny kolagenu osłonki uległa przemianie do związków niereagujących z aldehydem *p*-dimetyloaminobenzoesowym, tj. z odczynnikiem Ehrlicha.

Skład związków azotowych w hydrolizatach osłonki wskazuje, że w ustalonych warunkach inkubacji i po podanym czasie hydrolizy enzymatycznej, azot białkowy stanowił od ponad 62% (trypsyna, alkalaza) do 67% (papaina) azotu ogólnego hydrolizatu osłonki (tab. 3). Pozostałe składniki azotowe hydrolizatów to związki azotowe rozpuszczalne w roztworze trichlorooctowym, traktowane jako substancje niebiałkowe. Poziom składników białkowych o masie cząsteczkowej $>30 \cdot 10^3$ Da w hydrolizatach uzyskanych przy użyciu trypsyny, papainy, neutrazy i alkalazy był podobny i stanowił około 65% ogólnego azotu białkowego hydrolizatu. Zawartość składników białkowych o mniejszej masie cząsteczkowej była istotnie większa tylko w hydrolizatach otrzymanych przy użyciu esperazy.

Tabela 2

Zawartość azotu oraz hydroksyproliny w hydrolizatach enzymatycznych osłonki kolagenowej.
Content of total nitrogen and hydroxyproline in enzymatic hydrolysates of the collagen casing.

Zawartość badanego składnika w hydrolizacie Content of the component studied in the hydrolysate	Enzym zastosowany do hydrolizy Enzyme used to hydrolysis					
	Pepsyna Pepsin	Trypsyna Trypsin	Papaina Papain	Neutraza Neutrase	Alkalaza Alcalase	Esperaza Esperase
	Azot [% azotu osłonki] Nitrogen [% of casing nitrogen]	5,55 ± 0,46	87,58 ± 0,39	90,30 ± 0,76	83,96 ± 0,74	87,78 ± 0,43
Hydroksyprolina [% hydroksyproliny osłonki] Hydroxyproline [% of casing hydroxyproline]	0,12 ± 0,02	37,56 ± 1,74	40,54 ± 2,07	34,20 ± 0,81	35,60 ± 1,04	34,58 ± 0,54

W tab. 2. zamieszczono wartości średnie ± odchylenia standardowe.

In Tab. 2. there are given average values ± standard deviations.

T a b e l a 3

Udział składników azotowych [% azotu ogólnego] w hydrolizatach enzymatycznych osłonki kolagenowej.

Content of nitrogen components [% of total nitrogen] in enzymatic hydrolysates of the collagen casing.

Wyszczególnienie Specification	Enzym zastosowany do hydrolizy Enzyme used in hydrolysis				
	Trypsyna Trypsin	Papaina Papain	Neutraza Neutrase	Alkalaza Alcalase	Esperaza Esperase
Ogólny azot białkowy Total protein nitrogen	62,25 ± 0,14	66,82 ± 0,91	66,00 ± 0,50	62,57 ± 1,03	65,45 ± 1,29
Azot białek o masie cząst. > 30·10 ³ Da Nitrogen of proteins of a molecular weight > 30·10 ³ Da	39,22 ± 5,06	43,62 ± 5,10	44,22 ± 3,53	41,00 ± 5,26	28,86 ± 8,16
Azot niebiałkowy Non-protein nitrogen	37,75 ± 0,14	33,18 ± 0,91	34,12 ± 0,53	37,43 ± 0,88	34,55 ± 1,29

Objaśnienia jak w tab. 2. / Explanatory notes as in Tab. 2.

Ustalenie składu związków azotowych hydrolizatów badanego materiału, uzyskanych przy użyciu testowanych enzymów proteolitycznych, będzie przedmiotem dalszych badań. Enzymatyczna proteoliza odpadów z produkcji sztucznych osłonek

kolagenowych może być jedną z metod ich utylizacji, a hydrolizaty mogą być wykorzystane jako dodatki kształtujące smakowitość przetworów mięsnych, tak jak to ma miejsce w przypadku hydrolizatów natywnego kolagenu [12]. Hydrolizaty mogą być także zastosowane jako składniki mieszanek paszowych.

Wnioski

1. Pepsyna nie hydrolizuje kolagenu sztucznej osłonki kolagenowej.
2. Trypsyna, papaina oraz proteazy bakteryjne, takie jak: neutraza, alkalaza i esperaza hydrolizują prawie całkowicie osłonkę kolagenową do składników białkowych o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i do substancji azotowych niebiałkowych.
3. W procesie hydrolizy enzymatycznej hydroksyprolina kolagenu osłonki ulega częściowemu rozkładowi do związków niereagujących z odczynnikiem Ehrlicha.
4. Enzymatyczna proteoliza pozostałości z produkcji osłonek kolagenowych może stanowić jedną z metod ich utylizacji.

Literatura

- [1] Asdornnithe S., Akiyama K., Sasaki T., Takata R.: Isolation and characterization of a collagenolytic enzyme from *Bacillus licheniformis* N22. *J. Fern. Bioengin.*, 1995, **78**, 283-287.
- [2] Bailey A.J., Light N.D.: *Connective Tissue in Meat and Meat Products*. Elsevier Science Publishers Ltd., London 1989.
- [3] Beltran J.A., Bonnet M., Quali A.: Collagenase effect on thermal denaturation of intramuscular collagen. *J. Food Sci.*, 1991, **56**, 1497-1499.
- [4] Brooks B.A., Klasing K.C., Regenstien J.M.: Effects of antemortem injected crude papain in chicken muscle. *J. Food Sci.*, 1985, **50**, 1370-1374.
- [5] Burica O., Vitez L.: Effect of bromeline on the protein complex of chicken meat. *Technologija Mesa*, 1987, **22**, 26-20.
- [6] Cronlund A.L., Woychick J.H.: Solubilization of collagen in restructured beef with collagenases and α -amylase. *J. Food Sci.*, 1987, **52**, 857-860.
- [7] Eggersgluss B.: Gelatine hydrolysate and its health aspects. *Europ. Food & Drink Rev.*, 1999, pp. 45-49.
- [8] Fik M., Surówka K.: Preparation and properties of protein concentrate from broiler chicken heads. *J. Sci. Food Agric.*, 1986, **37**, 445-454.
- [9] Fik M., Surówka K.: Enzymatic hydrolysis of proteins from chicken head using alcalase and esperase. *Acta Alimentaria*, 1997, **26**, 35-45.
- [10] Foegeding E.A., Larick D.K.: Tenderization of beef with bacterial collagenase. *Meat Sci.*, 1986, **18**, 201, 214.
- [11] Hiyama M., Shinozuka M., Iizuka M., Minamiura N.: Degradation of gelatine and collage by series proteinase of *Aspergillus sydovi*. *J. Fernen. Bioengin.*, 1996, **81**, 464-465.
- [12] Hofmann K., Marggrander K.: Reduzierung des Kochsalzgehaltes in Fleischerzeugnissen durch Verwendung von Kollagenhydrolysaten. *Fleischwirt.*, 1989, **69**, 23-28.
- [13] Kawahara H., Kusumoto M., Obata H.: Isolation and characterization of a new type of collagenase producing bacterium, *Bacillus alveis* DC-1. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1993, **57**, 1372-1373.
- [14] Keil B.: Some newly characterized collagenases from procaryotes and lower eucaryotes. *Mol. Cell. Biochem.*, 1979, **35**, 563-568.

- [15] Mizuta S., Yoshinaka R., Sato M., Sakaguchi M.: Effect of pepsin digestion on two distinct types of collagen in the muscle and skin of squid *Todarodes pacificus*. Fish.Sci., 1996, **62**, 965-969.
- [16] Nakayama T., Tsuruoka N., Akai M., Nishino T.: Thermostable collagenolytic activity of a novel thermophilic isolate *Bacillus sp.* strain NTAP-1. J. Biosci. Bioengin., 2000, **89**, 612-614.
- [17] Palka K.: Changes in intramuscular connective tissue and collagen solubility of bovine *m. semitendinosus* during retorting. Meat Sci., 1999, **53**, 189-194.
- [18] Seifter S., Harper E.: Collagenolytic enzymes. In: Boyer P.D. (Ed.). The Enzymes, Vol.3, 3rd ed., Academic Press, New York, 1971, p. 650.
- [19] Surówka K., Fik M.: Studies on the recovery of proteinaceous substances from chicken heads. I. An application of neutrase to the production of protein hydrolysate. Int. J. Food Sci. Technol., 1992, **27**, 9-20.
- [20] Surówka K., Fik M.: Studies on the recovery of proteinaceous substances from chicken heads. II. Application of pepsin to the production of protein hydrolysate. J. Sci., Food Agric., 1994, **65**, 289-296.
- [21] Surówka K., Fik M.: Recovery of proteinaceous substances from chicken heads by proteolysis with soluble papain. Pol. J. Food Nutr. Sci., 1995, **4/45**, 41-54.
- [22] Surówka K., Fik M.: Recovery of proteinaceous substances from chicken heads by proteolysis with trypsin. Nahrung, 1996, **40**, 132-137.
- [23] Tunick M.H.: Changes in the denaturation characteristics of collagen induced by bacterial collagenase. J. Food Sci., 1988, **53**, 661-662.

ENZYMATIC HYDROLYSIS OF NON-STANDARD COLLAGEN CASINGS AND PROCESS WASTES PRODUCED DURING THE PRODUCTION OF CASINGS

Summary

The investigations presented referred to the enzymatic hydrolysis applied to utilize non-standard artificial collagen casings and process wastes produced while producing the casings. It was stated that the collagen was practically the only protein component of the materials under analysis. There were determined conditions necessary for the proteolysis to occur; for this purpose, several selected enzyme preparations were used. Pepsin hydrolysed collagen casings to a marginal degree. Trypsin, papain, neutrase of *Bacillus subtilis*, alcalase of *Bacillus licheniformis*, and esperase of *Bacillus lentus* decomposed the collagen material by 62% - 66% to proteinaceous constituents of differing molecular weights, and by 34% - 38% to non-protein nitrogen components. Optimal conditions of temperature and pH for the hydrolysis of the material investigated were as follows: trypsin – 60°C, pH – 8.0; papain – 60°C, pH – 4.5; neutrase – 55°C, pH – 7.0; alcalase – 65°C, pH – 8.0; esperase – 65°C, pH – 8.0. During the enzymatic hydrolysis, more than 60% of hydroxyproline contained in the material studied were converted into compounds, which do not react with the Ehrlich's reagent.

Key words: non-standard collagen casings, collagen wastes, enzymatic hydrolysis, pepsin, trypsin, papain, bacterial proteases ☒

ROMAN NIEDZIÓŁKA, KRYSZYNA PIENIAK-LENDZION,
WIESŁAW SZELIGA

CHARAKTERYSTYKA WARTOŚCI RZEŹNEJ JAGNIĄT POLSKIEJ OWCY NIZINNEJ

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było określenie współzależności pomiędzy wybranymi cechami półtuszy a wartością rzeźną jagniąt.

Materiał badawczy stanowiły jagnięta tryczki polskiej owcy nizinnej, hodowane na Podlasiu. Badania przeprowadzono w latach 2000–2002. Masę ciała zwierząt kontrolowano od urodzenia do 180. dnia życia, kiedy poddawano je ubojowi. W momencie uboju jagnięta osiągnęły średnią masę ciała wynoszącą 38,82 kg. Zestawiono procentowy udział części ubojowych, wydajność rzeźną oraz udział wyrębów w półtuszy. Największy udział w półtuszy, wynoszący 25,76%, miał udziec, a na drugim miejscu uplasowała się łąta z mostkiem (17,68%). Wyręby cenne stanowiły 40,82% w stosunku do całej półtuszy. Bezwzględna zawartość mięsa w półtuszy jagniąt była wysoko i dodatnio skorelowana z masą następujących wyrębów cennych: comber ($r = 0,983$), antrykot ($r = 0,981$) i udziec ($r = 0,967$). Stwierdzona dodatnia i wysoko istotna współzależność pomiędzy masą mięsa w udźcu a masą tego składnika w półtuszy ($r = 0,918$) może być szczególnie przydatna do szacowania ilości mięsa w półtuszy na podstawie jego masy w udźcu. Obliczone współczynniki korelacji wskazują, że także masę mięsa, tłuszczu i kości w półtuszy można szacować na podstawie masy tych tkanek w udźcu.

Słowa kluczowe: jagnięta, wartość rzeźna, wyręby cenne, współzależności.

Wstęp

W krajowym eksporcie owiec rzeźnych największy udział mają jagnięta o masie 20 i 30 kg. Konsument poszukuje bowiem mięsa delikatesowego o odpowiednich walorach smakowych. Te wymagania może spełnić zarówno jagnięcina z jagniąt mlecznych, jak i z jagniąt starszych dobrze umięśnionych, słabo otluszczonych o wysokiej jakości mięsa [1, 2, 3, 4, 11].

Do oceny wyników prac hodowlano-selekcyjnych oraz badawczych nad technologią produkcji młodych owiec rzeźnych niezbędne są pośrednie metody oceny wartości rzeźnej. Wykorzystanie współzależności pozwoli wnioskować o wartości cechy trudno mierzalnej, dokonując pomiaru cechy łatwo mierzalnej. Rozpoznanie tych współzależności może wpływać na ukierunkowanie hodowli, poprzez dobór

genetyczny zwierząt czy metody ich żywienia, prowadzącej do poprawy oceny wartości rzeźnej i jakości mięsa [5, 6, 9].

Celem niniejszej pracy było określenie współzależności pomiędzy wybranymi cechami półtuszy a wartością rzeźną jagniąt polskiej owcy nizinnej, ubijanych w wieku 180 dni.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły jagnięta tryczki polskiej owcy nizinnej w liczbie 30 sztuk. Wszystkie jagnięta utrzymywano przy matkach przez 60 dni. W tym okresie oprócz mleka matki dokarmiano sianem łąkowym oraz mieszanką zbożową i wysłódkami. Po odłączeniu od matek jagnięta tuczono do 180 dni. W tym czasie zwierzęta żywiono mieszanką pełnoporcjową CJ „do woli” oraz sianem łąkowym średniej jakości, stanowiącym dodatek strukturalny do zadawanej mieszanki pełnoporcjowej. Komponenty do mieszanki mieszalnia zakupiła od miejscowych rolników.

Masę ciała zwierząt kontrolowano od urodzenia do 180. dnia życia, kiedy poddawano je ubojowi. Ubój i analizę rzeźną owiec prowadzono według metodyki stosowanej w Instytucie Zootechniki [8]. Ustalano masę skóry, głowy, kończyn, narządów wewnętrznych i krwi. Tusze po 24-godzinnym schłodzeniu w temp. 4°C dzielono na półtusze. Następnie półtusze dzielono na następujące wyřeby zasadnicze; szyja, karkówka, łopatka, łata z mostkiem, antrykot, udziec, comber, goleń przednia i tylna. Całą półtuszę, jak i wszystkie wyřeby ważono, po czym półtuszę poddawano szczegółowej dysekcji na podstawowe tkanki; mięso, tłuszcz i kości. Półtuszę i wyřeby ważono z dokładnością do 0,01 kg, a masę tkanek z dokładnością do 0,001 kg.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie, wyliczając wartości średnie i odchylenia standardowe poszczególnych cech. Wyliczono współczynniki korelacji między ważniejszymi cechami wartości rzeźnej i składem tkankowym półtuszy i udźca. Do opracowania wyników użyto pakietu statystycznego SPSS [13].

Wyniki i dyskusja

Dane przedstawione w tab. 1. charakteryzują masę ciała badanych tryczków w okresie od urodzenia do uboju. Średnia masa ciała przy odsadzeniu (60 dni) wyniosła 18,84 kg i była 4-krotnie większa od masy urodzeniowej. Średnie przyrosty masy ciała kształtowały się na poziomie około 200 g i umożliwiły uzyskanie masy ciała jagniąt przy uboju 38, 82 kg.

Charakterystyka przyrostu masy jagniąt.
Characteristics of lambs growth.

Wyszczególnienie Specification		\bar{x}	S
Masa ciała po urodzeniu Body weight [kg] at birth	[kg]	4,12	0,59
Masa ciała w wieku 60 dni Body weight at age 60 days	[kg]	18,84	4,64
Masa ciała przed ubojem Body weight at the slaughter	[kg]	38,82	7,44

Tabela 2

Wydajność rzeźna i masa surowców poubojowych z jagniąt.
Dressing percentage and weight of lamb affal's.

Wyszczególnienie Specification		\bar{x}	S
Wydajność rzeźna Dressing percentage	[%]	48,04	2,96
Skóra / Skin	[kg]	4,79	0,61
Nogi przednie / Forelegs	[kg]	0,68	0,12
Nogi tylne / Hind legs	[kg]	0,61	0,12
Głowa / Head	[kg]	2,66	0,64

Jedną z najważniejszych cech charakteryzujących poubojową wartość zwierzęcia jest wskaźnik wydajności rzeźnej. Z analizy danych (tab. 2) wynika, że wydajność rzeźna wyniosła 48,04% i była wyższa o około 3% od wyników uzyskanych we wcześniejszych badaniach własnych [11]. Również Roborzyński i wsp. [12] i Kędzior [7] podają wartość wskaźnika wydajności rzeźnej jagniąt na poziomie około 45%. Średnia masa skóry wyniosła 4,79 kg, co stanowiło 12,34% w stosunku do masy ciała przy uboju. Natomiast nogi stanowiły tylko 3,32% masy ciała, co świadczy o drobnej kości u badanych jagniąt. Szczepański i wsp. [14], badając jagnięta rasy kamienieckiej, wykazali podobne wartości udziału goleni przedniej i tylnej oraz mniejszy udział skóry w stosunku do masy ubojowej, która wyniosła 10,23%.

W tab. 3. przedstawiono masę i udział procentowy poszczególnych wyrębów w półtuszy. Największy udział w półtuszy stanowił udziec 25,76% i łąka z mostkiem 17,68%. Udział przedniej i tylnej goleni nie przekraczał 5% i wyniósł odpowiednio 0,35 i 0,42 kg.

Tabela 3

Udział i masa wyrębów półtuszy jagniąt.

Share of cuts in half-carass.

Wyszczególnienie Specification	Masa wyrębów [kg] Weight of cuts [kg]		Udział wyrębów w półtuszy [%] Content of cuts in half-carass [%]	
	\bar{x}	S	\bar{x}	S
	Szyja / Scrag	0,53	0,16	5,79
Karkówka / Neck	0,92	0,27	10,04	1,02
Łopatka / Shoulder	1,35	0,29	14,74	0,91
Łata z mostkiem / Breast	1,62	0,21	17,68	1,21
Goleń tylna / Hindshank	0,42	0,12	4,59	0,58
Goleń przednia / Foreshank	0,35	0,15	3,82	0,43
Antrykot / Rack	0,69	0,19	7,53	0,64
Udziec / Leg	2,36	0,55	25,76	1,12
Comber / Loin	0,69	0,20	7,53	0,53
Nerka / Kidney	0,05	-	0,55	0,11
Tłuszcz okołonerkowy / Kidney fat	0,18	0,10	1,97	0,33
Wyręby cenne / Valuable cuts	3,74	0,73	40,82	3,24
Wyręby pozostałe / Remaining cuts	5,19	0,94	56,66	4,05

Tabela 4

Skład tkankowy półtuszy i udźca jagniąt.

Tissue composition of half-carass and leg.

Wyszczególnienie Specification	Udział tkanek [%] Content [%]		Masa tkanek [kg] Weight [kg]	
	\bar{x}	S	\bar{x}	S
	Półtusza / Half-carass			
Mięso - Meat	61,63	1,07	5,64	1,29
Tłuszcz - Fat	17,17	1,05	1,57	0,34
Kości - Bones	21,20	1,15	1,94	0,48
Udziec / Leg				
Mięso - Meat	69,58	1,35	1,64	0,39
Tłuszcz - Fat	15,67	1,41	0,37	0,09
Kości - Bones	14,82	1,75	0,35	0,08

Mięso jagniąt powinno być z reguły przeznaczone na cele kulinarne, dlatego w ocenie wartości rzeźnej bardzo ważne jest określenie udziału wyrębów cennych w półtuszy. Analizując wyręby cenne (udziec, comber, antrykot) stwierdzono, że ich udział w półtuszy wyniósł 40,82% i był zgodny z innymi badaniami wykonanymi przez Pieniak-Lendzion i wsp. [10] oraz z wynikami uzyskanymi przez Kędziora [7]. Natomiast w badaniach Ciuryka i Kaczor [3] wykazano wyższy procentowy udział wyrębów cennych w tuszach mieszańców jagniąt owcy długowłnistej po trykach charolaise.

Skład tkankowy półtuszy (tab. 4) kształtował się następująco: 61,63% mięsa, 17,17% tłuszczu i 21,20% kości. Natomiast w wyniku dyssekcji udźców stwierdzono

większą o 7,95% zawartość mięsa oraz mniejsze zawartości tłuszczu o 1,5% i kości o 6,38% niż w półtuszy. Podobny skład tkankowy półtuszy stwierdzili w przypadku ras mięsno-wełnistych Kędzior [7], Pieniak-Lendzion i wsp. [10] oraz Roborzyński i wsp. [12], bowiem zawartość mięsa była na poziomie 54–65%, tłuszczu 15–22%, a kości 19–24%. Borys i wsp. [2] stwierdzili w tuszach jagniąt lekkich zawartość tkanki tłuszczowej od 12,49% do 18,79%, w zależności od genotypu. Niską zawartość tkanki tłuszczowej autorzy tłumaczą korzystnym stosunkiem mięsno-tłuszczowym w udźcu.

Współczynniki korelacji pomiędzy masą poszczególnych wyrębów a zawartością tkanek w tuszy i udźcu przedstawiono w tab. 5. Stwierdzono wysoko istotne i dodatnie korelacje pomiędzy masą wyrębów a masą poszczególnych tkanek. Wyjątek stanowiły tylko współzależności pomiędzy masą kości w udźcu a masą szyi (0,527), goleni przedniej (0,460) i goleni tylnej (0,518). Odmienną sytuację zaobserwowano analizując współzależności pomiędzy masą wyrębów zasadniczych a udziałem tkanek w półtuszy i udźcu. Tylko pomiędzy masą szyi a zawartością tkanki mięsnej w udźcu stwierdzono dodatnią i istotną statystycznie korelację 0,655. Wykazane zależności były zgodne z wynikami badań Gruszeckiego i wsp. [5], przeprowadzonych na tuszach koziołków rasy białej uszlachetnionej, ubijanych przy masie ciała 20 kg.

Współzależności, w postaci współczynników korelacji, między składem tkankowym półtuszy i udźca zestawiono w tab. 6. Najwyższą wartość współczynnika korelacji, $r = 0,918$, stwierdzono pomiędzy masą mięsa w udźcu a masą mięsa w półtuszy. Dodatnia i wysoko istotna statystycznie korelacja może więc posłużyć do szacowania mięsa w półtuszy na podstawie jego zawartości w udźcu. Gruszecki i wsp. [5] stwierdzili najwyższą korelację pomiędzy masą mięsa w udźcu a masą mięsa w półtuszy koźląt ($r = 0,993$).

Stosunkowo wysoką wartość korelacji uzyskano pomiędzy masą tłuszczu i kości w udźcu a masą tych tkanek w półtuszy (odpowiednio $r = 0,828$ i $r = 0,753$). Współzależności tych cech okazały się wysoko istotne statystycznie. Współczynnik korelacji pomiędzy masą kości w udźcu a masą tej tkanki w tuszy koźląt był wyższy ($r = 0,925$) w badaniach Gruszeckiego i wsp. [5]. Ci sami autorzy określili podobne współzależności masy tkanki tłuszczowej w udźcu i tuszy.

Pomiędzy udziałem tłuszczu w półtuszy a udziałem kości w udźcu wykazano dodatnią i statystycznie istotną zależność ($r = 0,620$). Odnotowano tendencję do współzależności udziału mięsa w udźcu i udziału tej tkanki w całej półtuszy ($r = 0,405$). Ponadto wraz ze wzrostem procentowej zawartości tkanki mięsnej w udźcu obserwowano

Tabela 5

Współczynniki korelacji (r) pomiędzy masą poszczególnych wyrębów a zawartością tkanek w półtuszy i udźcu.
Correlation coefficients (r) between weights of particular cuts and tissue compositions of half-carcaass and leg.

Masa wyrębu Weight of cuts	Zawartość w półtuszy Content of the following components in half-carcaass						Zawartość w udźcu Content of the following components in leg					
	Mięsa / Meat		Tuszczu / Fat		Kości / Bones		Mięsa / Meat		Tuszczu / Fat		Kości / Bones	
	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]
Szyja / Scrag	0,822**	-	0,744**	-	0,842**	-	0,861**	0,655*	0,771**	-	-	-
Karkówka / Neck	0,923**	-	0,730**	-	0,854**	-	0,959**	-	0,852**	-	0,765**	-
Łopatka / Shoulder	0,955**	-	0,880**	-	0,914**	-	0,928**	-	0,813**	-	0,855**	-
Łata z mostkiem / Breast	0,954**	-	0,953**	-	0,898**	-	0,899**	-	0,772**	-	0,852**	-
Goleń tylna / Hindshank	0,813**	-	0,785**	-	0,868**	-	0,833**	-	0,729**	-	-	-
Goleń przednia / Foreshank	0,833**	-	0,744**	-	0,842**	-	0,829**	-	0,838**	-	-	-0,535*
Antrykot / Rack	0,981**	-	0,931**	-	0,951**	-	0,947**	-	0,918**	-	0,721**	-
Comber / Loin	0,983**	-	0,940**	-	0,943**	-	0,940**	-	0,882**	-	0,736**	-
Udziec / Leg	0,967**	-	0,931**	-	0,917**	-	0,995**	-	0,922**	-	0,853**	-

* Współczynnik korelacji statystycznie istotny na poziomie $P \leq 0,05$ / Correlation coefficient being statistically significant at a significant level of $P \leq 0,05$;

** Współczynnik korelacji statystycznie istotny na poziomie $P \leq 0,01$ / Correlation coefficient being statistically significant at a significant level of $P \leq 0,01$;

- Współczynnik korelacji statystycznie nieistotny / Statistically insignificant correlation coefficient

zmniejszanie się udziału tkanki tłuszczowej w całej półtuszy ($r = -0,455$). Oba współczynniki korelacji okazały się statystycznie nieistotne, stąd odpowiadających im zależności nie można przyjąć, na tym etapie badań, do szacowania wartości rzeźnej półtuszy jagnięcych. Ujemne zależności pomiędzy zawartością tkanki tłuszczowej w udźcu a zawartością tkanki mięsnej w udźcu ($r = -0,739$) i całej półtuszy ($r = -0,716$) uzyskali także Jarzynowska i wsp. [6]. Jednak w ich przypadku współczynniki korelacji były statystycznie istotne.

Tabela 6

Współczynniki korelacji [r] pomiędzy masą oraz udziałem mięsa, tłuszczu i kości w udźcu a ilością tych tkanek w półtuszy.

Coefficients of correlation [r_{xy}] between content of meat, fat, and bones in leg and content tissue in the half-carcass.

Wyszczególnienie Specification	Masa w udźcu [kg] Weight in leg [kg]			Udział w udźcu [%] Content in leg [%]		
	Mięso Meat	Tłuszcz Fat	Kości Bones	Mięso Meat	Tłuszcz Fat	Kości Bones
Półtusza / half-carcass						
Masa – Weight [kg]						
Mięso - Meat	0,918**	0,896**	0,807**	0,325	-0,150	-0,166
Tłuszcz - Fat	0,916**	0,828**	0,868**	0,158	-0,240	0,031
Kości - Bones	0,916**	0,884**	0,753**	0,266	-0,064	-0,188
Półtusza / half-carcass						
Udział – Content [%]						
Mięso - Meat	0,063	0,012	-0,144	0,405	0,037	-0,326
Tłuszcz - Fat	-0,223	-0,302	0,025	-0,455	0,349	0,620*
Kości - Bones	0,146	0,265	0,132	0,037	0,284	-0,262

Współczynniki korelacji statystycznie istotne na poziomie: * - $P \leq 0,05$; ** - $P \leq 0,01$ /

Wnioski

1. Największy udział w półtuszy, wynoszący 25,76%, miał udziec. Natomiast wyręby cenne stanowiły 40,82% całej półtuszy.
2. Masa mięsa w półtuszy była wysoko istotnie i dodatnio skorelowana z masą wyrębów cennych i wyniosła w przypadku: combra $r = 0,983$, antrykotu $r = 0,981$ i udźca $r = 0,967$.
3. Stwierdzona dodatnia i wysoko istotna współzależność pomiędzy masą mięsa w udźcu a masą tego składnika w półtuszy ($r = 0,918$) może być szczególnie przydatna do szacowania masy mięsa w półtuszy na podstawie jego masy w udźcu.

Literatura

- [1] Brzostowski H., Tański Z., Sowińska J.: Wpływ krzyżowania owcy kamienieckiej z trykami ras mięsnych na jakość mięsa jagniąt. *Rocz. IPMiT*, 1998, **35/1**, 43-51.
- [2] Borys B., Jarzynowska A., Szewczyk A.: Wstępne badania współzależności pomiędzy składem mleka matki oraz poziomem spożycia mleka i jego składników a jakością zdrowotną mięsa jagniąt typu mlecznego. *Zesz. Nauk. Przegł. Hod.*, 2002, **63**, 119-132.
- [3] Ciuryk S., Kaczor U.: Tempo wzrostu i wartość rzeźna tuczonych intensywnie mieszańców polskiej owcy długowłnistej z trykami rasy charolaise. *Zesz. Nauk. Przegł. Hod.*, 1999, **43**, 364-365.
- [4] Grumbach S., Nürnberg K., Zuup W., Hartung M., Ender K.: Fleisch - und Fettqualität von Lämmern verschiedener Rassen. *Fleischwirt.*, 2001, **4**, 148-151.
- [5] Gruszecki T., Szymanowska A., Lipecka A., Junkuszew A.: Współzależność pomiędzy niektórymi cechami charakteryzującymi wartość rzeźną tusz kozich. *Zesz. Nauk. SGGW. Warszawa. s. Zoot.*, 1997, **1/1997**, 160-168
- [6] Jarzynowska A., Borys B., Szewczyk A.: Badania współzależności między cechami rzeźnymi i jakością mięsa a wybranymi parametrami jakości zdrowotnej mięsa lekkich jagniąt rzeźnych. *Zesz. Nauk UMCS XXI*, 2003, **1, 21**, 157-167.
- [7] Kędzior W.: Towaroznawcza charakterystyka jakości mięsa jagniąt. *Zesz. Nauk. AE Kraków, Monogr.*, 1995, **123**, s. 5-139.
- [8] Nawara W., Osikowski M., Kluz J., Modelska M.: Wycena tryków na podstawie badania wartości potomstwa w Stacjach Oceny Tryków IŻ za rok 1962. *PWRiL Warszawa* 1963, s. 48-58.
- [9] Pieniak-Lendzion K.: Szacowanie zależności między niektórymi pomiarami przyżyciowymi a poubojowymi polskiej owcy nizinnej. *Zesz. Nauk. WSRiP Siedlce, s. Zoot.*, 1994, **38**, 193-206.
- [10] Pieniak - Lendzion K., Niedziółka R., Szeliga W.: Fatty acids composition of the intramuscular fat of goat kid and ram lambs. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2001, **10/51, 3(S)**, 87-89.
- [11] Pieniak - Lendzion K., Niedziółka R., Szeliga W.: Comparison of slaughter value and some quality traits of ram lambs and goat kids. *Ann. Anim. Sci.*, 2003, **3, 1**, 35-40.
- [12] Roborzyński M., Skrzyżala I., Kieć W., Knapik J.: Przydatność do tuczu oraz wartość rzeźna jagniąt owcy pogórza i mieszańców F₁ po trykach ras mięsnych. *Zesz. Nauk. Przegł. Hod.*, 1994, **13**, 227-234.
- [13] SPSS/PC+: The statistical Package for IBM PC. Site: Arizona State Univ, 1985.
- [14] Szczepański W., Czerniawska-Zajac St., Milewski St.: Wartość rzeźna jagniąt owcy kamienieckiej i mieszańców po trykach rasy charolaise. *Zesz. Nauk. Przegł. Hod.*, 2002, **63**, 107-111.

THE SLAUGHTER VALUE PROFILE OF POLISH LOWLAND LAMBS

S u m m a r y

The objective of this paper was to determine the correlations between some selected qualities of half-carcasses and slaughter value of lambs.

The investigations were performed in a period from 2000 to 2002; the investigation materials were ram lambs of the Polish Lowland breed raised in the Podlasie area. Body weights of animals being investigated were monitored from the animal birth until the 180th day of their life; the animals were slaughtered on this day. On the slaughter day, the average body weight of the animals monitored was

38.82 kg. The following factors were compiled and presented in the form of a table: per cent contents of slaughter elements; slaughter values, and per cent contents of valuable cuts in half-carcasses.

The leg constituted 25.7% of the half-carcass, and, thus, its content was the highest, the breast content was the second (17.68%). The valuable cuts constituted 40.82% in relation to the whole half-carcass. The absolute meat content in lamb half-carcasses was highly and positively correlated with the weights of the following valuable cuts: loin ($r = 0,983$), wack ($r = 0,981$), and leg ($r = 0,967$). The positive and highly significant correlation identified between meat contents in leg and in half-carcass can be particularly useful in estimating meat quantities in half-carcasses on the basis of the meat weight in leg. The correlation coefficients calculated indicate that it is also possible to estimate weights of meat, fat, and bones in half-carcass on the basis of their weights as contained in the lamb leg.

Key words: lambs, slaughter value, valuable parts, correlations ☒

DOROTA PLASKOTA

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE JOGURTÓW W ZALEŻNOŚCI OD CZASU ICH DOJRZEWANIA

Streszczenie

Badaniom poddano dziewięć rodzajów jogurtów naturalnych o różnej zawartości tłuszczu (1,0–4,3%). W celu określenia lepkości oraz naprężenia stycznego, próbki pięciu rodzajów jogurtów, o różnych terminach przydatności do spożycia, poddawano ścinaniu przez 240 s przy kolejnych stałych szybkościach ścinania 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500 s⁻¹. Dalsze cztery rodzaje jogurtów zbadano w podobny sposób, przy czym każdą z próbek poddawano ścinaniu przez 723 s przy kolejnych stałych szybkościach ścinania 30, 50, 70, 100, 150 s⁻¹. Dokonano pomiaru niektórych parametrów reologicznych i podjęto próbę opisanie ich za pomocą modeli reologicznych. Porównano również wyniki badań ze strukturą emulsji badanego medium.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że istnieje zależność pomiędzy wartościami parametrów reologicznych a czasem dojrzewania jogurtu, jak również zależność pomiędzy parametrami reologicznymi a strukturą emulsji badanego medium. Lepsze dopasowanie danych doświadczalnych uzyskano za pomocą modelu Herschela-Bulkley'a niż modelu Ostwalda-de Waele'a.

Słowa kluczowe: jogurt, reologia, struktura, czas dojrzewania.

Wprowadzenie

Emulsje spożywcze są substancjami złożonymi zarówno pod względem składu, jak i struktury. Mogą cechować się różnymi właściwościami reologicznymi, począwszy od emulsji o niskiej lepkości, np. mleko czy napoje mleczne, a kończąc na emulsjach będących ciałami stałymi, np. margaryna czy masło [9].

Jogurt jest emulsją typu o/w [8], w której fazę olejową stanowią kropelki tłuszczu, natomiast fazę wodną – roztwór białek, cukrów i soli mineralnych [7].

Jogurt, podobnie jak inne produkty mleczne zawierające kultury bakterii, ma strukturę żelu, która rozwija się podczas procesu fermentacji [3]. Dzięki takiej strukturze żel wykazuje zależność lepkości od czasu i szybkości ścinania [1, 2, 6, 10,

Mgr inż. D. Plaskota, Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej, ul. Wólczańska 213, 93-005 Łódź

12, 13]. Ramaswamy i Basak [11] przedstawili model reologiczny, będący rozwinięciem modelu Weltmanna [15], opisujący zależność lepkości od czasu ścinania przy stałych szybkościach ścinania. Tiu i Boger [14] zastosowali model strukturalny zaproponowany przez Chenga i Evansa [5], uwzględniający parametr strukturalny λ . Głównym założeniem tego modelu jest przyjęcie w stanie równowagi stałej wartości parametru równowagowego λ_e , niezależnie od wartości szybkości ścinania.

W literaturze przedmiotu przedstawiane są również inne modele opisujące krzywe płynięcia, które mogą znaleźć zastosowanie do analizy cech reologicznych wielu produktów spożywczych, w tym także jogurtu [2]. Należą do nich między innymi:

1. Model potęgowy Ostwalda de Waele'a. Jest to najprostszy, dwuparametrowy model reologiczny, opisujący krzywe płynięcia badanego medium.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

gdzie: τ – naprężenie styczne [Pa],
 k – współczynnik konsystencji [$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$],
 $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}],
 n – wskaźnik płynięcia [-].

2. Model Herschela-Bulkley'a. Jest to najprostszy model krzywych płynięcia nieliniowych płynów plastycznolepkich. Parametrami tego modelu są: τ_0 , k , n .

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

gdzie: τ_0 – granica płynięcia [Pa].

3. Model Butlera [4]. Jest to model umożliwiający określenie lepkości równowagowej, czyli lepkości przy czasie ścinania dążącym do nieskończoności.

$$\eta = \eta_e + A \cdot e^{-Bt} \quad (3)$$

gdzie: η – lepkość [$\text{Pa} \cdot \text{s}$],
 η_e – lepkość równowagowa [$\text{Pa} \cdot \text{s}$],
 A – stała [$\text{Pa} \cdot \text{s}$],
 B – stała czasowa [s^{-1}],
 t – czas [s].

Przedstawione powyżej modele pozwalają na wyznaczenie wartości parametrów reologicznych badanego medium oraz określenie ich zmienności w czasie.

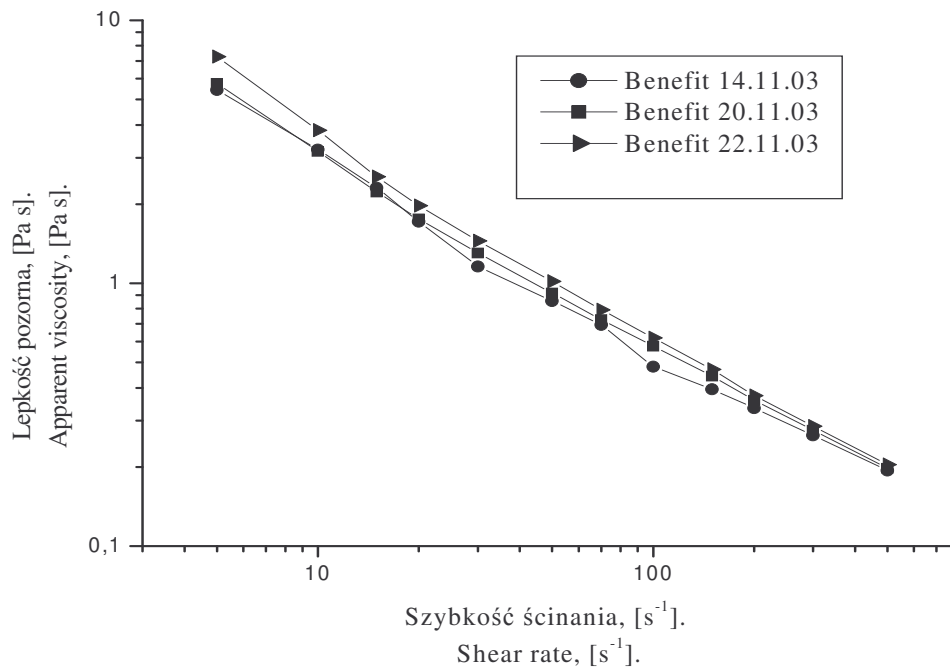
Celem niniejszej pracy było zastosowanie modeli reologicznych do uzyskania krzywych płynięcia jogurtów o różnym czasie dojrzwania, określenia zmienności ich parametrów reologicznych w czasie, a następnie powiązanie ich ze strukturą emulsji badanego medium.

Materiał i metody badań

Badaniom poddano dziewięć rodzajów handlowych jogurtów naturalnych o różnej zawartości tłuszczu (1–4,3%). W przypadku pierwszych pięciu rodzajów jogurtów (firmy Danone i Bakoma) eksperymenty wykonywane były trzykrotnie. Pierwszy pomiar wykonano dwa dni przed upływem terminu przydatności do spożycia, drugi – cztery dni po terminie, a ostatni sześć dni po upływie daty ważności. Badania wykonywano za pomocą reometru rotacyjnego Rheotoc RC 20 firmy Haake. Przyrząd ten umożliwia wyznaczenie wartości naprężenia stycznego oraz lepkości przy zadanych szybkościach ścinania, niezbędnych do wyznaczenia krzywych płynięcia badanego medium. Jednocześnie każdą z badanych próbek obserwowano pod mikroskopem elektronowym Alphafat 2 firmy Nikon (Japonia). Każdą z próbek jogurtu przechowywano w chłodziarce w temp. 4°C. Przed każdym pomiarem sprawdzano pH próbki, którego wartość oscylowała w granicach 4,55–4,93. Wszystkie eksperymenty przeprowadzano w temp. 5°C, na świeżej próbce jogurtu (120 ml). W celu zminimalizowania zniszczenia struktury jogurtu, każdą z próbek przelewano ostrożnie do cylindra pomiarowego, pozostawiano tam przez 15 min, a następnie poddawano ścinaniu za pomocą cylindra wewnętrznego CC45. W celu określenia lepkości oraz naprężenia stycznego poddawano próbkę ścinaniu przez 240 s, przy stałej szybkości ścinania 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500 s⁻¹. Kolejne cztery rodzaje jogurtów (firmy Jogo) poddawano podobnym pomiarom. Pierwszy pomiar wykonywano dwa dni przed upływem terminu przydatności do spożycia, drugi w terminie, trzeci – cztery dni po terminie, a ostatni sześć dni po upływie daty ważności. Każdą z próbek poddawano stałemu ścinaniu przez 723 s, przy kolejnych stałych szybkościach ścinania: 30, 50, 70, 100, 150 s⁻¹.

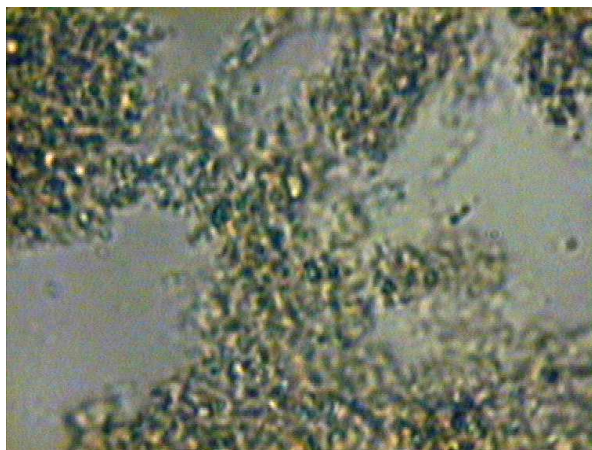
Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. przedstawiono przykładowe krzywe płynięcia jogurtu o różnym czasie dojrzewania. Z wykresu tego wynika, że wraz ze wzrostem czasu dojrzewania następuje wzrost lepkości badanego medium. Potwierdzeniem tych badań są zdjęcia próbek obserwowanych pod mikroskopem elektronowym. Na fot. 1. i 2. przedstawiono dwie próbki tego samego jogurtu wykonane dwa dni przed i sześć dni po upływie terminu przydatności do spożycia. Porównując te dwie fotografie można wskazać na występującą zależność między strukturą a właściwościami reologicznymi badanego medium. Na fot. 2. zauważa się znaczne zagęszczenie struktury, co wiąże się również ze zwiększeniem lepkości jogurtu. W przyszłości należałoby podjąć próbę uzależnienia związku pomiędzy parametrami reologicznymi jogurtu a właściwościami mikrobiologicznymi, stanowiącymi o jego jakości. Szybkie i proste metody reometryczne mogłyby się stać prostą metodą oceny jakości jogurtów.



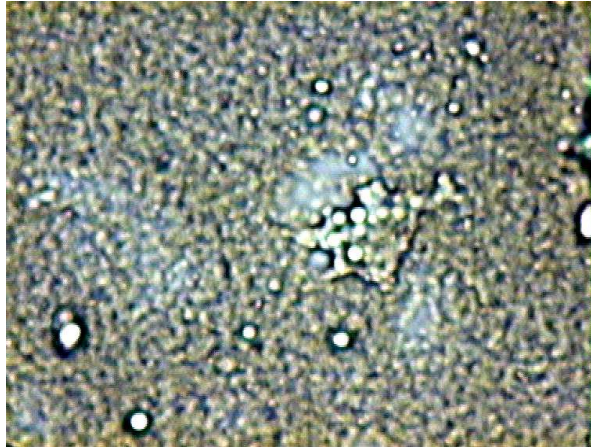
Rys. 1. Przykładowe krzywe płynięcia jogurtu Benefit o różnym czasie dojrzewania.

Fig. 1. Model Flow Curves of a Benefit yogurt showing different ageing times.

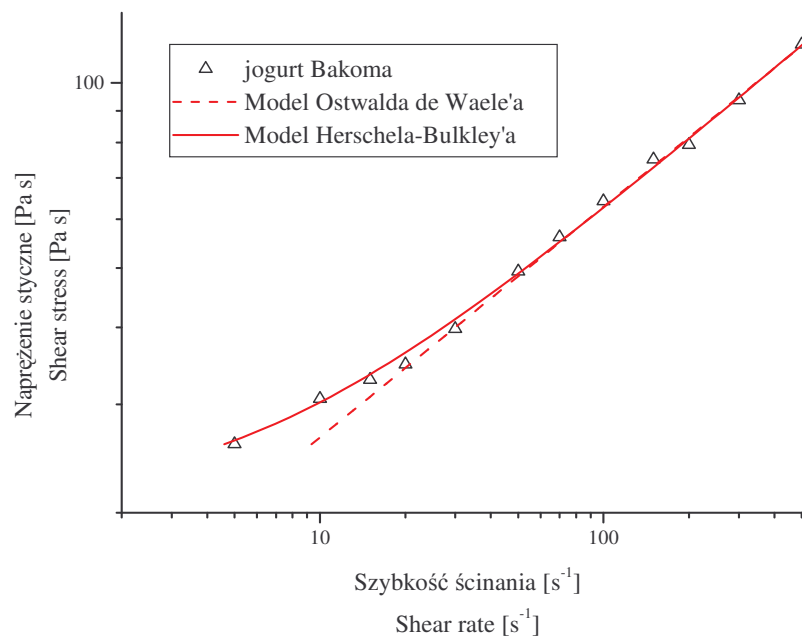


Fot. 1. Struktura jogurtu Actimel 2 dni przed upływem terminu przydatności do spożycia.

Phot. 1. The structure of Actimel yogurt 2 days before the end of its expire date.



Fot. 2. Struktura jogurtu Actimel 6 dni po upływie terminu przydatności do spożycia.
 Phot. 2. The structure of Actimel yogurt 6 days after its expire date has ended.



Rys. 2. Zależność napężenia stycznego od szybkości ścinania jogurtu Bakoma.
 Fig. 2. A dependence between the shear stress and shear rate of the Bakoma yogurt.

Na rys. 2. przedstawiono opis krzywej płynięcia wybranego jogurtu za pomocą dwóch modeli reologicznych. Pierwszym z nich był model potęgowy Ostwalda de Waele'a, zalecany w literaturze przedmiotu jako najprostszy model opisujący płyny rozrzedzane ścinaniem [10]. Drugim z nich był model Herschela-Bulkley'a, który

zastosowano w celach porównawczych. Model ten w sposób zadowalający opisuje przebieg danych doświadczalnych jogurtów o różnym czasie dojrzewania, co pokazano na fot. 2. oraz w tab. 1.

Tabela 1

Zestawienie wartości parametrów reologicznych jogurtów, obliczonych za pomocą modelu.

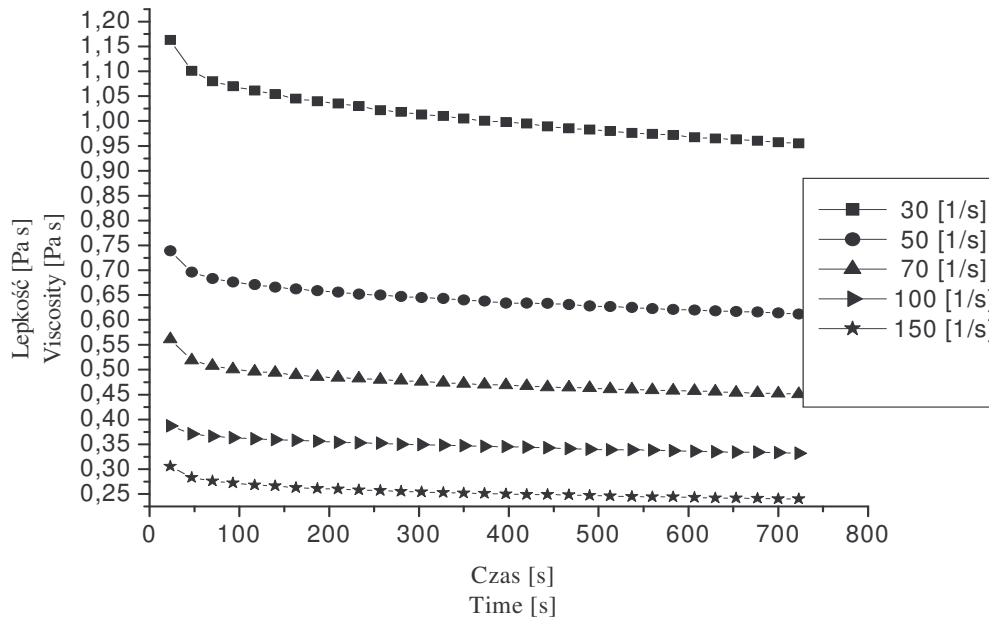
Herschela-Bulkley'a oraz modelu potęgowego Ostwalda-de Waele.

Listing of the yoghurt's rheological parameters as calculated using the Herschel-Bulkley and Ostwald de Waele models.

Nazwa jogurtu Yogurt's name	Data przydatności do spożycia Expire date	Data eksperymentu Date of experiment	Model Herschela-Bulkley'a Herschel-Bulkley model $\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$				Model potęgowy Power-law model $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$		
			τ_0	K	n	R	k	n	R
Danone Actimel	20.11.03	18.11.03	0,56	0,023	0,857	0,99	0,013	0,922	0,99
		24.11.03	0,27	0,026	0,837	0,99	0,021	0,867	0,99
		26.11.03	0,05	0,029	0,823	0,99	0,027	0,828	0,99
Danone Activia	08.11.03	06.11.03	4,97	6,961	0,452	0,99	8,947	0,417	0,98
		12.11.03	4,54	7,240	0,448	0,99	9,282	0,415	0,96
		14.11.03	5,28	7,807	0,432	0,99	10,201	0,396	0,97
Danone naturalny Danone natural yoghurt	16.11.03	14.11.03	6,09	5,070	0,450	0,99	7,919	0,385	0,96
		20.11.03	18,60	5,930	0,440	0,99	16,263	0,305	0,95
		22.11.03	11,79	9,950	0,380	0,99	16,985	0,304	0,95
Danone bez cukru Danone yoghurt without sugar	24.11.03	22.11.03	2,59	7,210	0,432	0,99	8,414	0,409	0,96
		28.11.03	7,10	10,167	0,392	0,99	12,796	0,364	0,96
		30.11.03	3,28	10,175	0,380	0,99	12,537	0,354	0,96
Bakoma Benefit	16.11.03	14.11.03	24,34	2,092	0,57	0,99	14,537	0,296	0,95
		20.11.03	7,73	8,766	0,37	0,99	12,689	0,329	0,97
		22.11.03	8,69	10,949	0,35	0,99	16,429	0,290	0,98

Na rys. 3. przedstawiono zależność lepkości od czasu przy różnych stałych szybkościach ścinania. Na wszystkich poziomach ścinania można zauważyć znaczne zmniejszenie lepkości w czasie, zwłaszcza w początkowym okresie ścinania. Wraz ze wzrostem czasu ścinania lepkość badanego medium dąży do uzyskania lepkości równowagowej η_e . Analizując własne wyniki badań z danymi eksperymentalnymi F. Butlera, P. McNulty [4] oraz H. J. O'Donnell'ego i F. Butlera [10] należy stwierdzić, że krzywe przedstawiające zależność lepkości od czasu przy stałych szybkościach ścinania mają podobny charakter, tzn. w warunkach stałej szybkości ścinania lepkości jogurtów maleją w czasie, podobnie jak wartości lepkości równowagowych. Materiał biologiczny użyty w badaniach własnych był inny niż medium użyte w przytoczonych

publikacjach, stąd można przypuszczać, że wartości uzyskanych wyników mogą różnić się od siebie w znaczny sposób.



Rys. 3. Lepkość jogurtu Bakoma w funkcji czasu mierzona w temp. 5°C przy stałych szybkościach ścinania.

Fig. 3. The viscosity of Bakoma yogurt as a function of time measured at 5°C for the constant shearing rates.

W celu określenia lepkości równowagowej η_e uzyskano najlepsze dopasowanie krzywej, zaproponowanej przez Butlera [4] w postaci :

$$\eta = \eta_e + A \cdot e^{-B \cdot t}$$

Na podstawie danych przedstawionych w tab. 2., 3. i 4. można stwierdzić, że przy zachowaniu względnie stałej wartości parametru B, wraz z upływem terminu przydatności do spożycia, następuje wzrost parametru A (odpowiadającego za lepkość badanego medium), oraz wartość lepkości równowagowej. Przy czym zmiana η_e następuje w sposób paraboliczny, osiągając swoje minimum w dniu terminu przydatności, a następnie wzrasta osiągając wartość najwyższą spośród wszystkich serii pomiarowych.

Wartości parametrów reologicznych jogurtu naturalnego (o zaw. 3% tłuszczu) w zależności od czasu dojrzewania.

Rheological parameters of a natural yogurt (3 % of fat) depending on its ageing time.

Jogurt „Jogo” (3 % tłuszczu) - badania 2 dni przed upływem terminu ważności Yogurt „Jogo” (3 % of fat) – tests performed 2 days before the expire date					
γ [s ⁻¹]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	1,01792	0,69843	0,31949	0,00428	0,98
50	0,51387	0,41850	0,09537	0,00202	0,99
70	0,36313	0,30583	0,05730	0,00159	0,99
100	0,27008	0,23576	0,03432	0,00210	0,99
150	0,20209	0,17119	0,03090	0,00203	0,99
Jogurt „Jogo” (3 % tłuszczu) - badania w dniu terminu ważności Yogurt „Jogo” (3 % of fat) - tests performed on the expire day					
γ [s ⁻¹]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	0,76799	0,55316	0,21483	0,00247	0,99
50	0,43186	0,34463	0,08723	0,00205	0,99
70	0,30117	0,24876	0,05241	0,00148	0,99
100	0,22469	0,19119	0,03350	0,00190	0,99
150	0,16850	0,13961	0,02889	0,00188	0,99
Jogurt „Jogo” (3 % tłuszczu) – badania 4 dni po upływie terminu ważności Yogurt „Jogo” (3 % of fat) - tests performed 4 days after the expire date has ended					
γ [s ⁻¹]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	1,10519	0,80331	0,30188	0,00499	0,98
50	0,58161	0,48506	0,09655	0,00192	0,99
70	0,41921	0,36608	0,05313	0,00238	0,99
100	0,31060	0,27252	0,03808	0,00187	0,99
150	0,23267	0,20085	0,03182	0,00214	0,99
Jogurt „Jogo” (3 % tłuszczu) badania 7 dni po upływie terminu ważności Yogurt „Jogo” (3 % of fat) - tests performed 7 days after the expire date has ended					
γ [s ⁻¹]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	1,13124	0,92882	0,18242	0,00254	0,98
50	0,70036	0,60100	0,09936	0,00278	0,98
70	0,52348	0,44538	0,07810	0,00319	0,97
100	0,37284	0,32009	0,05275	0,00197	0,99
150	0,28745	0,23818	0,04927	0,00379	0,95

Tabela 3

Wartości parametrów reologicznych jogurtu naturalnego (o zaw. 2,2 % tłuszczu) w zależności od czasu dojrzewania.

Rheological parameters for a natural yogurt (2,2 % of fat) depending on its ageing time.

Jogurt „Jogo” (2,2 % tłuszczu) - badania 2 dni przed upływem terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (2,2 % of fat) - tests performed 2 days before the expire date					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	0,39983	0,25297	0,14686	0,00441	0,98
50	0,19072	0,14620	0,04452	0,00173	0,98
70	0,13212	0,10520	0,02692	0,00126	0,98
100	0,09658	0,07965	0,01693	0,00116	0,98
150	0,07265	0,06397	0,00868	0,00258	0,98
Jogurt „Jogo” (2,2 % tłuszczu) - badania w dniu terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (2,2 % of fat) - tests performed on the expire day					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	0,32021	0,22295	0,09726	0,0035	0,98
50	0,17285	0,13970	0,03315	0,00197	0,99
70	0,12479	0,10524	0,01955	0,00198	0,98
100	0,09227	0,07952	0,01275	0,00167	0,98
150	0,06913	0,06134	0,00779	0,00172	0,96
Jogurt „Jogo” (2,2 % tłuszczu) - badania 4 dni po upływie terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (2,2 % of fat) - tests performed 4 days after the expire date has ended					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	0,40308	0,26921	0,13387	0,00388	0,99
50	0,20407	0,13263	0,04144	0,00190	0,99
70	0,1481	0,11892	0,02489	0,00145	0,99
100	0,10660	0,09198	0,01462	0,00175	0,99
150	0,07884	0,06864	0,01020	0,00191	0,98
Jogurt „Jogo” (2,2 % tłuszczu) - badania 7 dni po upływie terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (2,2 % of fat) - tests performed 7 days after the expire date has ended					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	0,42410	0,29242	0,13168	0,00369	0,99
50	0,22168	0,17533	0,04635	0,00187	0,99
70	0,15561	0,13191	0,02370	0,00177	0,99
100	0,11477	0,09744	0,01733	0,00135	0,99
150	0,08584	0,07650	0,00934	0,00274	0,98

Tabela 4

Wartości parametrów reologicznych jogurtu naturalnego (o zaw. 3,2 % tłuszczu) w zależności od czasu dojrzewania.

Rheological parameters for a natural yogurt (3,2 % of fat) depending on its ageing time.

Jogurt „Jogo” (3,2 % tłuszczu) - badania 2 dni przed upływem terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (3,2 % of fat) - tests performed 2 days before the expire date					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	1,31731	0,83060	0,48671	0,00507	0,99
50	0,68255	0,51330	0,16925	0,00337	0,99
70	0,47841	0,38253	0,09588	0,00354	0,97
100	0,35050	0,28156	0,06894	0,00315	0,99
150	0,25635	0,20219	0,05416	0,00320	0,99
Jogurt „Jogo” (3,2 % tłuszczu) - badania w dniu terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (3,2 % of fat) - tests performed on the expire day					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	1,24088	0,81776	0,42312	0,00471	0,99
50	0,65638	0,50586	0,15052	0,00287	0,99
70	0,45897	0,37292	0,08605	0,00243	0,99
100	0,34303	0,28142	0,06161	0,00282	0,99
150	0,25973	0,20748	0,05225	0,00370	0,99
Jogurt „Jogo” (3,2 % tłuszczu) - badania 4 dni po upływie terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (3,2 % of fat) - tests performed 4 days after the expire date has ended					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	1,49092	0,88873	0,60219	0,00589	0,99
50	0,70175	0,52474	0,17701	0,00281	0,99
70	0,47886	0,38361	0,09525	0,00241	0,99
100	0,35283	0,28361	0,06922	0,00248	0,99
150	0,26144	0,20912	0,05232	0,00333	0,99
Jogurt „Jogo” (3,2 % tłuszczu) - badania 7 dni po upływie terminu ważności					
Yogurt „Jogo” (3,2 % of fat) - tests performed 7 days after the expire date has ended					
γ [s^{-1}]	η_0 [Pa·s]	η_e [Pa·s]	A	B	R
30	1,41421	0,90231	0,51190	0,00400	0,99
50	0,72511	0,53743	0,18768	0,00247	0,99
70	0,49596	0,38589	0,11007	0,00194	0,99
100	0,36533	0,29103	0,07430	0,00254	0,99
150	0,26681	0,20878	0,05803	0,00268	0,99

Wnioski

1. Istnieje zależność pomiędzy wartościami parametrów reologicznych a czasem dojrzewania jogurtu – przy zachowaniu względnie stałej wartości parametru n następuje wzrost parametru k . Podobnie jest w przypadku drugiej serii badań. Przy zachowaniu względnie stałej wartości parametru B , następuje wzrost parametru A (odpowiadającego za lepkość badanego medium) oraz wartość lepkości równowagowej η_e . Zmiana η_e następuje w sposób paraboliczny, osiągając swoje minimum w dniu terminu przydatności, a następnie wzrasta osiągając wartość najwyższą spośród wszystkich serii pomiarowych.
2. Lepszy opis danych doświadczalnych uzyskuje się za pomocą modelu Herschela-Bulkley'a niż modelu Ostwalda de Waele'a.
3. Istnieje zależność pomiędzy parametrami reologicznymi a strukturą emulsji badanego medium.

Literatura

- [1] Basak R., Ramaswamy H. S.: Simultaneous evaluation of shear rate and time dependency of stirred yogurt rheology as influenced by added pectin and strawberry concentrate. *J. Food Eng.*, 1994, **21**, 385-393.
- [2] Benezech T., Maingonnat J. F.: Flow properties of stirred yogurt: Modelling and influence of cooling conditions. In *Theoretical and Applied Rheology*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1992, pp. 693-695.
- [3] Benezech T., Maingonnat, J.F.: Characterisation of the rheological properties of yogurt- A review. *J. Food Eng.*, 1994, **2(4)**, 447-472.
- [4] Butler F., McNulty.: Time dependent rheological characterisation of buttermilk at 5°C Department of Agricultural and Food Engineering, University College Dublin, Earlsfort Terrace, Dublin, 1994.
- [5] Cheng D. C., Evans F.: Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *Br. J. Appl. Physics*, 1965, **16**, 1599-1617.
- [6] De Kee D., Code R. K., Turcotte, G.: Flow properties of time-dependent foodstuffs. *J. Rheol.*, 1983, **27(6)**, 581-604.
- [7] Ferguson J., Kębłowski Z.: *Reologia stosowana płynów*, Wyd. PŁ, Łódź 1995.
- [8] Gilewicz J.: *Emulsje*. PWN. Warszawa 1957.
- [9] McClements D.J.: *Food emulsions: principles, practices and techniques*. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [10] O'Donnell H. J., Butler F.: Time-dependent viscosity of stirred yogurt. Part I: couette flow. *J. Food Eng.*, 2002, **51**, 249-254.
- [11] Ramaswamy H. S., Basak S.: Rheology of stirred yogurts. *J. Text. Stud.*, 1991, **22**, 231-241.
- [12] Steventon A.J., Parkinson C.J., Freyer P. J., Bottomley R. C.: The rheology of yogurt. In *Rheology of Food, Pharmaceutical and Biological Materials with General Rheology*, Elsevier Applied Science. London 1990, pp. 196-210.
- [13] Tan C.T.: Beverage emulsions. In K. Larsson, & S.E. Friberg (Eds.), *Food emulsions*, Marcel Dekker., New York. 1990, pp. 445-478.


- [14] Tiu C., Boger, D. V.: Complete rheological characterisation of time dependent food products. *J. Text. Stud.*, 1974, **5**, 329-338.
- [15] Weltmann, R. N.: Breakdown of thixotropic structure as function of time. *J. Appl. Physics*, 1943, **14**, 343-350.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF YOGURTS DEPENDING ON THEIR AGEING TIME

S u m m a r y

Nine samples of natural yogurts, their fat content varying (from 1, 0 to 4, 3 %), were tested. For the purpose of determining a viscosity and shear stress, samples of five types of yogurts having different expire dates were investigated during a 240 s long shearing testing procedures, at the constant shearing rates of: 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, and 500 s⁻¹. Another four types of yogurts were investigated in a similar way; each sample was tested during a period of 723 s at the constant shearing rates of 30, 50, 70, 100, and 150 s⁻¹. Some rheological parameters were measured; then, a trial was made to describe those parameters using rheological models. The investigation results were compared with the emulsion structure of the medium investigated.

On the basis of experiments performed it was stated that there was a relationship between the values of rheological parameters and the ageing time of yoghurt, as well as a relationship between the rheological parameters and the emulsion structure of the medium tested. The experimental data were better adjusted using a Herschel-Bulkley model than an Ostwald-de Waele model.

Keywords: yogurt, rheology, texture, time of ageing 

IRENA OZIMEK, KRYSZYNA GUTKOWSKA,
SYLWIA ŻAKOWSKA-BIEMANS

POSTRZEGANIE PRZEZ KONSUMENTÓW ZAGROŻEŃ ZWIĄZANYCH Z ŻYWNOSCIĄ

Streszczenie

Celem pracy było określenie stanu świadomości polskich konsumentów o istniejących i potencjalnych zagrożeniach związanych z żywnością. W okresie 4–11 grudnia 2003 r. na ogólnopolskiej reprezentatywnej 1000-osobowej próbie dorosłych konsumentów zostało zrealizowane badanie ankietowe nt. „Poziom świadomości konsumentów w zakresie zagrożeń związanych z żywnością”.

Na podstawie analizy wyników można stwierdzić, że polscy konsumenci dostrzegają występowanie pewnych zagrożeń w produkcji i dystrybucji żywności, związanych zwłaszcza ze stosowaniem w żywieniu zwierząt pasz zawierających mączkę kostną oraz stosowaniem chemicznych środków ochrony roślin. Stosunkowo wysoki był też poziom świadomości występujących zagrożeń w związku ze stosowaniem antybiotyków oraz substancji dodatkowych do żywności. Tak postrzegane zagrożenia znalazły również potwierdzenie w wyrażonych przez respondentów opiniach nt. odczuwanego ryzyka podczas spożywania żywności, związanego m.in. z obecnością substancji dodatkowych i pozostałością chemicznych środków ochrony roślin. Natomiast w niewielkim stopniu obawiali się respondenci ataków bioterrorystycznych w odniesieniu do żywności. Podkreślić należy, że zarówno poziom wykształcenia oraz wiek respondentów były zmiennymi istotnie wpływającymi na postrzeganie zagrożeń związanych z żywnością.

Stan świadomości konsumentów nt. zagrożeń związanych z żywnością należy ocenić jako niski, stąd postuluję się podjęcie działań edukacyjnych w tym zakresie.

Słowa kluczowe: żywność, konsument, zagrożenia związane z żywnością.

Wprowadzenie

Zagrożenia związane z żywnością są definiowane jako występowanie czynnika biologicznego, chemicznego lub fizycznego w żywności lub paszy, bądź stan żywności lub paszy mogący powodować negatywne skutki dla zdrowia [9]. Zagrożenia są to więc niepożądane zanieczyszczenia chemiczne, wśród których można wyróżnić zanieczyszczenia środowiskowe (np. pestycydy, metale) lub technologiczne (np. środki czystości, leki weterynaryjne). Do zagrożeń zaliczane są również zagrożenia fizyczne

Dr inż. I. Ozimek; dr hab. K. Gutkowska, prof. SGGW; dr inż. S. Żakowska-Biemans, Katedra Organizacji i Ekonomiki Konsumpcji, Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa, ozimeki@alpha.sggw.waw.pl

(mechaniczne lub promieniotwórcze), wzrost lub przeżycie drobnoustrojów, a także wytwarzanie lub utrzymywanie się toksyn mikrobiologicznych, enzymów lub produktów metabolizmu, które mogą wpłynąć na bezpieczeństwo i jakość żywności [6].

Specyficzną grupę zagrożeń dla zdrowia konsumenta stanowią te zidentyfikowane niedawno, np. choroba szalonych krów. Ponadto rozwój inżynierii genetycznej może niekiedy stwarzać różnego rodzaju zagrożenia dotychczas nieznanne [7].

Na każdym etapie produkcji żywności, począwszy od pasz dla zwierząt, a kończąc na wydawaniu gotowych posiłków w punktach żywienia zbiorowego, mogą wystąpić także zagrożenia terrorystyczne. Właściwe znakowanie i związana z tym możliwość identyfikacji poszczególnych surowców, produktów i partii towarów stanowią podstawowy warunek skutecznego działania wszelkich służb kontrolnych i inspekcyjnych, mające na celu m.in. minimalizację możliwości ataku terrorystycznego [10]. Przyjęte w Unii Europejskiej rozwiązania prawne w zakresie znakowania zwierząt, pasz i żywności mogą znacznie ułatwiać przeciwdziałanie zagrożeniom bioterrorystycznym, ponieważ podstawowym warunkiem stwarzającym możliwość wyeliminowania z obrotu produktu stwarzającego zagrożenie dla zdrowia lub życia człowieka jest możliwość jego identyfikacji.

Waga zagrożeń związanych z żywnością znalazła swoje odzwierciedlenie w obowiązującym w naszym kraju od 1 maja 2004 r. rozporządzeniu (WE) Nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z 28 stycznia 2002 r., ustanawiającym ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego oraz procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności, a ponadto powołującym Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności¹. Właśnie w tym rozporządzeniu zwrócono m.in. uwagę na konieczność monitorowania żywności, pasz, zwierząt hodowlanych oraz wszelkich substancji przeznaczonych do dodania do żywności lub pasz, bądź które można do nich dodać na wszystkich etapach produkcji, przetwarzania i dystrybucji. Podmioty działające na rynku żywności, jak też i rynku pasz, powinny móc zidentyfikować każdą osobę, która dostarczyła im środek spożywczy, paszę, zwierzę hodowlane lub substancję przeznaczoną do dodania do żywności lub pasz, bądź którą można do nich dodać [9].

Ponadto w Polsce funkcjonuje ustawa z dnia 11 maja 2001 r. *o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia* [11], która wprowadza obowiązek stosowania przez producentów oraz wprowadzających do obrotu żywność zasad systemu HACCP, a w odniesieniu do producentów na etapie produkcji pierwotnej obowiązek wdrożenia i stosowania zasad Dobrej Praktyki Produkcyjnej (GMP) oraz Dobrej Praktyki Higienicznej (GHP), które są z kolei podstawą do wprowadzenia systemu HACCP [5].

Według Griffina (cyt. za Frewer i Miles [2]), poświęcenie uwagi zagrożeniom związanym z żywnością w aktach prawnych UE jest konsekwencją nie tylko

¹ Zmienione rozporządzeniem: Rozporządzenie 1642/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 lipca 2003 roku zmieniające rozporządzenie 178/2002 ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd Bezpieczeństwa Żywności oraz ustalające procedury w sprawach bezpieczeństwa żywności.

obiektywnie istniejących negatywnych skutków spożywania żywności o nieodpowiedniej jakości zdrowotnej (np. skażonej prionami wywołującymi BSE, *E. coli*, dioksynami), ale też subiektywnie postrzeganych wśród konsumentów obaw dotyczących bezpieczeństwa żywności.

Instytucjonalne struktury zapewniające bezpieczeństwo żywności nie stanowią jedyne gwaranta jego osiągnięcia, istotna jest również świadomość konsumentów o możliwości wystąpienia ryzyka w łańcuchu żywnościowym i wzajemne oddziaływanie tych dwóch segmentów. Można sądzić, że konsument świadomy umie rozpoznać symptomy zagrożenia bezpieczeństwa żywności, wartościuje stopień tego zagrożenia i potrafi na niego reagować. To także konsument odpowiedzialny, który swoją działalnością nie przyczynia się do tworzenia nowych zagrożeń. Taki konsument jest sprzymierzeńcem instytucji zajmujących się bezpieczeństwem żywności. Postrzeganie przez konsumentów zagrożeń związanych z żywnością zależy przede wszystkim od wiedzy, jaką mają oni w tym zakresie. Inaczej mówiąc, instytucje zapewniające bezpieczeństwo żywności powinny wpływać na kształtowanie świadomości konsumentów. Dobór skutecznych instrumentów kształtowania tej świadomości wymaga przede wszystkim poznania postaw oraz określenia, odczuwanych przez konsumentów, czynników ryzyka związanego z żywnością.

Celem pracy było określenie stanu świadomości polskich konsumentów w zakresie istniejących i potencjalnych zagrożeń związanych z produkcją lub obrotem żywnością.

Materiał i metody badań

Badanie ankietowe (w ramach badania typu omnibus) nt. „Poziom świadomości konsumentów w zakresie zagrożeń związanych z żywnością” zostało zrealizowane w okresie 4–11 grudnia 2003 r. na ogólnopolskiej reprezentatywnej 1000-osobowej próbie dorosłych konsumentów. W celu zapewnienia reprezentatywności populacji ogólnopolskiej w badaniu zastosowano losowo-kwotowy dobór próby. W każdym z 16 województw miejscowości podzielono na trzy klasy: miasto wojewódzkie, pozostałe miasta na terenie województwa oraz wieś. W województwach o dużej liczbie ludności klasa „pozostałe miasta na terenie województwa” dodatkowo podzielono, w zależności od wielkości miasta, na 2–6 kategorii. W województwach mazowieckim i śląskim wprowadzono również podział na dwie warstwy w klasie „wieś”. W efekcie otrzymano podział Polski na 65 warstw uwzględniających podział administracyjny kraju oraz typ i wielkość miejscowości w danym województwie. Założoną liczebność próby podzielono na warstwy, proporcjonalnie do liczby ludności w warstwie i wybór próby realizowano etapami.

Zawarte w kwestionariuszu pytania dotyczące zagrożeń związanych z żywnością zostały sformułowane w postaci sekwencji stwierdzeń, wobec których respondenci wyrażali określony stopień zgodności. Do zbadania stopnia zgodności respondentów z zawartymi w pytaniach stwierdzeniami zastosowano 5-stopniową skalę. Zakresem badań objęto określenie stopnia ryzyka postrzeganego przez konsumentów, a

związanego z wybranymi etapami produkcji i dystrybucji żywności. W tym pytaniu respondenci mieli możliwość wybrania jednej z ocen w skali 5-stopniowej, gdzie „1” oznaczało – minimalne ryzyko, a „5” maksymalne ryzyko. Ponadto zakresem badań objęto poznanie opinii respondentów nt. odczuwanego przez nich ryzyka związanego ze spożyciem żywności, a dotyczącego takich kwestii, jak obecność w niej: substancji dodatkowych, drobnoustrojów chorobotwórczych, genetycznie zmodyfikowanych składników, hormonów. Pytanie dotyczyło także zagrożeń związanych z ryzykiem ataku bioterrorystycznego oraz z BSE. Również w odniesieniu do tego pytania zastosowano skalę 5-stopniową, gdzie ocena „1” oznaczała, że w ogóle respondent nie obawia się ryzyka związanego z danym zjawiskiem, a „5” – że respondent bardzo się go obawia.

W analizie wyników wykorzystano statystykę opisową (średnią ocenę i odchylenie standardowe) oraz przedstawiono procentowy udział poszczególnych ocen ze skali od 1 do 5. W interpretacji wyników posłużono się sumą ocen „4” i „5”, a więc ocen z górnego pułapu skali, wskazujących na dużą i bardzo dużą zgodność respondentów z danym stwierdzeniem. W celu określenia statystycznej istotności związku pomiędzy zmiennymi zastosowano statystykę χ^2 [3]. W analizie statystycznej posłużono się programem SPSS PL 11.5 for Windows.

Wśród uczestników badania 63,6% stanowili mieszkańcy miast, a 36,4% ankietowanych było ze wsi. Najliczniej reprezentowaną grupą wyróżnioną ze względu na poziom wykształcenia byli ankietowani ze średnim wykształceniem (35,0%), najmniej liczną (11,3%) stanowili badani z wyższym wykształceniem. Szczegółową charakterystykę badanej populacji przedstawiono w tab. 1.

Wyniki i dyskusja

Wśród ocenianych, wybranych etapów produkcji żywności największe zagrożenie stanowiło, zdaniem respondentów, żywienie zwierząt paszą zawierającą mączkę kostną. Średnia ocena ryzyka tego etapu produkcji żywności była najwyższa wśród ocenianych i wyniosła 4,01, co zostało także potwierdzone wysokim udziałem ocen 4 i 5, wynoszącym prawie 70% (tab. 2). Jednocześnie warto podkreślić, że tylko 27,9% respondentów obawiało się BSE (tab. 3). Udział respondentów, uznających możliwość powstania zwiększonego zagrożenia żywności na etapie karmienia zwierząt paszą zawierającą mączkę kostną, wzrastał wraz z wiekiem – taką opinię wyrażało 23,7% ankietowanych będących w wieku 18–24 lata oraz ponad 40% powyżej 35 roku życia. Również poziom wykształcenia różnicował opinie respondentów w tym zakresie, w sposób statystycznie istotny. Na zagrożenie żywności związane z tym etapem produkcji wskazało bowiem 35,5% ankietowanych z wykształceniem podstawowym i 49,1% z wykształceniem wyższym.

Struktura społeczno-demograficzna próby [%].
The socio-demographic profile of respondents [%].

Wyszczególnienie / Specification	Udział /Proportion [%] N = 1000
Płeć / Sex	
Mężczyźni / Men	47,9
Kobiety / Women	52,1
Wiek respondentów: / Age of respondents:	
18–24 lata / years	15,5
25–34 lata / years	18,4
35–44 lata / years	17,6
45–54 lata / years	20,2
55–64 lata / years	11,5
65 lat i więcej / 65 years and more	16,9
Miejsce zamieszkania / Place of residence	
Wieś / Rural areas	36,4
Miasto do 20 tysięcy / Cities up to 20 thousand inhabitants	12,3
20 – 100 tysięcy / thousand	20,2
101 – 500 tysięcy / thousand	19,2
501 tysięcy i więcej mieszkańców / 501 thousand inhabitants and more	11,9
Wykształcenie / Level of education	
Podstawowe / Primary	28,0
Zasadnicze zawodowe / Lower vocational education	25,7
Średnie / Secondary education	35,0
Wyższe / Higher education	11,3

Źródło: badanie własne
Source: own research of the authors

Tabela 2

Określenie przez respondentów stopnia ryzyka związanego z wybranymi etapami produkcji i dystrybucji żywności.

The risk associated with the selected stages of food production and food distribution in the opinion of respondents.

Wybrane etapy produkcji i dystrybucji żywności Selected stages of food production and food distribution	Średnia ocena ± odchylenie standardowe Mean score ± standard deviation	Ocena / Scale [% odpowiedzi] [Per cent proportions of all the responses]					Brak opinii [% odpowiedzi] No opinion [Per cent proportion of all the responses]
		1	2	3	4	5	
Stosowanie w żywieniu zwierząt pasz zawierających mączkę kostną Adding osseous meal supplementation to animal diet	4,01 ± 0,99	3,4	5,7	21,1	27,1	41,4	1,3
Stosowanie chemicznych środków ochrony roślin Applying chemical plant protection agents	3,73 ± 1,17	4,9	9,1	27,5	26,4	31,0	1,0
Stosowanie antybiotyków w leczeniu zwierząt Administering antibiotics to medically animals	3,65 ± 1,12	4,0	8,2	34,1	26,9	25,5	1,3
Stosowanie substancji dodatkowych do żywności Using additives supplementation to food	3,65 ± 1,11	3,6	9,8	30,9	30,7	23,6	1,5
Sposób przechowywania żywności Methods of storing the food	3,42 ± 1,24	8,0	12,8	32,2	23,9	21,9	1,3
Warunki sprzedaży żywności Food sale conditions	3,41 ± 1,25	7,4	16,0	29,4	23,4	22,5	1,3

Źródło: badanie własne

Source: own research of the authors

Ponad połowa ankietowanych wymieniła stosowanie: chemicznych środków ochrony roślin, antybiotyków w leczeniu zwierząt oraz substancji dodatkowych, jako tych elementów produkcji żywności, które mogą nieść ze sobą duże ryzyko. Według respondentów, z występowaniem ryzyka w łańcuchu żywnościowym w mniejszym stopniu związane były: sposób przechowywania żywności oraz warunki jej sprzedaży, o czym świadczą średnie oceny wynoszące odpowiednio: 3,42 i 3,41 (tab. 2).

Analizie poddano również opinie respondentów na temat odczuwanego ryzyka związanego ze spożywaniem żywności, w której mogą być obecne substancje dodatkowe, pozostałości chemicznych środków ochrony roślin czy drobnoustroje chorobotwórcze (tab. 3).

Tabela 3

Określenie przez respondentów czynników ryzyka, odczuwanych przez nich w związku ze spożywaniem żywności.

Risk factors as specified by the respondents surveyed which they believe are attributed to food consumed by them.

Czynniki ryzyka związane ze spożywaniem żywności Risk factors attributed to food consumed	Średnia ocena ± odchylenie standardowe Mean score ± standard deviation	Ocena / Scale [% odpowiedzi] [Per cent proportions of all the responses]					Brak opinii [% odpowiedzi] No opinion [Per cent proportion of all the responses]
		1	2	3	4	5	
Obecność substancji dodatkowych The presence of additives	3,10 ± 1,39	18,0	15,4	26,6	20,5	18,9	0,6
Pozostałości chemicznych środków ochrony roślin Residues of chemical plant protection agents	3,07 ± 1,38	17,4	17,9	24,7	21,4	18,2	0,5
Obecność drobnoustrojów chorobotwórczych (np. <i>Salmonella</i>) Presence of pathogens (e.g. <i>Salmonella</i>)	2,93 ± 1,38	19,1	21,2	24,9	18,6	15,8	0,6
Obecność genetycznie zmodyfikowanych składników Presence of GMO	2,92 ± 1,47	23,8	17,5	23,2	16,5	18,1	0,9
Obecność hormonów Presence of hormones	2,89 ± 1,41	21,8	19,1	24,1	19,3	14,9	0,7
Atak bioterrorystyczny (np. dodanie szkodliwej substancji do sprzedawanej żywności) Bioterrorism (e.g. adding a contaminant to food products)	2,71 ± 1,55	32,4	18,0	17,2	12,8	18,9	0,8
Choroba szalonych krów, tzw. BSE Mad cow disease - BSE	2,51 ± 1,55	40,4	14,8	16,4	10,7	17,2	0,4

Źródło: badanie własne.

Source: own research of the authors.

Pomimo istnienia regulacji prawnych, które ściśle precyzują zasady i poziom oraz rodzaje substancji dodatkowych dozwolonych do stosowania w produkcji żywności, stwierdzono, że ankietowani w największym stopniu obawiali się substancji dodatkowych w żywności – średnia ocena w skali 5-stopniowej wyniosła 3,10 (tab. 3). Opinię tę różnicowały statystycznie istotnie ($p < 0,05$) takie zmienne, jak: wiek, ocena obecnych warunków materialnych gospodarstwa oraz poziom wykształcenia respondentów. W odniesieniu do wieku ankietowanych odnotowano, że w najmniejszym stopniu obawiali się substancji dodatkowych najmłodszy ankietowani, tj. w wieku 18-24 lat. Spośród nich 27,7% zadeklarowało, że obawiają się obecności substancji dodatkowych w żywności, podczas gdy wśród starszych respondentów procentowy udział ocen 4 i 5 był wyższy i wynosił 35,5%. Obawy przed substancjami dodatkowymi w żywności w najmniejszym stopniu odczuwali ankietowani z

wykształceniem podstawowym (33,2%), natomiast największe obawy mieli ankietowani z wykształceniem zawodowym (43,6%). Stwierdzono, że respondenci oceniający obecną sytuację materialną swojego gospodarstwa domowego jako dobrą (27,8%), w najmniejszym stopniu postrzegali zagrożenie substancjami dodatkowymi podczas spożywania żywności, natomiast w największym stopniu – ankietowani oceniający tę sytuację jako przeciętną (41,5%).

Około 40% respondentów wymieniło pozostałości chemicznych środków ochrony roślin jako drugie istotne ($p < 0,05$) zagrożenie bezpieczeństwa spożywanej przez nich żywności. Na opinie dotyczące obaw przed pozostałościami chemicznych środków ochrony roślin statystycznie istotnie wpływał: wiek, poziom wykształcenia respondentów oraz liczba osób w gospodarstwie domowym respondentów.

W najmniejszym stopniu pozostałości chemicznych środków ochrony roślin obawiali się ankietowani wywodzący się z 5-osobowych gospodarstw domowych (28,0%), natomiast w pozostałych gospodarstwach domowych około 40% respondentów deklaroowało swoje obawy w tym zakresie. Najrzadziej swoje obawy wyrażali respondenci najmłodsi, tj. w wieku 18-24 lata (27,7%), najczęściej zaś ankietowani w wieku 45-64 lata (ok. 47%). W odniesieniu do wykształcenia respondentów odnotowano zależność wprost proporcjonalną, im wyższy był poziom wykształcenia respondentów, tym większe były obawy przed pozostałościami chemicznych środków ochrony roślin (34,4% ankietowanych z wykształceniem podstawowym i 41,6% z wykształceniem wyższym).

Zróżnicowany skład chemiczny surowców pochodzenia roślinnego i zwierzęcego powoduje, że problem ich jakości mikrobiologicznej jest bardzo złożony. Zagrożenia mikrobiologiczne surowców spożywczych, to przede wszystkim powszechnie występująca mikroflora saprofityczna oraz patogenna przenikająca z gleby, powietrza, wody, organizmów żywych. Spotykane są tutaj takie rodzaje drobnoustrojów chorobotwórczych dla człowieka, jak m.in. *Listeria*, *Staphylococcus*, *Shigella*, *Salmonella*, *Vibrio*, *Clostridium*. Skutki tych zakażeń wyrażają się nie tylko niekorzystnymi zmianami składu chemicznego, ale również mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi [4]. Na podstawie uzyskanego materiału źródłowego stwierdzono, że ryzyko związane z obecnością drobnoustrojów chorobotwórczych w żywności zostało przez ankietowanych wskazane dopiero na 3. miejscu (średnia ocena w skali 5-stopniowej wyniosła 2,93). Opinie ankietowanych w tym zakresie różnicował w sposób statystycznie istotny ($p < 0,05$) wiek oraz poziom wykształcenia i liczba osób w gospodarstwie domowym respondentów. I tak, w najmniejszym stopniu obecności drobnoustrojów chorobotwórczych obawiali się ankietowani wywodzący się z 5-osobowych gospodarstw domowych (22,0%), natomiast w największym stopniu – respondenci z 2-osobowych gospodarstw domowych (42,4%). W odniesieniu do poziomu wykształcenia respondentów stwierdzono, że im wyższe wykształcenie mieli respondenci, tym rzadziej deklarowali występowanie obaw przed obecnością drobnoustrojów chorobotwórczych w żywności (37,9% z wykształceniem podstawowym i 28,3% z wykształceniem wyższym). Najrzadziej swoje obawy

wyrażali respondenci najmłodsi, tj. w wieku 18-24 lata (23,2%), najczęściej ankietowani powyżej 45. roku życia (ok. 40%).

W najmniejszym stopniu ankietowani postrzegali ryzyko w odniesieniu do ataku bioterrorystycznego oraz choroby szalonych krów (średnia wyniosła odpowiednio: 2,71 i 2,51). Opinie ankietowanych na temat obaw przed atakiem bioterrorystycznym statystycznie istotnie ($p < 0,05$) różnicował wiek badanych, ocena obecnych warunków materialnych gospodarstwa, poziom wykształcenia respondentów i liczba osób w gospodarstwie domowym. Stwierdzono zależność, że wraz z wiekiem ankietowanych wzrastał udział osób deklarujących swoje obawy w tym zakresie (25,8% wśród najmłodszych respondentów i 38,2% wśród najstarszych). Natomiast im wyższy był poziom wykształcenia respondentów, tym mniejsze odnotowano obawy przed atakiem bioterrorystycznym (36,5% ankietowanych z podstawowym i 37,9% z zawodowym wykształceniem, a 18,4% z wykształceniem wyższym). W odniesieniu do liczby osób w gospodarstwie domowym, w największym stopniu ataku bioterrorystycznego obawiali się respondenci z 2-osobowych gospodarstw domowych (36,2%), w najmniejszym stopniu – z 4-osobowych gospodarstw domowych (23,5%). Najczęściej ankietowani oceniający niekorzystnie sytuację materialną swojego gospodarstwa domowego deklarowali największe obawy przed atakiem bioterrorystycznym (37,8%), najrzadziej zaś oceniający swoją sytuację jako dobrą (23,2%). Tak więc odnotowano zależność, że im korzystniejsza była subiektywna ocena sytuacji materialnej gospodarstwa domowego, tym mniejsze wyrażano obawy przed tym zagrożeniem.

Uzyskane wyniki świadczą mogą o niewielkich obawach ze strony polskich konsumentów przed możliwym zagrożeniem atakiem bioterrorystycznym, a przecież jak wskazują Bertrandt [1] oraz Szczawiński i wsp. [10], przeprowadzenie ataku terrorystycznego na sektor rolny jest stosunkowo łatwe.

Opinie ankietowanych na temat obaw przed BSE różnicowały statystycznie istotnie ($p < 0,05$): wiek respondentów oraz płeć, ocena obecnych warunków materialnych gospodarstwa i liczba osób w gospodarstwie domowym. Wraz z wiekiem wzrastał udział osób deklarujących swoje obawy w tym zakresie (18,1% wśród najmłodszych respondentów deklarowało takie obawy, natomiast 33,1% najstarszych respondentów). W odniesieniu do liczby osób w gospodarstwie domowym stwierdzono, że w największym stopniu obawiali się BSE respondenci z gospodarstw domowych jednoosobowych i najliczniejszych (6- i więcej osobowych), udział ocen 4 i 5 wyniósł odpowiednio 33,3% i 33,6%, natomiast w najmniejszym stopniu obawiali się respondenci wywodzący z 5-osobowych gospodarstw domowych (15,7%). Najczęściej ankietowani oceniający jako złą sytuację materialną swojego gospodarstwa domowego deklarowali największe obawy przed BSE (33,3%).

Z badań zrealizowanych w roku 2001 wśród niemieckich, holenderskich oraz amerykańskich konsumentów [8] wynika, że w największym stopniu zachorowania na chorobę Creutzfeldta Jakoba (CJD) obawiali się konsumenci niemieccy (średnia w skali 9-stopniowej wyniosła 3,42), oni też wykazywali największe obawy przed

jedzeniem wołowiny – średnia 6,27, a także najczęściej deklarowali, że zredukowali jej spożycie po przypadkach stwierdzenia BSE (58,1%).

Na podstawie wyników badań własnych dowiedziono występującego wśród polskich konsumentów poczucia zagrożenia, związanego zarówno ze spożywaniem żywności, jak również z pewnymi działaniami, jakim poddawana jest żywność w różnych etapach jej produkcji, przetwarzania, przechowywania i sprzedaży.

Podobnie, jak zachodnioeuropejscy konsumenci [2], polscy konsumenci odczuwają obawy dotyczące bezpieczeństwa żywności. Jakkolwiek wyniki badań wskazują, że Polacy nie obawiają się w tak dużym stopniu choroby BSE, jak konsumenci z innych krajów [8], to zdaniem większości badanych, największe zagrożenie dla bezpieczeństwa żywności stanowi stosowanie w żywieniu zwierząt pasz zawierających mączkę kostną.

Reasumując, poziom świadomości konsumentów, w zakresie bezpieczeństwa produkcji i dystrybucji żywności oraz zagrożeń dla człowieka, jakie mogą wystąpić w związku ze spożywaniem żywności o nieodpowiedniej jakości zdrowotnej, trzeba ocenić jako niski, stąd należy postulować działania edukacyjne, które by ten poziom świadomości istotnie zwiększyły.

Wnioski

1. Polscy konsumenci postrzegali występowanie zagrożeń związanych z produkcją i dystrybucją żywności, zwłaszcza z uwagi na stosowanie w żywieniu zwierząt pasz zawierających mączkę kostną.
2. Respondenci w niewielkim stopniu wyrażali obawę przed możliwością ataków bioterrorystycznych w odniesieniu do żywności, które w opinii badaczy tego zagadnienia cechuje stosunkowa łatwość ich pojawienia się, jako przyczyny zagrożenia bezpieczeństwa żywności.
3. Pomimo istnienia regulacji prawnych, ściśle precyzujących zasady, poziom oraz rodzaje substancji dodatkowych dozwolonych do stosowania w produkcji żywności, stwierdzono, że ankietowani w zakresie odczuwanego ryzyka związanego ze spożywaniem żywności w największym stopniu obawiali się substancji dodatkowych w żywności.
4. Wśród zmiennych szczególnie poziom wykształcenia i wiek różnicował opinie konsumentów. Odnotowano, że konsumenci o wyższym poziomie wykształcenia częściej wykazywali zwiększone obawy w zakresie czynników mogących mieć wpływ na bezpieczeństwo żywności. Natomiast najmłodszy konsumenci rzadziej obawiali się zagrożeń związanych z bezpieczeństwem żywności.
5. Z uwagi na fakt, że stan świadomości polskich konsumentów, dotyczących zagrożeń związanych z żywnością, można określić jako niski, zasadne jest podjęcie działań edukacyjnych w tym zakresie.

Literatura

- [1] Bertrand J.: Bezpieczeństwo żywności wyzwaniem XXI wieku. *Żyw. Czł. Met.*, 2003, **XXX**, 1/2, 7-16.
- [2] Frewer L. J., Miles S. (Eds.): Risk perception, communication and trust. how might consumer confidence in the food supply be maintained? In: *Food, people and society. A European perspective of consumers' food choices*. Springer - Verlag, Berlin Heidelberg 2001, pp. 401-413.
- [3] Górniak J., Wachnicki J.: Pierwsze kroki w analizie danych. SPSS PL for Windows. SPSS Polska, Kraków 2000.
- [4] Jałosińska-Pieńkowska M.: Zagrożenia mikrobiologiczne związane z surowcami pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. W: Kołożyn-Krajewska D. (red.): *Higiena produkcji żywności*. Wyd. SGGW, Warszawa 2003, s. 164-186.
- [5] Kijowski J., Kołożyn-Krajewska D., Sikora T.: Jakość żywności i czynniki ją kształtujące. W: Kijowski J., Sikora T. (red.): *Zarządzanie jakością i bezpieczeństwem żywności. Integracja i informatyzacja systemów*. WNT, Warszawa 2003, s. 1-7.
- [6] Kołożyn-Krajewska D.: Analiza Zagrożeń i Krytyczny Punkt Kontrolny (HACCP). W: Kołożyn-Krajewska D. (red.): *Higiena produkcji żywności*. Wyd. SGGW, Warszawa 2003, s. 48-97.
- [7] Kołożyn-Krajewska D.: Analiza ryzyka zdrowotnego żywności. W: Kołożyn-Krajewska D. (red.): *Higiena produkcji żywności*. Wyd. SGGW, Warszawa 2003, s. 121-130.
- [8] Pennings J. M. E., Wansink B., Meulenberg M. T.G.: A note on modeling consumer reactions to a crisis: The case of the mad cow disease. *Intern. J. Res. Market.*, 2002, **19**, 91-100.
- [9] Rozporządzenie (WE) Nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28 stycznia 2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności. Zmienione rozporządzeniem: Rozporządzenie 1642/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 lipca 2003 roku zmieniające rozporządzenie 178/2002 ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd Bezpieczeństwa Żywności oraz ustalające procedury w sprawach bezpieczeństwa żywności.
- [10] Szczawiński J., Pławińska J., Szczawińska M.: Wpływ zagrożeń bioterrorystycznych na ewolucję systemu identyfikacji żywności. W: *Znakowanie produktów żywnościowych w świetle unijnych rozporządzeń*. Wyd. Wieś Jutra, Warszawa 2004, s. 19-24.
- [11] Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia. *Dz. U.* 2001. Nr 63, poz. 634 z późn. zm.

FOOD RELATED HAZARDS AS PERCEIVED BY THE FOOD CONSUMERS

S u m m a r y

The main objective of this paper was to determine the state of awareness of existing and potential food related hazards among the Polish consumers. In a period from the 4th to 11th of December 2003, a representative sample of 1000 Polish adult consumers was surveyed. In the survey, a questionnaire „The level of the consumers' awareness of food related hazards” was applied. The analysis of selected data indicates that Polish adult consumers do see specific hazards involved in the production and distribution of food; in particular, they believe that the highest risk is connected with adding osseous meal

supplementation to animal diet and with applying chemical agents to protect plants. The respondents surveyed were relatively well aware of risks resulting both from the antibiotics administered to animals during their medical treatment, and from other additives used to supplement food. Furthermore, the consumers' awareness of those main risks as described above was confirmed by their opinions: the consumers expressed they felt risk when consuming food, and it was attributed to the fact that they were aware additives and residues of plant protection chemicals were usually present in foods consumed. On the other hand, the consumers surveyed were not much worried about bioterrorism with regard to food. It should be emphasized that both the level of education and the age of respondents were the variables, which significantly influenced the way the respondents perceived all the hazards involved in food they consumed.

Key words: food, consumer, food related hazards 