



# ŻYWNOSĆ

Nauka  
Technologia  
Jakość

**Nr 3 (52)**

**Kraków 2007**

**Rok 14**

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

**Sekretarz redakcji:** dr Ewa Ślawska; tel. 012/ 662-51-61; 657-69-78;

e-mail: ewaslawska@wp.pl

**Redaktorzy:** prof. dr hab. Bohdan Achremowicz, prof. dr hab. Włodzimierz Grajek, prof. dr hab. Danuta Kolożyn-Krajewska, prof. dr hab. Bogusław Król, prof. dr hab. Krzysztof Krygier, prof. dr hab. Mieczysław Pałasiński, dr Teresa Woźniakiewicz prof. dr hab. Stefan Ziajka  
**Stali współpracownicy:** prof. dr hab. Teresa Fortuna (Kraków), prof. dr hab. Jacek Kijowski (Poznań), dr Grażyna Morkis (Warszawa), prof. AE dr hab. inż. Stanisław Popek (Kraków), prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana (Olsztyn)

**RADA PROGRAMOWA:** prof. dr Antoni Rutkowski (*przewodniczący*), dr hab. Kazimierz Dąbrowski (*sekretarz*), prof. dr hab. Barbara Baraniak, prof. dr hab. Nina Baryłko-Pikielna, prof. dr hab. Józefa Chrzanowska, prof. dr hab. Janusz Czapski, prof. dr hab. Zbigniew Czarniecki, prof. dr hab. Mirosław Fik, prof. dr hab. Józef Fornal, prof. dr hab. Roman A. Grzybowski, prof. dr hab. Jan Iciek, prof. dr hab. Edward Kołakowski, prof. dr hab. Henryk Kostyra, prof. dr hab. Andrzej Lenart, prof. dr hab. Paweł M. Pisulewski, prof. dr hab. Piotr Przybyłowski, prof. dr hab. Zdzisław E. Sikorski, prof. dr hab. Stanisław Tyszkiewicz

**KONSULTANCI NAUKOWI:** prof. dr hab. Zbigniew Duda, prof. dr hab. Jan Kiszka, prof. dr hab. Helena Oberman

**RADA KONSULTACYJNA:** prof. dr Henryk Daun (USA), prof. dr Jerzy Jankun (USA), prof. dr Józef Korolczuk (Francja), prof. dr Marian Naczka (Kanada), prof. dr Jan Pokorny (Czechy), prof. dr Roman Przybylski (Kanada), dr Andrzej Sośnicki (USA), dr Alina Surmacka-Szcześniak (USA), dr John Wojciak (Kanada)

**WYDAWCA:**

POLSKIE TOWARZYSTWO TECHNOLOGÓW ŻYWNOŚCI  
WYDAWNICTWO NAUKOWE PTTŻ

W latach 1994-1999 wydawcą kwartalnika był Oddział Małopolski PTTŻ

© Copyright by Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Kraków 2007

*Printed in Poland*

Wydawanie publikacji dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wzwyższego

ISSN 1425-6959

**ADRES REDAKCJI:**

31-425 KRAKÓW, AL. 29 LISTOPADA 46

Nakład: 700 egz.

---

**SKŁAD I DRUK:**



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków

tel./fax (012) 280-71-51; www.akapit.krakow.pl

e-mail: wn@akapit.krakow.pl

---

# ŻYWNOŚĆ

Organ naukowy PTTŻ – kwartalnik

Nr 3 (52)

Kraków 2007

Rok 14

## SPIS TREŚCI

Od Redakcji .....	3
BOHDAN ACHREMOWICZ, JAROSŁAW KORUS: Potrzeba regulacji zawartości izomerów <i>trans</i> kwasów tłuszczowych w żywności .....	5
AGNIESZKA KITA, GRAŻYNA LISIŃSKA: Ocena składu chemicznego i jakości organoleptycznej mrożonych produktów ziemniaczanych pochodzących z sieci handlowej .....	15
KRZYSZTOF KRYŻA, LUDMIŁA STODOLNIK: Zmiany stabilności oksydacyjnej i fizycznej emulsji niskotłuszczowych w czasie chłodniczego przechowywania .....	28
AGATA WITCZAK: <i>Non-</i> i <i>mono-orto</i> kongenery PCB w wybranych przetworach z bezkręgowców morskich .....	44
ARTUR CIEMIŃIAK: Orównanie wpływu metody grillowania na zawartość benzo[a]pirenu w mięsie kurcząt .....	54
ROŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, JANUSZ CZAPSKI, PATRYCJA BŁASZCZYK: Określenie wpływu odmiany i procesu technologicznego na występowanie smaku gorzkiego w buraku ćwikłowym .....	62
ADAM FLORKIEWICZ, EWA CIEŚLIK, AGNIESZKA FILIPIAK-FLORKIEWICZ: Wpływ odmiany i terminu zbioru na skład chemiczny bulw topinamburu ( <i>Helianthus tuberosus</i> L.) .....	71
TADEUSZ WOJDYŁA, DOROTA WICHROWSKA, ROMAN ROLBIECKI, STANISŁAW ROLBIECKI, BERENIKA WELTROWSKA-MEDZIŃSKA: Zawartość wybranych składników chemicznych w dyni makaronowej świeżej po zbiorach i po przechowywaniu oraz konserwowanej – w zależności od nawadniania i odmiany .....	82
ANNA NOWOTNA, KRZYSZTOF BUKSA, HALINA GAMBUŚ, MAGDLENA GNELA, RAFAŁ ZIOBRO, RENATA SABAT, JAN KRAWONTKA: Użycie mąki całoziarnowej z różnych odmian żyta w piekarstwie .....	90
ELŻBIETA WOJTOWICZ, RENATA ZAWIRSKA-WOJTASIAK, KRZYSZTOF PRZYGOŃSKI: Wpływ procesu sterylizacji parą wodną na zawartość związków lotnych zapachowych w tymianku ( <i>Thymus vulgaris</i> L.) oceniany metodą GC/MS .....	98
RAFAŁ WOŁOSIAK, MICHAŁ RUDNY, ELŻBIETA SKROBEK, ELWIRA WOROBIJ, BEATA DRUŻYŃSKA: Charakterystyka aromatu i właściwości przeciwutleniających wybranych naparów używek i ziół .....	109
HANNA KOWALSKA, SYLWIA JADCZAK: Odwadnianie osmotyczne jabłek w roztworze sacharozy i kwasu askorbinowego .....	119
BEATA SĘKALSKA: Zawartość sztucznych substancji słodzących – aspartamu, acesulfamu-K i sacharynianu sodu w napojach dietetycznych .....	127
PIOTR POKRZYWA, EWA CIEŚLIK, KINGA TOPOLSKA: Ocena zawartości mikotoksyn w wybranych produktach spożywczych .....	139
AGATA SZYMKIEWICZ, LUCJAN JĘDRYCHOWSKI, ANETA WAGNER: Wpływ obróbki termicznej i hydrolizy enzymatycznej na alergenicność białek grochu .....	147
CELINA WIECZOREK, LESŁAW B. LAHUTA: Wpływ niektórych zabiegów kulinarnych na zmiany poziomu węglowodanów rozpuszczalnych w nasionach soczewicy i ciecierzycy .....	159
MARZENA TOMASZEWSKA, ANDRZEJ NERYNG: Wpływ środowiska obróbki cieplnej oraz warunków przechowywania na barwę gotowych produktów ziemniaczanych przygotowanych według technologii gwałtownego schładzania .....	173
URSZULA GAWLIK-DZIKI: Zmiany poziomu związków fenolowych i właściwości przeciwutleniających płynów uzyskanych po trawieniu <i>in vitro</i> chleba pszennego .....	184
IWONA URBAŃSKA, EWA CZARNIECKA-SKUBINA: Częstotliwość spożycia przez młodzież produktów spożywczych oferowanych w sklepikach szkolnych .....	193
ARKADIUSZ STACHOWIAK, WIESŁAW ZWIERZYCKI, KRZYSZTOF BIEŃCZAK, TOMASZ ROCHATKA, PRZEMYSŁAW TYCZEWSKI: Doskonalenie jakości drogowych środków oraz procesu chłodniczego transportu żywności .....	205
GRAŻYNA MORKIS, WIOLETTA KARAS: Problematyka żywnościowa w ustawodawstwie polskim i unijnym .....	219
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, DAGMARA MIERZEJEWSKA: Współczesny leksykon wiedzy o żywności .....	225
STANISŁAW POPEK: Nowe książki .....	227
WŁODZIMIERZ DOLATA, EDWARD POSPIECH: Z żalobnej karty: Wspomnienie o prof. dr hab. Barbarze Dzierżyńskiej-Cybulko .....	230
<b>Technolog Żywności .....</b>	<b>234</b>

Zamieszczone artykuły są recenzowane

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

# FOOD

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

No 3 (52)

Kraków 2007

Vol. 14

## CONTENTS

From the Editor.....	3
BOHDAN ACHREMOWICZ, JAROSŁAW KORUS: The necessity of the regulation on <i>trans</i> fatty acid content in food.....	5
AGNIESZKA KITA, GRAŻYNA LISIŃSKA: The evaluation of chemical composition and organoleptic quality of frozen potato products from retail.....	15
KRZYSZTOF KRYŻA, LUDMIŁA STODOLNIK: The change of oxidative and physical stability of low-fat emulsions during cooling storage.....	28
AGATA WITCZAK: <i>Non-</i> and <i>mono-ortho</i> PCB congeners in selected tinned marine invertebrates.....	44
ARTUR CIEMNIAK: Comparison of grilling method effects on benzo[a]pyrene contents in chicken meat.....	54
ROŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, JANUSZ CZAPSKI, PATRYCJA BŁASZCZYK: Determination of cultivar and technological process effect on the occurrence of bitter taste in red beet.....	62
ADAM FLORKIEWICZ, EWA CIEŚLIK, AGNIESZKA FILIPIAK-FLORKIEWICZ: The cultivar and harvesting time influence on the chemical composition in tubers of Jeruzalem artichoke ( <i>Helianthus tuberosus</i> L.).....	71
TADEUSZ WOJDYŁA, DOROTA WICHROWSKA, ROMAN ROLBIECKI, STANISŁAW ROLBIECKI, BERENIKA WELTROWSKA-MEDZIŃSKA: Content of chosen of chemical components in fresh macaroni summer squash after harvest and after storage as well as stabilized in dependence from irrigation and cultivar...82	
ANNA NOWOTNA, KRZYSZTOF BUKSA, HALINA GAMBUŚ, MAGDLENA GNELA, RAFAŁ ZIOBRO, RENATA SABAT, JAN KRAWONTKA: The use of rye wholemeal from different cultivars in baking.....	90
ELŻBIETA WOJTOWICZ, RENATA ZAWIRSKA-WOJTASIAK, KRZYSZTOF PRZYGOŃSKI: Influence of steam water sterilization process on volatile aroma compounds content in thyme ( <i>Thymus vulgaris</i> L.) estimated by GC-MS method.....	98
RAFAŁ WOŁOSIAK, MICHAŁ RUDNY, ELŻBIETA SKROBEK, ELWIRA WOROBIJ, BEATA DRUŻYŃSKA: The characteristic of aroma and antioxidant properties of chosen infusions of stimulants and herbs.....	109
HANNA KOWALSKA, SYLWIA JADCZAK: Osmotic dehydration of apples in sucrose and ascorbic acid solution.....	119
BEATA SĘKALSKA: Artificial sweeteners: aspartame, acesulfame-K and sodium saccharin content in dietetic beverages.....	127
PIOTR POKRZYWA, EWA CIEŚLIK, KINGA TOPOLSKA: The evaluation of mycotoxins content in selected food product.....	139
AGATA SZYMKIEWICZ, LUCJAN JĘDRYCHOWSKI, ANETA WAGNER: Influence of thermal treatment and enzymatic modification on allergenicity of pea proteins.....	147
CELINA WIECZOREK, LESŁAW B. LAHUTA: Influence of selected culinary processes on alteration of soluble carbohydrates level in lentil and chickpea seeds.....	159
MARZENA TOMASZEWSKA, ANDRZEJ NERYNG: The influence of thermal treatment environment and storage conditions on colour of ready potato products prepared according to cook-chill method.....	173
URSZULA GAWLIK-DZIKI: Changes of the phenolic compounds level and antioxidant activity of liquids obtained after <i>in vitro</i> digestion of wheat bread.....	184
IWONA URBAŃSKA, EWA CZARNIECKA-SKUBINA: Food products consumption frequency of youth offered by school shops.....	193
ARKADIUSZ STACHOWIAK, WIESŁAW ZWIERZYCKI, KRZYSZTOF BIEŃCZAK, TOMASZ ROCHATKA, PRZEMYSŁAW TYCZEWSKI: Quality improvement of transportation units and cooling processes of food transportation.....	205
GRAŻYNA MORKIS, WIOLETTA KARASZ: Food Problems in Polish and EU Legislation.....	219
HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, DAGMARA MIERZEJEWSKA: Food Science Lexicon – Contemporary Terms.....	225
STANISŁAW POPEK: Book Reviews.....	227
WŁODZIMIERZ DOLATA I EDWARD POSPIECH: Obituary Notice – The Memory of prof. dr hab. Barbara Dzierżyńska-Cybulko.....	230
<b>The Food Technologist.....</b>	<b>234</b>

*Only reviewed papers are published*

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

## OD REDAKCJI

Szanowni Państwo,

przekazujemy naszym Czytelnikom kolejny, 3 (52) numer kwartalnika **ŻYWNOSĆ**, w którym zamieściliśmy wiele różnorodnych tematycznie i istotnych merytorycznie artykułów naukowych. Publikujemy też stałe działy naszego kwartalnika, które spotykają się z życzliwym Państwa przyjęciem.

Kraków, wrzesień 2007 r.

Redaktor Naczelny

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

*Tadeusz Sikora*

## **NOWY SKŁAD KOMITETU NAUK O ŻYWNOŚCI PAN WYBRANY NA KADENCJĘ 2007 – 2010**

W dniu 5 lipca 2007 r. ukonstytuował się Komitet Nauk o Żywności PAN. W wyniku przeprowadzonych powszechnych wyborów członków, a następnie po przeprowadzeniu wyborów uzupełniających przez członków Komitetu, skład Komitetu jest następujący:

- **przewodniczący – prof. dr hab. Włodzimierz Bednarski, UWM Olsztyn,**
  - **z-ca przewodniczącego – prof. dr hab. Janusz Czapski, AR Poznań,**
  - **z-ca przewodniczącego – prof. dr hab. Andrzej Lenart, SGGW Warszawa,**
  - **sekretarz naukowy – dr hab. prof. SGGW Wanda Duszkiewicz-Reinhard**
- oraz **członkowie:**

prof. dr hab. Bohdan Achrem-Achremowicz (AR Kraków), prof. dr hab. Barbara Baraniak (AR Lublin), prof. dr hab. Stanisław Bielecki (PŁ, Łódź), prof. dr hab. Józefa Chrzanowska (UP Wrocław), prof. dr hab. Teresa Fortuna (AR Kraków), prof. dr hab. Jan Gawęcki (AR Poznań), prof. dr hab. Antoni Gołachowski (UP Wrocław), prof. dr hab. Roman Grzybowski (IBPRS Warszawa), prof. dr hab. Jan Iciek (PŁ, Łódź), dr hab. prof. AR Henryk Jeleń (AR Poznań), prof. dr hab. Jacek Kijowski (AR Poznań), prof. dr hab. Edward Kołakowski (AR Szczecin), prof. dr hab. Henryk Kostyra (IRZiBŻ PAN Olsztyn), prof. dr hab. Piotr P. Lewicki (SGGW, Warszawa), prof. dr hab. Zdzisława Libudzisz (PŁ, Łódź), prof. dr hab. Stanisław Mleko (AR Lublin), prof. dr hab. Jan Oszmiański (UP Wrocław), prof. dr hab. Jan Pikul (AR Poznań), doc. dr hab. Mariusz Piskuła (IRZiBŻ PAN Olsztyn), prof. dr hab. Andrzej Pisula (SGGW, Warszawa), prof. dr hab. Edward Pospiech (AR Poznań), prof. dr hab. Piotr Przybyłowski (AM Gdynia), prof. dr hab. Tadeusz Sikora (AE Kraków), prof. dr hab. Stefan Smoczyński (UWM Olsztyn), prof. dr hab. Zdzisław Targoński (AR Lublin), prof. dr hab. Erwin Wąsowicz (AR Poznań).

Ponadto stałymi członkami Komitetu są: Prezes Honorowy Komitetu, czł. rzecz. PAN – prof. dr Antoni Rutkowski, czł. rzecz. PAN – prof. dr hab. Adolf Horubała, prezes PTTŻ – prof. dr hab. Danuta Kołożyn-Krajewska, członkowie honorowi: prof. dr hab. Mieczysław Pałasiński (Kraków), prof. dr hab. Nina Baryłko-Pikielna (Warszawa), prof. dr hab. Zbigniew Duda (Wrocław), prof. dr hab. Helena Oberman (Łódź), prof. dr Wincenty Pezacki (Poznań), prof. dr hab. Zdzisław Sikorski (Gdańsk), prof. dr hab. Adam Sroczyński (Łódź).

BOHDAN ACHREMOWICZ, JAROSŁAW KORUS

## POTRZEBA REGULACJI ZAWARTOŚCI IZOMERÓW *TRANS* KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W ŻYWNOŚCI

### Streszczenie

Duże spożycie izomerów *trans* kwasów tłuszczowych sprzyja rozwojowi chorób serca, miażdżycy czy też cukrzycy. Dotyczy to izomerów *trans* powstających w trakcie przetwarzania żywności, natomiast izomery występujące naturalnie w żywności nie wykazują tak niekorzystnego działania. W badaniach przeprowadzonych w latach 2004-2006 stwierdzono, że produkty spożywcze znajdujące się na polskim rynku zawierają stosunkowo dużo wytworzonych przemysłowo izomerów *trans*. Przykłady innych państw wskazują, że zmniejszenie zawartości tych składników w żywności (i tym samym w diecie) można osiągnąć przez odpowiednie regulacje prawne i/lub edukację konsumentów, co prowadzi do presji wywieranej na przemysł spożywczy, której skutkiem jest wprowadzenie na rynek produktów o obniżonej zawartości izomerów *trans* kwasów tłuszczowych.

**Słowa kluczowe:** izomery *trans* kwasów tłuszczowych, regulacje prawne, znakowanie żywności

### Wprowadzenie

W grupie artykułów spożywczych, oferowanych przez rynek, należących do żywności funkcjonalnej, dominują produkty o obniżonej kaloryczności, zawartości tłuszczu i cukru oraz wzbogacone w wielonienasycone kwasy tłuszczowe (WKT). Jest to efektem rosnącej wiedzy o racjonalnym odżywianiu wśród producentów i konsumentów. Aktualne poglądy dietetyków wskazują, że zarówno poziom spożycia tłuszczu, jak i jego skład, mogą być czynnikami ryzyka szeregu schorzeń cywilizacyjnych – otyłości, chorób układu krążenia, nowotworowych, a także upośledzenia funkcji układu odpornościowego. Jak stwierdzono, poziom spożycia tłuszczu może okazać się mniej istotny niż efekty oddziaływania jego składu chemicznego.

Kwasy tłuszczowe jedno- i wielonienasycone charakteryzuje korzystne oddziaływanie prozdrowotne na organizm człowieka, wyrażające się zdolnością zapobiegania

rozwojowi wyżej wymienianych chorób. Natomiast spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych i kwasów w konfiguracji *trans* jest postrzegane jako czynnik ryzyka [5].

Szeroko prowadzone badania wykazały, że spożycie większej ilości izomerów *trans* kwasów tłuszczowych zwiększa w surowicy krwi poziom szkodliwego cholesterolu LDL i obniża poziom korzystnego dla zdrowia cholesterolu HDL oraz podnosi zawartość lipoproteiny (a) wpływającej na niedokrwinną chorobę serca [15, 16]. Spożywanie dużych ilości utwardzonych kwasów tłuszczowych zwiększa ryzyko wystąpienia cukrzycy typu 2 (B) [11]. Długotrwałe badania na setkach tysięcy osób wykazały związek pomiędzy objawami niedotlenienia serca spowodowanego zwężeniem naczyń krwionośnych a wysoką zawartością w diecie kwasów tłuszczowych *trans* [23]. Obecność tych kwasów w pożywieniu lub paszy powoduje u ludzi i zwierząt zahamowanie działania enzymów typu desaturaz, a przez to syntezy niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (kwasu arachidonowego i dokozaheksaenowego). Niedobory tych kwasów powodują zaburzenia widzenia i systemu nerwowego, a także ograniczają rozwój somatyczny. Badania przeprowadzone na noworodkach wykazały, że kwasy tłuszczowe *trans* mogą powodować zaburzenia rozwoju płodowego i niemowlęcego [17]. Izomery *trans* powodują również zmniejszenie zawartości tłuszczu w mleku ssaków, zmniejszają rozrodczość przez generowanie nieprawidłowo zbudowanych plemników i skracanie okresu ciąży oraz zaniżanie poziomu hormonów [12]. Inni badacze sugerują, że kwasy tłuszczowe *trans* są główną przyczyną otyłości w krajach rozwiniętych, wywołanej nadmiernym spożyciem margaryn twardych, słodczy, płatków śniadaniowych i sosów do sałatek. Tłuszcze te są równie szkodliwe dla zdrowia jak nasycone kwasy tłuszczowe pochodzenia zwierzęcego. Polacy spożywają dwukrotnie więcej takich tłuszczów niż wynosi zapotrzebowanie organizmu [8].

Z drugiej strony, Belury [9] zauważa, że nie wszystkie izomery *trans* kwasów tłuszczowych są szkodliwe dla zdrowia. Niewielkie różnice w ich strukturze prowadzą do znacznego zróżnicowania wpływu na organizm, czego przykładem może być grupa izomerów *trans* sprzężonych dienów kwasów tłuszczowych, do której należy sprzężony kwas linolowy (CLA). Występuje on np. w mięsie przeżuwaczy, a Amerykańskie Stowarzyszenie Dietetyczne uznało go za jeden z czynników wpływających na funkcjonalne właściwości produktów z jagnięciny, wołowiny i mleka. Stwierdzono m.in. jego działanie antykancerogenne, przeciwmiażdżycowe i przeciwcukrzycowe [9]. Także inni autorzy zwracają uwagę, że zagrożenie dla zdrowia stanowią głównie kwasy tłuszczowe *trans*, które powstają w wyniku przemysłowego przetwarzania żywności (industrially produced *trans* fatty acids – IP-TFA), natomiast te, które znajdują się „naturalnie” w żywności nie sprzyjają powstawaniu chorób serca lub wykazują nawet pewne działanie ochronne na organizm [4, 13, 22].

Tłuszcz ulega w procesach kulinarnych (smażenie, pieczenie) przemianom chemicznym, np. utlenianiu, hydrolizie, polimeryzacji, cyklizacji, a powstałe związki, do



których należą także izomery *trans* kwasów tłuszczowych, obniżają wartość żywieniową produktów, często są też szkodliwe dla człowieka [1]. Żywnościowcy zalecają ograniczenie spożycia tłuszczów, aby najwyżej 30% energii dostarczonej organizmowi z pożywieniem pochodziło z tego źródła, w tym ze spożycia tłuszczów nasyconych do 10%, a z izomerów *trans* - poniżej 2%. Z kolei 4-8% energii powinno pochodzić ze spożycia kwasów tłuszczowych n-6, natomiast spożycie kwasów tłuszczowych z grupy n-3 powinno wynosić 2 g/dzień kwasu linolenowego i 200 mg/dzień długołańcuchowych kwasów tłuszczowych [24].

### Występowanie izomerów *trans* kwasów tłuszczowych

W przyrodzie naturalne izomery *trans* kwasów tłuszczowych są spotykane bardzo rzadko. Nie ma ich wcale w składzie olejów roślinnych jadalnych. Występują natomiast w mleku i mięsie zwierząt przeżuwających.

W badaniach przeprowadzonych w 14 państwach europejskich stwierdzono, że w tłuszczu mleka różnych gatunków zwierząt zawartość izomerów *trans* kształtowała się na zbliżonym poziomie 3,9–5,2%. Natomiast w najczęściej spożywanych produktach mleczarskich, jak masło i sery, ich zawartość wahała się w przypadku masła od 4,0 do 6,1%, a w przypadku serów 3,6–5,7% wszystkich kwasów tłuszczowych. Wahania powodowane są przede wszystkim porą roku. W mleku uzyskiwanym latem (żywienie zwierząt paszą zieloną) stwierdzono o ponad 50% wyższą zawartość izomerów *trans* niż w okresie zimowym [3].

Zawartość izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w mięsie jest zależna od gatunku. Najmniejszą zawartość odnotowano w wieprzowinie (0,2–2,2%), wyższą w wołowinie (2,8–9,5%) i baraninie (4,3–9,2%). Stosunkowo mało izomerów *trans* zawiera mięso kurcząt 0,2–1,7%, a jeszcze mniej kaczek i królików. W wędlinach zawartość izomerów *trans* mieści się w zakresie od 0,3 do 5,3% wszystkich kwasów tłuszczowych [3].

Izomery *trans* kwasów tłuszczowych występują też w wielu półproduktach i produktach spożywczych. Jak wynika z danych uzyskanych w ramach badań TRANSFAIR, stosunkowo dużo, 12–35%, zawierają ich frytki, zarówno te pochodzące z restauracji fast-food, jak i półprodukty znajdujące się w supermarketach [6]. Według tych samych autorów uzyskany przez ogrzewanie mikrofalowe popcorn zawierał 27–34% izomerów *trans*, natomiast zupy i sosy instant poniżej 10%. Także pieczywo nie jest wolne od tych składników. W herbatnikach i innych ciastkach stwierdzono od <1 do 28% izomerów *trans*, w croissantach maksymalna zawartość kształtowała się na poziomie 15%, a w ciastach drożdżowych 32%. Stosunkowo niewielką ilość stwierdzono natomiast w pizzy – od ok. 1 do 5% [29]. Bogatym źródłem IP-TFA są utwardzone tłuszcze, np. częściowo utwardzony olej może zawierać 10-60 g tych izomerów w 100 g, najczęściej jest to 25-45 g [28].

### Izomery *trans* w diecie

Spożycie izomerów *trans* może być szacowane w różny sposób, np. przez ankiety żywieniowe, badanie składu produktów spożywczych, określanie w sklepach popytu na różne produkty spożywcze („food disappearance”), oznaczanie zawartości izomerów *trans* w różnych tkankach organizmu, najczęściej mleku kobiecym [10]. Rozpatrując spożycie izomerów *trans* należy zwrócić uwagę na różnice pomiędzy wynikami osiągniętymi różnymi metodami. Craig-Schmidt [10] podaje, oszacowane na podstawie popytu na produkty spożywcze, spożycie izomerów *trans* przez mieszkańców Kanady w roku 1981 na poziomie 9,1 g/osobę/dzień, natomiast oszacowane na podstawie badań zwyczajów żywieniowych – na poziomie 11,1 g/osobę/dzień. W roku 1995 spożycie oszacowane ostatnią metodą wynosiło 8,4 g, a uzyskane poprzez badanie mleka kobiecego 10,6 g. Według tej samej autorki [10], spożycie izomerów *trans* kwasów tłuszczowych utrzymywało się w USA w latach 90. XX w. na zbliżonym poziomie, z niewielką tendencją wzrostową i kształtowało się w zakresie od 3,4 g/osobę/dzień w 1992 roku do 5,3 g/osobę/dzień w 1999 roku (dane uzyskane tą samą metodą – ankiety żywieniowe). Najwyższe spożycie izomerów *trans* było wśród chłopców w grupie wiekowej 12-19 lat [2]. Z badań przeprowadzonych w połowie lat 90. XX w. w 14 krajach zachodniej Europy wynika, że spożycie izomerów *trans* było znacznie zróżnicowane [30]. Najmniej, 1,4 g/dzień, spożywali Grecy, tylko nieco więcej – 1,6 g - Portugalczycy i Włosi, a najwięcej – 5,4 g/dzień – mieszkańcy Islandii. Pozostałe państwa można podzielić na dwie grupy: w Belgii, Holandii i Norwegii spożycie wynosiło 4,0–4,3 g/dzień, a w Danii, Finlandii, Francji, Niemczech, Hiszpanii, Szwecji i Wielkiej Brytanii 2,1–2,8 g/dzień. Najpoważniejszym źródłem izomerów *trans* w diecie mieszkańców wymienionych państw było mięso przeżuwaczy, a na drugim miejscu tłuszcze. Jedynym wyjątkiem była Dania, w której praktycznie całość izomerów *trans* pochodziła z innych produktów (ciastka, pieczywo, zupy, sosy, różnego rodzaju przekąski i żywność pochodząca z lokali gastronomicznych). Nowsze badania przeprowadzone w latach 2004–2006 [27] dotyczyły zawartości izomerów *trans* w produktach spożywczych pochodzących z 26 państw, w tym z Polski, i oszacowania na tej podstawie potencjalnej dawki tych tłuszczów w diecie. Autorzy badali zawartość IP-TFA w produktach o wysokiej zawartości tłuszczów *trans*, zakupionych w poszczególnych państwach, wchodzących w skład opracowanej przez siebie diety. Składały się na nią frytki, smażony kurczak, popcorn i ciastka (biszkopty, herbatniki, wafle). Chociaż dieta z dużym udziałem produktów typu fast-food jest popularna wśród młodzieży, przedstawionych wyników badań nie należy interpretować jako oceny sposobu odżywiania się Polaków. Dostarczają one jedynie informacje o zawartości izomerów *trans* w niektórych produktach spożywczych dostępnych na naszym rynku i przedstawiają potencjalne zagrożenie wynikające z niewłaściwego sposobu odżywiania. Z badań wynika, że w 17 spośród 26 państw opracowana dieta dostarczała ponad 20 g izome-

rów *trans*, najczęściej takich tłuszczów zawierała na Węgrzech – 42 g, w Czechach – 40 g, Polsce – 38 g, Bułgarii – 37 g i USA – 36 g. Badania te przedstawiają dane dotyczące zawartości izomerów *trans* w produktach znajdujących się na polskim rynku (celem uproszczenia przedstawione zostaną głównie dane dotyczących naszego kraju). Porównując zawartość tych tłuszczów we frytkach i kurczakach pochodzących z restauracji McDonalds i KFC, znacznie więcej stwierdzono ich w produktach tej drugiej firmy: w 171-gramowej porcji frytek stwierdzono 18 g (McDonalds) lub 42 g (KFC) IP-TFA, a w 160-gramowej porcji kurczaka 8 g (McDonalds) lub 24 g (KFC) IP-TFA. W przypadku KFC więcej izomerów *trans* zawierały jedynie produkty z Węgier i Bułgarii, a w przypadku McDonalds – USA, Peru i RPA. Spośród przebadanych w 24 krajach 393 różnych rodzajów ciastek 3% zawierało więcej niż 10 g izomerów *trans* w 100 g, a 12% - więcej niż 5 g. Tłuszcze zawierające najwięcej frakcji *trans* – 35-43% – stwierdzono w ciastkach zakupionych w krajach Europy wschodniej. Spośród przebadanych 32 polskich produktów z tej grupy, jeden zawierał ponad 12 g izomerów *trans*, trzy – 10-12 g, a łącznie 17 produktów zawierało ponad 2 g (wszystkie dane dotyczą 100 g produktu). Najgorzej przedstawiała się sytuacja w Czechach – na 28 zbadanych produktów 15 zawierało ponad 2 g izomerów *trans*, w tym jeden produkt ponad 15 g, a najlepiej w Wielkiej Brytanii – na 33 produkty tylko jeden zawierał ponad 2 g izomerów i była to wartość stosunkowo niska, poniżej 5 g. Średnia zawartość izomerów *trans* w tłuszczach wchodzących w skład ciastek wynosiła w Polsce 38%, a np. w Czechach 50%, Kanadzie 43%, USA 41%, zaś najmniejszą stwierdzono w Hiszpanii i Włoszech – odpowiednio 7 i 9 g. W przypadku popcornu średnia zawartość IP-TFA w tłuszczu wynosiła w Polsce 36%, wyższa była w RPA i Holandii – 50%, Czechach – 48%, Rumunii – 47%, a najniższa w Szwecji – 13%.

Inne badania zawartości izomerów *trans* w produktach spożywczych przeprowadzono w Polsce w 2004 roku [18]. Autorzy badali siedem grup produktów: koncentraty zup i sosów, które zawierały najwięcej izomerów *trans* – średnio 18,86%, ciastka – 10,14%, produkty czekoladowe – 7,86% oraz (w kolejności malejącej zawartości izomerów) przekąski i chipsy ziemniaczane, produkty typu fast-food, twarde i miękkie margaryny. Zwraca uwagę znaczne zróżnicowanie zawartości kwasów tłuszczowych *trans* w obrębie poszczególnych grup, a nawet rodzajów produktów. Koncentraty zup i sosów zawierały od 0,00 do 33,17% tych składników. Trzy badane w tej grupie koncentraty barszczu białego wykazały istotne zróżnicowanie zawartości izomerów *trans* – od 0,99 do 26,63%. Dwie zupy grochowe zawierały 7,32 i 27,32% tych izomerów, a dwa koncentraty bulionu drobiowego 2,28 i 26,74%. Mniejsze zróżnicowanie zaobserwowano w grupie margaryn miękkich, które zawierały od 0,00 do 8,05% izomerów *trans*, natomiast ich zawartość w margarynach twardych kształtowała się w zakresie 0,00-23,49%. Wyroby czekoladowe zawierały od 0,00 do 21,05% izomerów *trans*. Jeszcze większą rozpiętość zawartości kwasów tłuszczowych *trans* stwierdzono

w różnego rodzaju ciastkach (15 produktów) - 0,00 do 43,40%. Zarówno najmniejszą, jak i największą zawartość w całej grupie zanotowano w dwóch, spośród pięciu, badanych rodzajach biszkoptów. Stosunkowo niewiele izomerów *trans* zawierały natomiast przekąski i chipsy ziemniaczane – od 0,00 do 2,86%, a produkty typu fast-food (frytki, hamburgery, pizza) – 0,02 do 14,72%. O jakości stosowanych tłuszczów smażalniczych może świadczyć znaczna rozpiętość zawartości izomerów *trans* w siedmiu porcjach frytek – cztery zawierały poniżej 10% tych składników (najmniej 0,72%), a trzy – powyżej 10% (najwięcej 14,72%). Jak wynika z przedstawionych danych, nawet w obrębie tej samej grupy produktów występują znaczne różnice zawartości izomerów *trans*, dlatego trudno jest oszacować ich zawartość w diecie. Według różnych autorów spożycie izomerów *trans* wynosi w Polsce od 2,8 do 6,9 g/dzień [17]. Tym bardziej wydaje się konieczne wprowadzenie obowiązku zamieszczania na opakowaniach zawartości tych składników, aby konsument mógł świadomie dokonywać wyboru.

### Regulacje prawne

Pierwszym państwem, które wprowadziło obowiązek zamieszczania na etykietach produktów spożywczych informacji o zawartości izomerów *trans* kwasów tłuszczowych była Kanada. Odpowiedni akt prawny ukazał się w grudniu 2002 roku, a obowiązuje od stycznia 2003 roku. [25, 27]. Od 1 stycznia 2006 roku obowiązek umieszczenia na etykietach produktów spożywczych sprzedawanych w USA informacji o zawartości izomerów *trans* kwasów tłuszczowych wprowadziła Food and Drug Administration (FDA) [19]. Prace nad taką regulacją prawną trwały w Stanach Zjednoczonych od 1999 roku. FDA zdefiniowała pojęcie izomerów *trans* jako sumę wszystkich nienasyconych kwasów tłuszczowych, które zawierają jedno lub więcej niesprzężonych wiązań podwójnych w konfiguracji *trans*. Według oczekiwań FDA, wprowadzenie wymienionej regulacji zmniejszy liczbę nowych przypadków choroby wieńcowej o 600-1200 rocznie i wynikającą z tego liczbę zgonów o 240-480 oraz pozwoli zaoszczędzić od 900 mln do 1,8 mld dolarów rocznie związanych z kosztami leczenia tej choroby i zmniejszoną wydajnością pracy. Działaniach FDA zamierzają do opracowania definicji produktu o zmniejszonej zawartości izomerów *trans* lub całkowicie od nich wolnej, ustalenia dopuszczalnych limitów zawartości izomerów *trans* i nasyconych kwasów tłuszczowych w produktach spożywczych oraz ustalenia dopuszczalnej dawki dziennego spożycia tych izomerów.

W Europie nie ma jednolitych uregulowań prawnych dotyczących kontroli zawartości w produktach żywnościowych izomerów *trans* kwasów tłuszczowych. Najpełniej sprawa ta została uregulowana w Danii, gdzie monitorowanie zawartości izomerów *trans* było prowadzone systematycznie od lat 70. XX w. [14]. W tym czasie ukazały się trzy raporty duńskiego Nutrition Council (obecnie Fitness and Nutrition Council, dan. Motions-og Ernæringsrådet) [6]. Już w pierwszym raporcie, opublikowanym

w 1994 roku, wskazywano na szkodliwość IP-TFA i sugerowano konieczność całkowitego usunięcia ich z żywności. Godna podkreślenia jest postawa duńskiego przemysłu tłuszczowego, który w odpowiedzi zaczął z własnej inicjatywy wprowadzać na rynek margaryny niezawierające izomerów *trans*. W raporcie wskazywano także inne źródło izomerów *trans* – żywność typu fast-food. Autorzy raportu szacowali, że tłuszcze używane w restauracjach McDonald's i Burger King zawierały 30% tych izomerów, a osoba korzystająca z tego typu lokali spożywała dziennie ponad 5 g tłuszczów *trans*. W drugim raporcie, z 2001 roku, Danish Nutrition Council wskazywał na potrzebę prawnego uregulowania zawartości izomerów *trans* w żywności oraz konieczność stopniowej redukcji ich zawartości w produktach spożywczych tak, aby stanowiły nie więcej niż 2% spożywanych tłuszczów. W tym czasie Dania wystąpiła na forum Unii Europejskiej z propozycją wdrożenia w prawie wspólnotowym odpowiednich przepisów. Jednak negatywna postawa europejskiego przemysłu tłuszczowego sprawiły, że Dania wprowadziła proponowane unormowania prawne odrębnie, jedynie w swoim prawie państwowym. Konkluzją trzeciego raportu, który ukazał się w 2003 roku było stwierdzenie niewątpliwie szkodliwego działania powstających w trakcie przetwarzania żywności izomerów *trans* kwasów tłuszczowych oraz możliwości całkowitego wyeliminowania ich z żywności bez pogorszenia cech sensorycznych i jakościowych [6].

W przyjętym w grudniu 2006 roku rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady [26] ustalono definicję produktu o obniżonej zawartości tłuszczów nasyconych i produktu niezawierającego takich tłuszczów [26]. Według rozporządzenia „Oświadczenie, że środek spożywczy ma niską zawartość tłuszczów nasyconych ... może być stosowane tylko wówczas, gdy suma nasyconych kwasów tłuszczowych i izomerów *trans* kwasów tłuszczowych w produkcie nie przekracza 1,5 g w 100 g produktów stałych lub 0,75 g/100 ml w produktach płynnych, a w obu przypadkach kwasy tłuszczowe nasycone i izomery *trans* kwasów tłuszczowych nie mogą dostarczać więcej niż 10% wartości energetycznej”. Natomiast „Oświadczenie, że środek spożywczy nie zawiera tłuszczów nasyconych ... może być stosowane tylko wówczas, gdy suma tłuszczów nasyconych i izomerów *trans* kwasów tłuszczowych nie przekracza 0,1 g tłuszczów nasyconych w 100 g lub 100 ml”. Wciąż jednak nie ma wspólnych uregulowań dotyczących dopuszczalnej zawartości w produktach spożywczych izomerów *trans* oraz konieczności podawania na etykiecie informacji o zawartości tych izomerów w produkcie.

Jak odpowiednie regulacje prawne mogą zmniejszyć ekspozycję konsumentów na szkodliwe izomery *trans* kwasów tłuszczowych pokazuje przykład Danii, gdzie w 2004 roku wprowadzono zakaz sprzedaży produktów spożywczych zawierających w tłuszczu więcej niż 2% izomerów *trans*. Z badań Stendera i wsp. [27] wynika, że zawartość IP-TFA w żywności znacznie od tego czasu zmniejszyła się. W 2001 roku dieta opracowana przez wspomnianych autorów na potrzeby badań dostarczała w Danii

30 g izomerów *trans*, podczas gdy w 2005 roku poniżej 1 g. Na znaczny spadek zawartości w duńskich produktach spożywczych tej szkodliwej frakcji tłuszczów wskazują także inni autorzy [6, 14]. Zmiany sposobu wytwarzania żywności niekoniecznie są wymuszane przez przepisy prawne. Katan [13] wskazuje przykład Holandii, w której zmniejszenie zawartości izomerów *trans* w żywności dokonało się bez regulacji prawnych, z inicjatywy samego przemysłu. Było to zapewne związane z dużą świadomością tamtejszych konsumentów i stawianymi przez nich wymogami, na co wskazuje przykład McDonalda, który w 2002 roku ogłosił w USA, że zmieni skład oleju smażalniczego w celu zmniejszenia zawartości izomerów *trans*, ale w 2003 roku zaczął się z tej deklaracji wycofywać. Natomiast ta sama firma nie miała żadnych trudności z obniżeniem zawartości IP-TFA w żywności na rynku holenderskim, redukując w 2004 roku ich zawartość we frytkach sprzedawanych na tym rynku do 4%, podczas gdy frytki sprzedawane w USA zawierały w tym czasie 21% izomerów *trans* [13, 31]. Na przykładzie Danii można stwierdzić, że zmiana sposobu produkcji wyrobów spożywczych nie musi powodować obniżenia jakości, ograniczenia asortymentu czy podwyżki cen [14, 21].

### Podsumowanie

Z przedstawionych powyżej badań Stendera i wsp. [27] wynika, że zawartość w produktach dostępnych na polskim rynku szkodliwych dla zdrowia izomerów *trans* kwasów tłuszczowych jest wysoka, zwłaszcza w porównaniu z innymi państwami. Tymczasem z przeprowadzonych szerokich badań wynika, że zwiększenie w diecie energii pochodzącej z izomerów *trans* o 2% (tj. około 5 g IP-TFA/dzień), zwiększa ryzyko wystąpienia choroby wieńcowej serca o około 23% [20]. Stąd zalecenia, aby spożycie tych tłuszczów zmniejszać do minimum, możliwie do zera [20, 27]. Należy więc mieć nadzieję, że również w Polsce świadomość prawodawcy i/lub konsumentów oraz producentów żywności pozwoli na zmniejszenie w produktach spożywczych i diecie zawartości izomerów *trans*, stanowiących czynnik ryzyka różnych chorób.

### Literatura

- [1] Achremowicz K., Szary-Sworst K.: Wielonienasycone kwasy tłuszczowe czynnikiem poprawy stanu zdrowia człowieka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2005, **3 (44)**, 38-50.
- [2] Allison D.B., Egan K., Barraj L.M., Caughman C., Infante M., Heimbach J.T.L.: Estimated intakes of *trans* fatty acids and other fatty acids in the US population. *J. Am. Diet. Assoc.*, 1999, **99 (2)**, 166-174.
- [3] Aro A., Antoine J.M., Pizzoferrato L., Reykdal O., van Poppel G.: *Trans* fatty acids in dairy and meat products from 14 European countries: the TRANSFAIR study. *J. Food Compos. Anal.*, 1998, **11**, 150-160.
- [4] Aro A.: Complexity of issue of dietary *trans* fatty acids. *The Lancet*, 2001, **357 (10)**, 732.
- [5] Ascherio A.: *Trans* fatty acids and blood lipids. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 25-27.


- [6] Astrup A., Amaral A., Kesteloot H., Rimestad A., Thamm M., van Poppel G.: *Trans* fatty acids in french fries, soups, and snacks from 14 european countries: the TRANSFAIR study. *J. Food Compos. Anal.*, 1998, **11**, 170-177.
- [7] Astrup A.: The *trans* fatty acid story in Denmark. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 43-46.
- [8] Baryłko Pikielna N.: Izomery *trans* kwasów tłuszczowych w żywności – aktualne problemy. *Żyw. Człow. i Metab.*, 1997, **XXIV (2)**, 74-90.
- [9] Belury M.: Not all *trans*-fatty acids are alike: What consumers may lose when we oversimplify nutrition facts. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2002, **102/11**, 1606-1607.
- [10] Craig-Schmidt M.C.: World-wide consumption of *trans* fatty acids. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 1-4.
- [11] Hu F.B., Manson J.E., Stampfer M.J., Colditz G., Liu S., Solomon C.G., Willet W.C.: Diet, lifestyle, and the risk of type 2 diabetes mellitus in women. *New Engl. J. Med.*, 2001, **345 (11)**, 790-797.
- [12] Jensen R.G., Bitman J., Carhon S.E.: Milk lipids. In: *Handbook of milk composition* – ed. R.G.Jensen. Wyd. Academic Press, San Diego 1995, pp. 495-542.
- [13] Katan M.B.: Regulation of *trans* fats: The gap, the Polder, and McDonald's French fries. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 63-66.
- [14] Leth T., Jensen H.G., Mikkelsen A., Bysted A.: The effect of the regulation on *trans* fatty acid content in Danish food. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 53-56.
- [15] Lichtenstein A.H.: *Trans* fatty acids and blood lipid levels, Lp(a), parameters of cholesterol metabolism, and hemostatic factors. *J. Nutr. Biochem.*, 1998, **9 (5)**, 244-248.
- [16] Lichtenstein A.H., Ausman L.M., Jalbert S.M., Schaefer E.J.: Effects of different forms of dietary hydrogenated fats on serum lipoprotein cholesterol levels. *New Engl. J. Med.*, 1999, **340 (25)**, 1933-1940; **341 (11)**, 856a.
- [17] Mojska H.: Czy istnieje potrzeba znakowania żywności zawartością izomerów *trans* kwasów tłuszczowych? *Przem. Spoż.*, 2006, **11**, 38-41.
- [18] Mojska H., Gielecińska I., Balas J., Pawlicka M., Szponar L.: *Trans* fatty AIDS In foods In Poland: monitoring study. *Żyw. Człow. Metab.*, 2006, **XXXIII(2)**, 107-122.
- [19] Moss J.: Labeling of *trans* fatty acid content in food, regulations and limits – the FDA view. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 57-59.
- [20] Mozaffarian D., Katan M.B., Ascherio A., Stampfer M.J., Willet W.: *Trans* fatty acids and cardiovascular disease. *New Engl. J. Med.*, 2006, **354 (15)**, 1601-1613.
- [21] Nielsen K.: Is the quality and cost of food affected if industrially produced *trans* fatty acids are removed? *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 61-62.
- [22] Pfeuffer M., Schrezenmeir J.: Impact of *trans* fatty acids of ruminant origin compared with those from partially hydrogenated vegetable oils on CHD risk. *Int. Dairy J.*, 2006, **16**, 1383-1388.
- [23] Pisulewski P.M., Achremowicz K., Kostogryś R.B., Franczyk M.: Spożycie wielonienasyconych kwasów tłuszczowych a stan zdrowia człowieka. *Postępy Nauk Rolniczych*, 2005, **6**, 101-116.
- [24] Promoting Heart Health A European Consensus. Background Paper. *Mat. Konf. ministrów zdrowia państw UE*, Cork, Irlandia, 24-26 luty 2004, [http://www.escardio.org/initiatives/European\\_Affairs/Prevention/PreventionAffairs.htm](http://www.escardio.org/initiatives/European_Affairs/Prevention/PreventionAffairs.htm)
- [25] Regulations Amending the Food and Drug Regulations (Nutrition Labelling, Nutrient Content Claims and Health Claims). *Canada Gazette Part II*, **137 (1)**, 154-403.
- [26] Rozporządzenie (WE) nr 1924/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 2006 r. w sprawie oświadczeń żywieniowych i zdrowotnych dotyczących żywności. *Dz. Urz. UE* z 30.12.2006, poz. L 404/9.
- [27] Stender S., Dyerberg J., Bysted A., Leth T., Astrup A.: A *trans* worl journey. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 47-52.

- [28] Tarrago-Trani M.T., Philips K.M., Lemar L.E., Holden J.M.: New and existing oils and fats used in products with reduced *trans*-fatty acid content. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2006, **106**, 867-880.
- [29] Van Erp-baart M.A., Couet C., Cuadrado C., Kafatos A., Stanley J., van Poppel G.: *Trans* fatty acids in bakery products from 14 european countries: the *TRANSFAIR* study. *J. Food Compos. Anal.*, 1998, **11**, 161-169.
- [30] Van Poppel G., van Erp-Baart M.A., Leth T., Gevers T., van Amelsvoort J., Lanzmann-Petithory D., Kafatos A., Aro A.: *Trans* fatty acids in foods in Europe: the *TRANSFAIR* study. *J. Food Compos. Anal.*, 1998, **11**, 112-136.
- [31] Willett W.C.: The scientific basis for TFA regulations – Is it sufficient? Comments from the USA. *Atherosclerosis*, 2006, **Suppl. 7**, 69-71.

## THE NECESSITY OF THE REGULATION ON *TRANS* FATTY ACID CONTENT IN FOOD

### S u m m a r y

The high intake of industrially produced *trans* fatty acids (IP-TFA) increases risk of cardiovascular diseases, diabetes and many others diseases. It refers to *trans* fatty acids occurring while food processing, however in contrast, *trans* fats naturally occurring in food seems not to cause health problems. The large-scale research, which has been undertaken in years 2004-2006, demonstrates that the food retailed in Poland contained relatively high amount of IP-TFA. As it was showed in some countries, lowering content of *trans* fatty acids can be achieved by law regulation (government intervention) or/and by education the consumers, which led to societal pressure render on industry, which cause supplying products with low level of *trans* fatty acids.

**Key words:** *trans* fatty acids, law regulations, food labeling 



AGNIESZKA KITA, GRAŻYNA LISIŃSKA

## OCENA SKŁADU CHEMICZNEGO I JAKOŚCI ORGANOLEPTYCZNEJ MROŻONYCH PRODUKTÓW ZIEMNIACZANYCH POCHODZĄCYCH Z SIECI HANDLOWEJ

### Streszczenie

Celem pracy było porównanie jakości organoleptycznej i wartości odżywczej mrożonych produktów ziemniaczanych pochodzących z sieci handlowej, wyprodukowanych przez polskie i zagraniczne firmy.

Materiałem użytym do badań było 11 sortymentów mrożonych produktów ziemniaczanych różnych producentów, zakupionych czterokrotnie w odstępach kilkudniowych. W produktach mrożonych oznaczono zawartość suchej masy i tłuszczu, liczbę kwasową i nadtlenkową oraz dokonano oceny barwy i zapachu. W materiale przygotowanym do spożycia oznaczono zawartość tłuszczu i witaminy C, teksturę (instrumentalnie) oraz cechy organoleptyczne: barwę, smak, zapach i konsystencję. W materiale liofilizowanym oznaczono suchą masę, zawartość glikoalkaloidów i azotanów.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że technologia produkcji różnicowała analizowane mrożone półprodukty ziemniaczane zarówno pod względem cech organoleptycznych, jak i składu chemicznego. Produkty wytwarzane z ziemniaków świeżych zawierały mniej tłuszczu i więcej witaminy C niż wyroby bardziej przetworzone, wyprodukowane z suszu ziemniaczanego. Zawartość substancji przeciwżywnieniowych - azotanów(V) i toksycznych – solaniny i chakoniny w badanych mrożonych produktach ziemniaczanych była kilkakrotnie mniejsza niż w surowcu – ziemniaku.

Parametry tłuszczu wyekstrahowanego z produktów mrożonych nie przekraczały wartości zamieszczonych w PN z wyjątkiem półproduktu plasterki ziemniaczane „kraty”. Większość analizowanych produktów, z wyjątkiem plasterków ziemniaczanych „kraty”, charakteryzowała się prawidłową barwą, smakiem, zapachem i konsystencją.

**Słowa kluczowe:** produkty ziemniaczane, mrożenie, tłuszcz, cechy organoleptyczne, azotany(V), glikoalkaloidy

### Wprowadzenie

Mrożone przetwory ziemniaczane to produkty z ziemniaka, które po wstępnym przygotowaniu potrawy zostają zamrożone, a do spożycia należy je ugotować lub usmażyć [12]. Popularność tego typu produktów w naszym kraju jest coraz większa.

W minionej dekadzie udział przetworów ziemniaczanych w całkowitym spożyciu ziemniaków wzrósł z 3% do ponad 10%, a prognozy przewidują dalszą tendencję wzrostową [4, 7]. Najpopularniejszym przetworem ziemniaczanym są frytki, których spożycie w 2005 r. wynosiło około 4 kg w przeliczeniu na 1 mieszkańca. W porównaniu z krajami wysoko rozwiniętymi jest to jednakże wartość kilkakrotnie niższa. Stąd też rynek przetworów ziemniaczanych jest systematycznie urozmaicany oraz wzbogacany w nowe produkty zarówno z ziemniaka świeżego, jak i z suszu ziemniaczanego, których przygotowanie polega na dosmażaniu (frytki, talarki, ćwiartki) bądź podgrzaniu w piekarniku lub mikrofalówce (rozetki, panierowane kulki, krokiety ziemniaczane).

Półprodukty oraz produkty ziemniaczane zawierają te same składniki co ziemniaki, tylko w różnych ilościach w zależności od wyrobu. Ponadto są dodatkowo wzbogacane w inne składniki jak np. tłuszcz [8]. Smażone produkty z ziemniaka (np. frytki) wytwarzane przemysłowo, dostarczane jako półprodukt, zawierają 3-4,5% tłuszczu, a gotowe do spożycia po podgrzaniu (bez dosmażania) około 7%, natomiast frytki dosmażone w oleju 7-18% [8].

Wartość odżywcza ziemniaka wynika w dużej mierze z jego składu chemicznego. Ziemniak zawiera m.in. białko o wysokiej wartości biologicznej, witaminy rozpuszczalne w wodzie (C i z grupy B), składniki mineralne (potas, magnez, żelazo, miedź, fosfor), które w znacznym stopniu pokrywają dzienne zapotrzebowanie organizmu na tego typu składniki oraz błonnik pokarmowy – istotny z punktu widzenia żywieniowego [8]. W czasie trwania procesu technologicznego wartość żywieniowa wyrobów zmienia się – przede wszystkim w wyniku częściowej utraty substancji rozpuszczalnych w wodzie (w procesie obierania, krojenia, przemywania, blanszowania) oraz degradacji niektórych składników w procesach termicznych (np. podczas smażenia).

Obok tych wartościowych składników, ziemniaki i produkty z nich wytworzone mogą zawierać substancje niepożądane, takie jak glikoalkaloidy (chakonina i solanina) czy azotany(V), które są ich naturalnymi składnikami [2, 3, 8, 13]. Mimo, że w gotowym produkcie ich zawartość jest mniejsza niż w surowcu, istotne jest monitorowanie poziomu w wyrobach, ze względu na ich toksyczność i duże spożycie ziemniaków.

Celem pracy było porównanie jakości organoleptycznej i wartości odżywczej mrożonych produktów ziemniaczanych pochodzących z sieci handlowej, wyprodukowanych przez polskie i zagraniczne firmy.

### **Materiał i metody badań**

Materiałem użytym do badań było 11 mrożonych półproduktów ziemniaczanych z ziemniaków świeżych (frytki, ziemniaki w skórce i talarki ziemniaczane) oraz z suszu ziemniaczanych („kuleczki”, „buzie”, „kraty”, talarki z tartych ziemniaków, krokiety), zakupionych w miejscowym supermarkecie czterokrotnie w odstępach kilku-

dniowych (cztery powtórzenia w badaniach laboratoryjnych). Rafinowany olej rzepakowy wyprodukowany przez krajowego producenta stosowano do przygotowania produktów do spożycia.

Zakupiony materiał badawczy podzielono na trzy części: do wykonywania analiz bezpośrednio w mrożonym materiale, do utrwalenia materiału przez liofilizację do dalszych analiz oraz do przygotowania produktu gotowego do spożycia.

W mrożonych półproduktach oznaczano: zawartość suchej masy – metodą suszenia termicznego [9], zawartość tłuszczu – metodą Soxhleta [9]. W tłuszczu wyekstrahowanym z mrożonych półproduktów oznaczano liczbę kwasową oraz liczbę nadtlenkową [9]. W liofilizowanym suszu oznaczano zawartość glikoalkaloidów – metodą HPLC (z użyciem chromatografu cieczowego firmy Varian z detektorem UV; rozdzielu dokonano na kolumnie LC 18 25 x 0,46 cm; eluentem była mieszanina THF, ACN i wody redestylowanej z 1,02 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) [13] oraz zawartość azotanów(V) – metodą reflektometryczną przy użyciu aparatu Rqflex [13]. W produktach przygotowanych do spożycia (zgodnie z wymaganiami producentów) oznaczano: zawartość tłuszczu metodą Soxhleta [9], zawartość witaminy C metodą Tillmansa [9], cechy organoleptyczne wg skali punktowej 1-5 pkt (ocenę przeprowadził 5 osobowy zespół) [9]. Określono teksturę poprzez wyznaczenie maksymalnej siły potrzebnej do przecięcia produktu - (instrumentalnie – przy użyciu aparatu Instron 5544) [5]. Pomiar każdej próby wykonano w 10 powtórzeniach.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Statistica 7.0, stosując jednoczynnikową analizę wariancji. Grupy homogeniczne wyznaczono za pomocą testu Duncana na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono wyniki zawartości suchej masy i tłuszczu w badanych mrożonych półproduktach ziemniaczanych. Zawartość suchej masy kształtowała się w zakresie 27,71–47,16% w zależności od sortymentu. Wyższą suchą masą charakteryzował się półprodukt wytworzony z suszu ziemniaczanego niż bezpośrednio z ziemniaka (frytki). Zawartość tłuszczu w półproduktach ziemniaczanych kształtowała się na poziomie od 3,18% (frytki II) do 10,15% („kraty”), natomiast w gotowych produktach od 9,90 do 28,66% (rys. 1). Proponowana według Polskiej Normy [12] zawartość tłuszczu w mrożonych półproduktach ziemniaczanych nie powinna przekraczać 7%, a we frytkach po I stopniu smażenia – 4%, natomiast w gotowych produktach powinna kształtować się w zakresie 8 - 18%. Spośród analizowanych mrożonych półproduktów jedynie trzy („buzie”, talarki z tartych ziemniaków i „kraty”) – wytworzone z suszu ziemniaczanego, charakteryzowały się podwyższoną zawartością tłuszczu. Natomiast wśród produktów gotowych tylko „kraty” zawierały znacznie więcej tłuszczu – 28,66%.

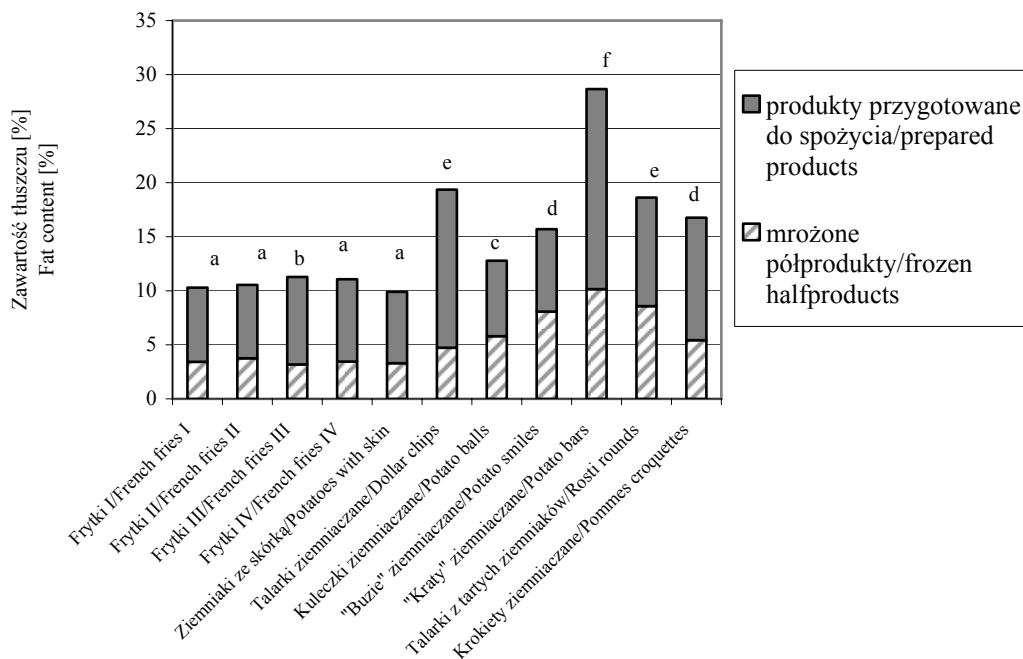
Tabela 1

Zawartość suchej masy i tłuszczu w półproduktach ziemniaczanych mrożonych.  
The dry mass and fat contents of frozen potato halfproducts.

Sortyment Assortment	Sucha masa [%] Dry matter [%]	Tłuszcz [%] Fat [%]
Frytki I French fries I	30,42 a	3,25 a
Frytki II French fries II	30,45 a	3,80 b
Frytki III French fries III	37,33 b	3,17 a
Frytki IV French fries IV	30,56 b	2,89 c
Ziemniaki ze skórką Potatoes with skin	27,71 d	2,85 c
Talarki ziemniaczana Dollar chips	29,65 a	4,38 d
Kuleczki ziemniaczane Potato balls	39,46 e	5,23 e
„Buzie” ziemniaczane Potato smiles	40,32 f	7,45 f
Plasterki „kraty” Potato bars	46,41 g	10,08 g
Talarki z tartych ziemniaków Rosti rounds	36,76 b	8,58 h
Krokiety ziemniaczane Pommes croquettes	40,79 f	5,52 c

a,b,c,d,e,f,g – w kolumnach różnice statystycznie istotne  $\alpha \leq 0,05$  / significant differences in columns  $\alpha \leq 0,05$

Prócz zawartości tłuszczu nie mniej istotna jest jego jakość. Zmiany właściwości tłuszczu zawartego w mrożonych półproduktach wywołane hydrolizą przedstawiono wartościami liczby kwasowej, a utlenianiem – liczby nadtlenkowej (Lea) (rys. 2). Proponowana wartość w Polskiej Normie [12] liczby kwasowej tłuszczu wyekstrahowanego z półproduktów ziemniaczanych nie powinna przekraczać 3 mg KOH/g, natomiast liczby nadtlenkowej – 2 mmol O<sub>2</sub>/kg. W trzech z przebadanych półproduktów zawartość wolnych kwasów tłuszczowych przekroczyła wartość sugerowaną w normie. Porównując zawartość nadtlenków tylko w jednym półprodukcie („kraty”), stwierdzono dwukrotne przekroczenie limitu.

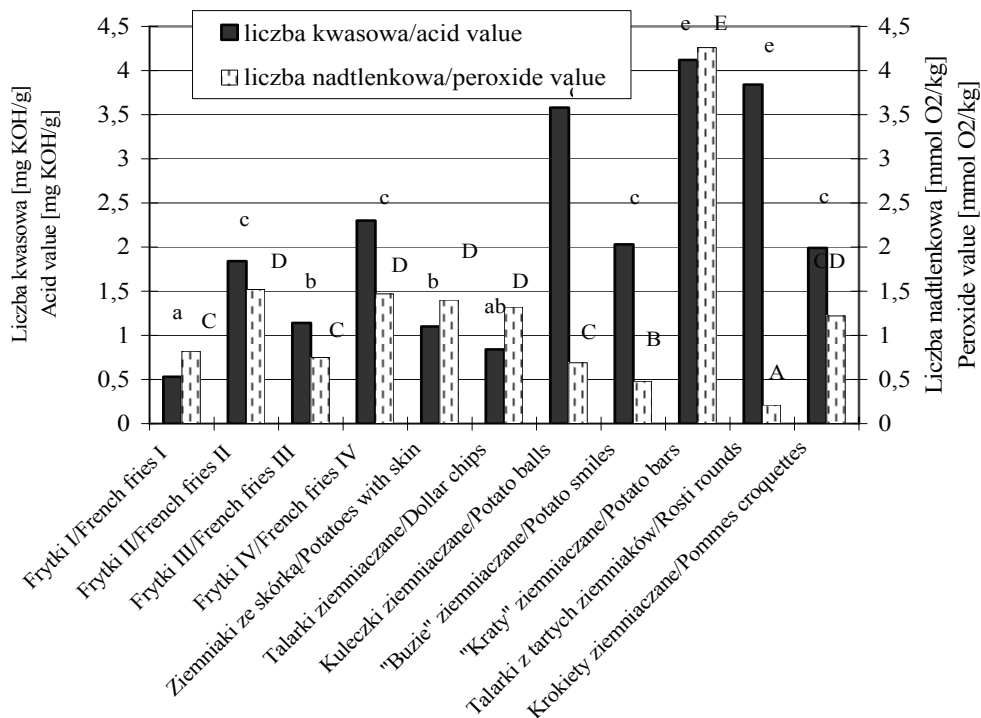


Rys. 1. Zawartość tłuszczu w mrożonych półproduktach i przygotowanych do spożycia produktach ziemniaczanych (a-f - różnice statystycznie istotne) [%].

Fig. 1. Fat content of frozen halfproducts and prepared potato products (a-f - significantly different) [%].

Nieodpowiednie parametry tłuszczu zawartego w smażonych produktach ziemniaczanych (czipsach) stwierdzili również inni badacze [15]. Natomiast Mozolewski [10], analizując jakość mrożonych frytek ziemniaczanych zakupionych w handlu detalicznym, stwierdził, że charakteryzowały się one odpowiednią zawartością tłuszczu i o dobrych parametrach jakościowych.

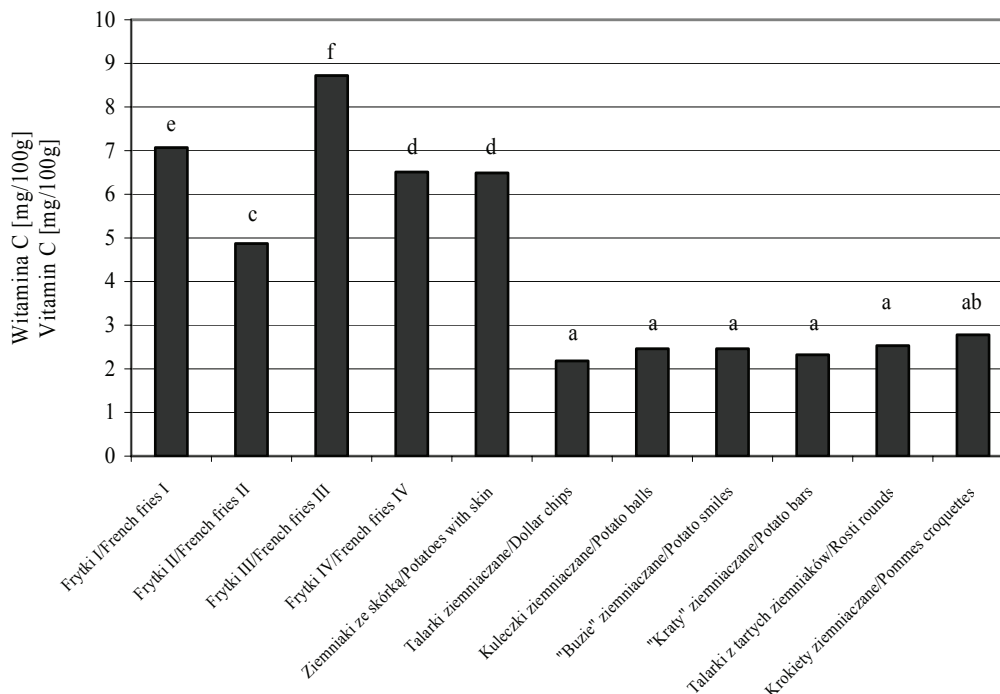
Ziemniak jest źródłem znacznych ilości witamin, a zwłaszcza witaminy C [16]. Zawartość kwasu askorbinowego w bulwach wynosi średnio 10-25 mg/100 g [8], jednak podczas przetwarzania ziemniaka na różne produkty spożywcze jej straty wynoszą od 20 do 80% [6, 8]. Zawartość witaminy C w analizowanych mrożonych półproduktach ziemniaczanych przedstawiono na rys. 3. Najwięcej witaminy C zawierały produkty o niskim stopniu przetworzenia – frytki i ziemniaki w skórce (4,87-8,72 mg/100g). Znacznie mniejszymi ilościami kwasu askorbinowego charakteryzowały się produkty wytworzone z suszu ziemniaczanego (2,32-2,78 mg/100 g). Straty witaminy C były efektem procesu suszenia, a następnie smażenia.



Rys. 2. Liczba kwasowa [mg KOH/g] i nadtlenkowa [mmol O<sub>2</sub>/kg] tłuszczu wyekstrahowanego z mrożonych półproduktów ziemniaczanych (a-e, A-D - różnice statystycznie istotne).

Fig. 2. Acid value [mg KOH/g] and peroxide value [mmol O<sub>2</sub>/kg] of the fat extracted from frozen potato halfproducts (a-e, A-D - significantly different).

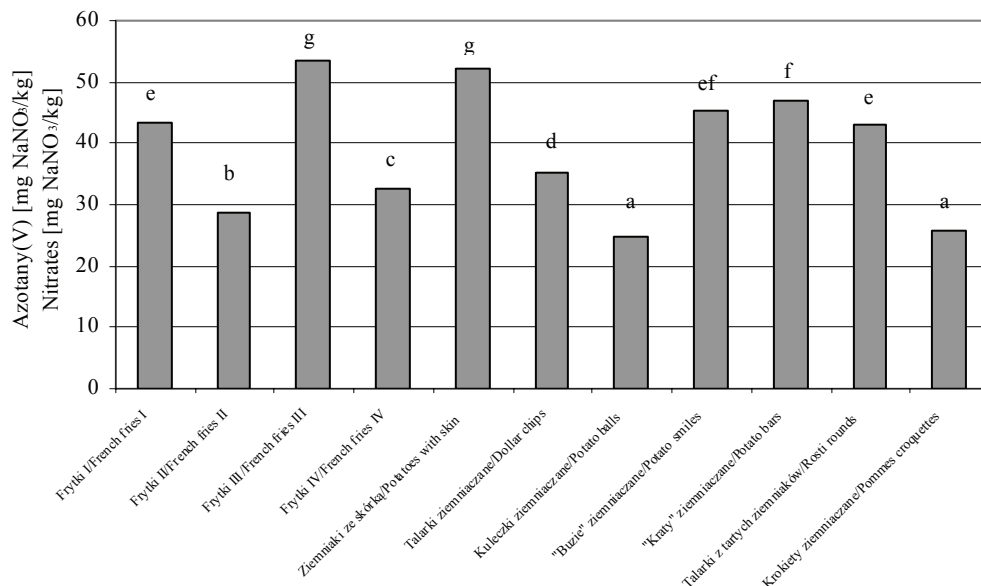
Han i wsp. [6], porównując straty witaminy C w ziemniakach poddanych różnym procesom, stwierdzili, że największe straty wywołuje gotowanie ziemniaków w wodzie i smażenie w oleju (około 80%), a najmniejsze – pieczenie (40%) i przygotowywanie techniką mikrofalową (25%). Zwrócili również uwagę, że prócz temperatury i czasu obróbki termicznej równie istotny jest sposób przygotowania surowca tzn. wielkość, forma, kształt. W przebadanych próbach stwierdzono, że talarki ziemniaczane (kształtem przypominające plastry), mimo że były wyprodukowane podobnie jak frytki, zawierały prawie czterokrotnie mniej witaminy C. Również temperatura przechowywania może wpływać na straty kwasu askorbinowego. Han i wsp. [6] stwierdzili, że przechowywanie mrozonek w temp. poniżej -20°C nie powoduje strat witaminy C, natomiast w temp. wyższej niż -10°C może powodować straty nawet o 80–90% w zależności od czasu przechowywania.



Rys. 3. Zawartość witaminy C w mrożonych półproduktach ziemniaczanych (a-f - różnice statystycznie istotne) [mg/100 g].

Fig. 3. Vitamin C content in frozen potato halfproducts (a-f - significantly different) [mg/100 g].

Zawartość substancji przeciwżywniowych – azotanów(V) w poszczególnych produktach przedstawiono na rys. 4. Większe zawartości azotanów(V) znajdowały się w produktach wytworzonych z ziemniaków świeżych w porównaniu z produktami wytworzonymi z ciasta ziemniaczanego. Niezależnie od sortymentu ilości te były kilkakrotnie niższe niż w ziemniakach, w których zawartość azotanów(V) nie może przekraczać 250 mg NaNO<sub>3</sub>/kg. Poziom azotanów(V) w gotowych produktach zależy zarówno od ilości w surowcu, jak i parametrów procesu technologicznego [3, 11, 13]. Cieślak [3] stwierdziła, że obieranie ziemniaków zmniejsza zawartość azotanów o 32%, natomiast obróbka termiczna o 16–71%. Z kolei Rytel i wsp. [13], analizując zawartość azotanów podczas produkcji frytek, stwierdzili, że produkt finalny zawierał zaledwie 5% ilości azotanów oznaczonych w surowcu wyjściowym – ziemniaku. Mozołewski [11] badał zawartość azotanów w wybranych mrożonych półproduktach ziemniaczanych pochodzących z sieci handlowej. Uzyskał nieco wyższe (w zakresie 50–150 mg NaNO<sub>3</sub>/kg) wyniki w porównaniu z analizowanymi produktami.



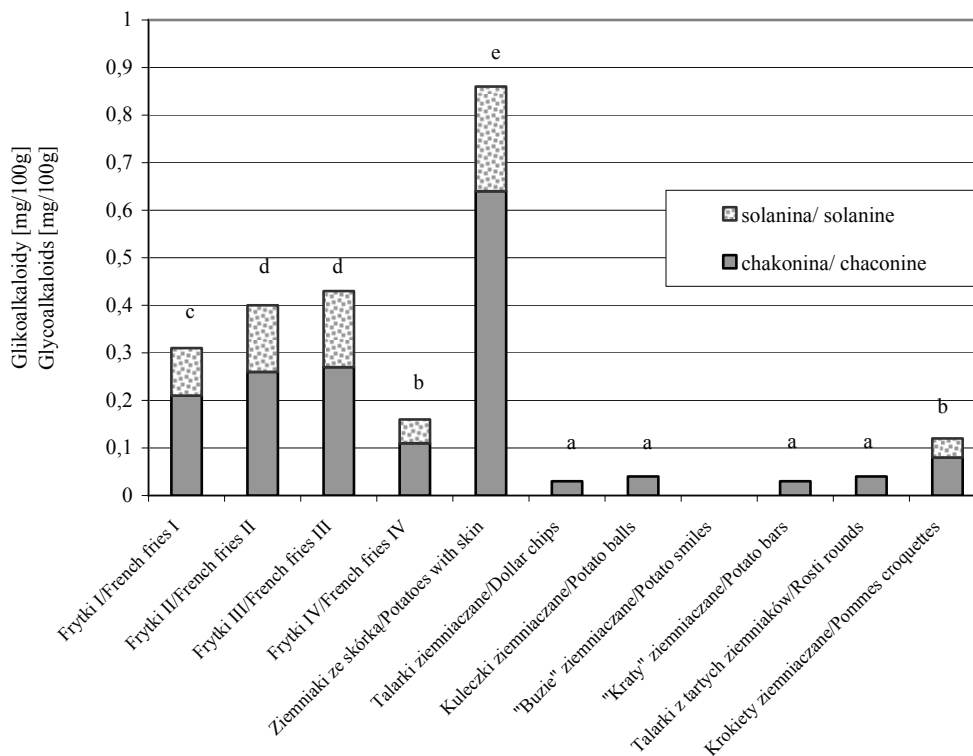
Rys. 4. Zawartość azotanów(V) w mrożonych półproduktach ziemniaczanych (a-g - różnice statystycznie istotne) [mg NaNO<sub>3</sub>/kg].

Fig. 4. Nitrates content in frozen potato halfproducts (a-g- significantly different) [mg NaNO<sub>3</sub>/kg].

Na rys. 5. przedstawiono wyniki zawartości glikoalkaloidów (chakoniny i solaniny) w mrożonych półproduktach ziemniaczanych. Zawartość chakoniny kształtowała się w zakresie 0–0,81 mg/100 g, natomiast solaniny 0–0,29 mg/100 g produktu. Ilości te były wielokrotnie mniejsze niż w surowcu wyjściowym – ziemniaku, w którym zawartość glikoalkaloidów zależy od odmiany i wynosi 3–10 mg/100 g świeżej masy bulw [13].

Według Cieślik [2] obieranie bulw i zastosowane procesy termiczne podczas produkcji przetworów ziemniaczanych wpływają znacząco na redukcję zawartości glikoalkaloidów. Usunięcie skórki powoduje ich zmniejszenie w zakresie 50-70%, a największe ubytki dochodzące do 94% występują podczas smażenia frytek w oleju. Również Rytel i wsp. [13] stwierdzili zmniejszenie zawartości glikoalkaloidów w procesie otrzymywania frytek ziemniaczanych do 3-8% zawartości w surowcu wyjściowym. Z kolei Bejarano i wsp. [1] stwierdzili, że tradycyjne smażenie ziemniaków nie wpływa istotnie na zmniejszenie zawartości glikoalkaloidów, gdyż ich rozkład następuje w temp. 230–280°C.





Rys. 5. Zawartość glikoalkaloidów w mrożonych półproduktach ziemniaczanych (a-e – różnice statystycznie istotne) [mg/100 g].

Fig. 5. Glycoalkaloids content in frozen potato halfproducts (a-e- significantly different) [mg/100 g].

Spośród analizowanych produktów największą zawartością tych toksycznych związków charakteryzowały się ziemniaki ze skórka – 0,86 mg/100 g. Był to jednak jedyny produkt z zachowaną skórka, pod którą znajdowało się najwięcej glikoalkaloidów w surowcu wyjściowym. Natomiast najmniej glikoalkaloidów zawierały półprodukty otrzymane na bazie suszu ziemniaczanego. Miał na to wpływ stopień rozdrobnienia surowca, ułatwiający penetrację oleju, a przez to zwiększający rozpuszczanie i wyplukiwanie glikoalkaloidów podczas smażenia [2].

Ocenę organoleptyczną zarówno półproduktów ziemniaczanych mrożonych, jak i produktów ziemniaczanych przygotowanych do spożycia wykonano na podstawie normy PN-A-82201 [12]. Wyniki oceny organoleptycznej barwy i zapachu mrożonych półproduktów ziemniaczanych kształtowały się w zakresie 3,5–5,0 pkt (tab. 2). Z kolei ocena organoleptyczna barwy, smaku, zapachu i konsystencji gotowych do spożycia produktów kształtowała się w granicach 1,5–5,0 pkt. Przebadane różne rodzaje sma-

nych produktów ziemniaczanych spełniały w większości zalecane wymagania normy, oprócz plasterków „kraty”, które oceniono najniżej.

Tabela 2

Wyniki oceny organoleptycznej półproduktów ziemniaczanych mrożonych oraz produktów ziemniaczanych przygotowanych do spożycia [pkt].

Organoleptic assessment results of frozen potato halfproducts and prepared products [scores].

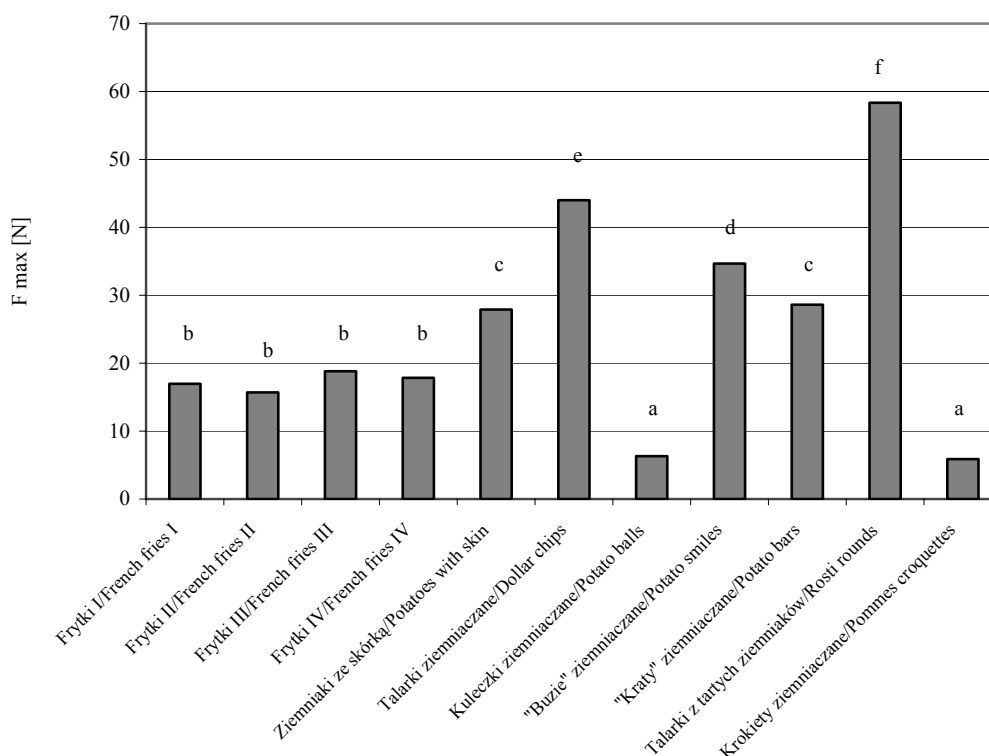
Sortyment Assortment	Półprodukty Halfproducts	Produkty Products			
	Barwa i zapach Colour and odour	Barwa Colour	Zapach Odour	Smak Flavour	Konsystencja Texture
	Punkty [1-5] / Scores [ 1-5]				
Frytki I French fries I	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0
Frytki II French fries I	4,5	5,0	5,0	5,0	3,0
Frytki III French fries I	5,0	4,5	5,0	5,0	4,0
Frytki IV French fries I	4,5	5,0	5,0	5,0	3,0
Ziemniaki ze skórą Potatoes with skin	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Talarki ziemniaczana Dollar chips	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Kuleczki ziemniaczane Potato balls	5,0	4,0	5,0	5,0	5,0
„Buzie” ziemniaczane Potato smiles	5,0	4,0	5,0	5,0	5,0
Plasterki „kraty” Potato bars	4,0	2,5	3,0	1,5	5,0
Talarki z tartych ziemniaków Rosti rounds	5,0	5,0	4,0	4,0	5,0
Krokiety ziemniaczane Pommes croquettes	5,0	3,5	5,0	5,0	4,0

Mozolewski [10], analizując frytki zakupione w handlu, stwierdził, że spełniały one zalecenia sensoryczne formułowane w normach oraz że zróżnicowanie oceny punktowej zależne było od producenta.

Konsystencja jest jedną z ważniejszych cech decydujących o akceptacji konsumentckiej produktów spożywczych. Prawidłowa konsystencja produktów ziemniaczanych zależy od jakości i właściwości surowca oraz od dobrze dobranych parametrów

technologicznych w procesie produkcyjnym [5, 14]. Wyniki instrumentalnego pomiaru konsystencji, czyli tekstury ( $F_{g_{max}}$ ) analizowanych produktów przedstawiono na rys. 6. Najbardziej twardym produktem były talarki z tartych ziemniaków (58,34 N), a najmniej – krokiety ziemniaczane (5,86 N). W przebadanych próbach frytek wartość siły kształtowała się w przedziale 15,70-18,81 N.

W badaniach przeprowadzonych przez Rytel i wsp. [14] twardość frytek wahała się w granicach 16,46-20,49 N w zależności od odmiany ziemniaka użytego w procesie technologicznym.



Rys. 6. Tekstura ( $F_{g_{max}}$ ) smażonych produktów ziemniaczanych wyznaczona przy użyciu aparatu Instron 5544 (a-f - różnice statystycznie istotne) [N].

Fig 6. Texture ( $F_{g_{max}}$ ) of fried potato products measured using Instron 5544 apparatus (a-f - significantly different) [N].

Wzrastające zainteresowanie konsumentów mrożonymi przetworami ziemniaczanymi jest zasadniczym bodźcem do prowadzenia badań nad tego typu żywnością. W ofercie handlowej pojawiają się nieustannie nowe produkty znanych marek, jak i firm dopiero rozpoczynających działalność. Istotne jest, aby dostępne produkty nie były zagrożeniem dla konsumentów. Badania nad składem chemicznym oraz jakością

organoleptyczną wybranych produktów z całej gamy dostępnych w sieci handlowej mają za zadanie ukazać czy oferowane wyroby są nie tylko atrakcyjne zdrowotnie, ale również bezpieczne dla kupujących.

### Wnioski

1. Technologia produkcji różnicowała analizowane mrożone półprodukty ziemniaczane zarówno pod względem cech organoleptycznych, jak i składu chemicznego.
2. Produkty wytwarzane z ziemniaków świeżych zawierały mniej tłuszczu i więcej witaminy C niż wyroby bardziej przetworzone, wyprodukowane z suszu ziemniaczanego.
3. Zawartość substancji przeciwżywniowych (azotany(V)) i toksycznych (solanina, chakonina) w badanych mrożonych produktach ziemniaczanych była kilkakrotnie mniejsza niż w surowcu – ziemniaku.
4. Parametry tłuszczu wyekstrahowanego z produktów mrożonych nie przekraczały wartości zalecanych normami z wyjątkiem półproduktu plasterki ziemniaczane „kraty”.
5. Większość analizowanych produktów, z wyjątkiem plasterków ziemniaczanych „kraty”, charakteryzowała się prawidłową barwą, smakiem, zapachem i konsystencją.

### Literatura

- [1] Bejarano L., Mignolet E., Davaux A., Espinola N., Carrasco E., Larondelle Y.: Glycoalkaloids in potato tubers: the effect of variety and drought stress on the  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine contents of potatoes. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, **80**, 2096-2100.
- [2] Cieślak E.: Wpływ procesów kulinarnych na zawartość glikoalkaloidów w bulwach ziemniaka. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 1998, **342**, 15-21.
- [3] Cieślak E.: Czynniki kształtujące zawartość azotanów i azotynów w ziemniakach. *Post. Nauk Roln.*, 1995, **6**, 67-73.
- [4] Dzwonkowski W.: Warzywa i przetwory warzywne. *Popyt na żywność*, 2005, **6**, 39-43.
- [5] Gołubowska G.: Changes of polysaccharide content and texture of potato during French fries production. *Food Chem.*, 2005, **90**, 847-851.
- [6] Han J., Kozukue N., Young K., Lee K., Friedman M.: Distribution of ascorbic acid in potato tubers and in home-processed and commercial potato foods. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **12**, 36-39.
- [7] Kubiak K., Gaziński B.: Rynek mrożonych produktów ziemniaczanych. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 1997, **3**, 29-31.
- [8] Lisińska G.: Przetwory ziemniaczane spożywcze: wielkość produkcji, wartość żywieniowa. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2004, **500**, 57-68.
- [9] Lisińska G., Leszczyński W., Golachowski A., Regiec P., Pęksa A., Kita A.: *Ćwiczenia z technologii węglowodanów*. Wyd. AR, Wrocław 2002.
- [10] Mozolewski W.: Wartość odżywcza i jakość sensoryczna wybranych krajowych frytek ziemniaczanych. *Mat. Konf. Nauk. „Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie”*, Polanica Zdrój, 2004, s. 186-187.

- [11] Mozolewski W.: Zawartość azotanów i azotynów w wybranych mrożonych półproduktach ziemniaczanych. Mat. Konf. Nauk. „Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie”, Polanica Zdrój, 2004, s. 185-186.
- [12] PN-A-82201:1996. Półprodukty i potrawy. Mrożone wyroby kulinarne.
- [13] Rytel E., Gołubowska G., Lisińska G., Pęksa A., Aniołowski K.: Changes in glykoalkaloid and nitrate contents in potatoes during French fries processing. *J. Sci. Food Agric.*, 2005, **85**, 69-72.
- [14] Rytel E., Tajner-Czopek A., Kita A., Lisińska G.: Tekstura ziemniaków gotowanych i produktów smażonych w zależności od zawartości polisacharydów. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2006, **511**, 601-609.
- [15] Wójcik-Stopczyńska B., Grzeszczuk M.: Badanie jakości prób chipsów ziemniaczanych pochodzących z sieci handlowej. *Technologia Alimentaria*, 2003, **2 (2)**, 139-147.
- [16] Zgórska K.: Jakość ziemniaków jadalnych i do przetwórstwa spożywczego. *Ziemniak Polski*, 2002, **4**, 14-20.

#### THE EVALUATION OF CHEMICAL COMPOSITION AND ORGANOLEPTIC QUALITY OF FROZEN POTATO PRODUCTS FROM RETAIL

##### S u m m a r y

The objective of the study was to compare the organoleptic quality and nutritive value of frozen potato products produced by polish and foreign manufacturers. 11 types of frozen products of different producers were bought in few days intervals and used for tests. Products were divided into three parts: frozen products, freeze-dried products and prepared (fried) products. The measurements in frozen material included the dry matter and fat content, acid and Lea value of the fat extracted from products, colour and flavour. In fried products were analysed fat and vitamine C content, texture and sensoric evaluation: colour, taste, smell and texture. In freeze-dried material were analysed glykoalkaloids and nitrates contents.

The technology differentiated analysed frozen potato products in organoleptic properties as well as in chemical composition. The products obtained with fresh potatoes contained less fat and more vitamine C than with dried potatoes. The content of nitrates and glykoalkaloids in analysed potato products was several times less than in raw material – potatoes.

The quality of fat extracted from products was consistent with standards with the exception of potato bars. The most analysed products, with the exception of potato bars, exhibited proper colour, flavour, odour and texture.

**Key words:** potato products, freezing, fat, sensoric quality, nitrates, glykoalkaloids ☒

KRZYSZTOF KRYŻA, LUDMIŁA STODOLNIK

## ZMIANY STABILNOŚCI OKSYDACYJNEJ I FIZYCZNEJ EMULSJI NISKOTŁUSZCZOWYCH W CZASIE CHŁODNICZEGO PRZECHOWYWANIA

### Streszczenie

Analizowano wpływ dodatku gumy guar w połączeniu z monoglicerydem Dimodan U/J oraz lecytyną sojową i wodnych ekstraktów roślinnych (s.m. 0,17%) z suszonych liści: rozmarynu, szalwii lekarskiej, szalwii muskatołowej oraz korzeni chrzanu i owoców rokitnika na stabilność układów dyspersyjnych przechowywanych w opakowaniach szklanych w temperaturze chłodniczej ( $4 \pm 1^\circ\text{C}$ ) przez 8 tygodni. Emulsje przygotowano w warunkach laboratoryjnych z fazy wodnej i oleju słonecznikowego o proporcji 60 : 40.

Analiza zmian oksydacyjnych układów emulsyjnych wykazała, że Dimodan U/J z lecytyną inhibowały utlenianie tłuszczu. Zastosowanie tych emulgatorów łącznie z gumą guar zwiększało o 63,33% stabilność oksydacyjną emulsji. Hamowały one efektywnie oksydację emulsji do pierwotnych i wtórnych produktów, a także skoniugowanych dienów i trienów, wykazując ogólną aktywność przeciwutleniającą rzędu 69,82%. Spośród ekstraktów roślinnych szalwia muskatołowa, chrzan oraz rokitnik, zastosowane zarówno z gumą guar, jak i bez niej, najskuteczniej ograniczały oksydację osnowy tłuszczowej w czasie przechowywania. Takie ekstrakty roślinne mogą z powodzeniem stanowić fazę wodną w niskotłuszczowych układach dyspersyjnych. Niską aktywność przeciwutleniającą z komponentami emulsji wykazały, w badanych warunkach, wyciągi szalwii lekarskiej i rozmarynu.

Zastosowany monogliceryd i lecytyna łącznie z gumą guar kształtowały wysoką trwałość fizyczną układów emulsyjnych podczas całego okresu przechowywania, a także stabilizowały pH. Natomiast bez zastosowania gumy guar emulsje były mało stabilne fizycznie. Wodne ekstrakty roślinne nie miały wpływu na zmiany współczynników aktywności emulgującej i stabilności badanych układów dyspersyjnych.

**Słowa kluczowe:** emulsje niskotłuszczowe, emulgatory, ekstrakty roślinne, aktywność przeciwutleniająca, aktywność emulgująca, stabilność emulsji

### Wprowadzenie

Emulsje tłuszczowe stanowią złożone układy wykazujące tendencję zarówno do samorzutnego rozdzielania się faz, jak i przemian oksydacyjnych [6, 14].

---

*Dr inż. K. Kryża, prof. dr hab. inż. L. Stodolnik, Zakład Chłodnictwa, Wydz. Nauki o Żywności i Rybnictwa, Akademia Rolnicza, ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin*

W produktach o właściwościach układów dyspersyjnych, szczególnie o niskiej lepkości, dąży się więc do zwiększenia stabilności fizycznej, a także przeciwutleniającej. Podczas przechowywania emulsji na granicy zetknięcia się faz mogą zachodzić zmiany o zróżnicowanych właściwościach hydratacyjnych w wyniku procesów fizycznych [6]. Składniki emulsji mają wiele chemicznie reaktywnych grup oraz fragmentów hydrofobowych i hydrofilowych bezpośrednio dostępnych lub w stanie natywnym ukrytych w różnych strukturach makrocząsteczek, wpływających na stabilność układów dyspersyjnych [14]. Interakcje hydrofobowe mogą powodować agregację białek obniżającą stabilność fizyczną emulsji [2]. Dlatego właściwości emulgujące i lipochronne stosowanych dodatków mogą ulegać zmianom w zależności od parametrów przyjętych w przygotowaniu układów zdyspergowanych i warunków przechowywania [4]. W związku z tym mogą zachodzić zarówno pożądane, jak i niepożądane, interakcje wpływające na trwałość fizyczną i szybkość zmian oksydacyjnych [5].

Zmianom oksydacyjnym zapobiega się przez stosowanie przeciwutleniaczy, wśród których szczególne znaczenie mają antyoksydanty pochodzenia naturalnego. Dobrym źródłem naturalnych przeciwutleniaczy, takich jak: kwas askorbinowy,  $\beta$ -karoten, tokoferole, flawonoidy są surowce roślinne [3, 20, 29] pozyskiwane przez ekstrakcję różnymi technikami, z zastosowaniem rozpuszczalników, w tym alkoholi, a także wody. Preparaty roślinne są łatwe do zastosowania w emulsjach olej w wodzie, a ich dobre zdyspergowanie w takich układach może zwiększać stabilność oksydacyjną polienowych kwasów fazy tłuszczowej, zwłaszcza że wpływ wolnych rodników kumulujących się w procesie utleniania lipidów jest znaczący w powstawaniu wielu chorób cywilizacyjnych [23].

Celem podjętych badań było określenie wpływu wybranych substancji emulgujących i zwiększających lepkość oraz ekstraktów roślinnych na stabilność oksydacyjną i fizyczną niskotłuszczowych emulsji w czasie chłodniczego przechowywania.

### **Material i metody badań**

Materiałem do badań były emulsje olejowo-wodne (o proporcji 40:60) sporządzone z oleju roślinnego, fazy wodnej lub zastępujących ją wodnych ekstraktów roślinnych, emulgatorów: monoglicerydu i lecytyny oraz gumy guar. Zastosowano rafinowany olej słonecznikowy „Bartek” (ZPT, Warszawa), monogliceryd Dimodan U/J firmy Danisco (wyizolowany z jadalnego, rafinowanego oleju słonecznikowego, w postaci pasty, według specyfikacji: dodany BHA i kwas cytrynowy w ilości maks. 0,02% każdy); lecytyna sojowa (Central Soya Lecithin Group Hamburg/Niemcy); guma guar (PPH Standard Sp. z o.o. w Lublinie, pochodzenie Pakistan, według specyfikacji: 200 mesh, lepkość na zimno 3500-4000 Cps). Zastosowano ekstrakty wodne: z suszonych roślin – rozmaryn (*Rosmarinus officinalis* L.); szalwia lekarska (*Salvia officinalis* L.) z Indiana Botanic Gardens Polska; szalwia muszkatołowa (*Salvia scl-*

rea L.) (import z Grecji); korzeń chrzaju pospolitego (*Cochlearia armoracia* L.) w postaci surowej (ze sprzedaży detalicznej w Szczecinie); owoce rokitnika zwyczajnego (*Hippophaë rhamnoides* L.) w postaci surowej (ze zbiorów we wrześniu 2004 r., z plantacji w okolicach Sokółki k. Białegostoku). Wybór surowców roślinnych wynikał z ich składu chemicznego i właściwości leczniczych.

#### *Przygotowanie ekstraktów z surowców roślinnych*

Surowce stosowano w postaci zmielonej. Masę surowców roślinnych do ekstrakcji dobierano tak, aby uzyskać jednakową zawartość suchej masy. Przy doborze zawartości suchej masy w wyciągach z chrzaju i rokitnika uwzględniono 62,53% zawartości wody w chrzaju oraz 86,33% w rokitniku, a także 3,56% tłuszczu w tych owocach. Surowce roślinne odważano w następujących ilościach: rozmaryn - 0,50 g; szalwia lekarska - 0,42 g; szalwia muskatołowa - 0,46 g; chrzaj - 1,20 g; rokitnik - 0,92 g do każdej z 4 gилz wirówkowych (o pojemności 100 cm<sup>3</sup>), do których dolewano po 50 g wody destylowanej i mieszano stosując 50 obr. mieszadła·min<sup>-1</sup> w ciągu 1 h w temp. pokojowej. Następnie ekstrakty wirowano przy 1005,06·g w ciągu 15 min, po czym dekantowano ekstrakt wodny z osadu do kolby stożkowej (250 cm<sup>3</sup>) i uzupełniano wodą destylowaną ekstrakt do końcowej masy równej 240 g, który stanowił wodną fazę emulsji (60%). Zawartość suchej masy we wszystkich ekstraktach wynosiła po 0,17%.

#### *Przygotowanie emulsji*

Emulsje sporządzano w skali laboratoryjnej, stosując homogenizator Universal laboratory AID Type MPW-309. Przygotowano do badań następujące warianty prób emulsji:

- olej (40%), faza wodna (60%) – próba kontrolna;
- olej (39%), faza wodna (60%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%) – D+L;
- olej (39%), ekstrakt roślinny (60%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%) – D+L+Ekstrakt;
- olej (39%), faza wodna (58,7%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%), guma guar (1,3%) – D+L+GG;
- olej (39%), ekstrakt roślinny (58,7%), Dimodan U/J (0,6%), lecytyna (0,4%), guma guar (1,3%) – D+L+GG+Ekstrakt.

Proces homogenizacji mieszaniny składników emulsji prowadzono przy 8000 obr·min<sup>-1</sup> w ciągu 5 min, w temp. pokojowej. Temperatura emulsji po homogenizacji wynosiła 25 ± 1°C. Emulsje przechowywano w zamkniętych nakrętką słoikach szklanych (500 cm<sup>3</sup>) o średnicy 7 cm w temp. 4 ± 1°C przez 8 tygodni. Grubość warstwy emulsji w słoiku wynosiła 8,5 cm, powietrza 2,0 cm. W przypadku każdego okresu badawczego sporządzono po 3 próby poszczególnych emulsji.



Zawartość suchej masy w ekstraktach roślinnych oznaczano metodą wagową po suszeniu w temp. 105°C w ciągu 3 h i wyrażano w procentach. Skład jakościowy i ilościowy kwasów tłuszczowych składników emulsji oznaczano metodą chromatografii gazowej po uprzednim metylowaniu kwasów z zastosowaniem BF<sub>3</sub>. Estry metylowe otrzymywano według PN-EN ISO 5509:2001 [25]. Rozdział kwasów tłuszczowych wykonywano przy użyciu chromatografu Agilent Technologies 6890N w następujących warunkach: dozwonik 250°C, kolumna kapilarna DB-23, długość 60 m, średnica 250 µm, grubość filmu 0,25 µm, gaz nośny hel, przepływ 1,1 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> (25 cm·s<sup>-1</sup>), detektor FID 250°C przepływ wodoru 40 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, powietrze 450 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, gaz dodatkowy azot 45 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>, warunki pracy kolumny: izotermicznie 200°C; czas analizy 45 min. Udział ilościowy kwasów obliczano według PN-EN ISO 5508:1996 [24], odnosząc powierzchnię każdego pików do sumy powierzchni wszystkich pików i wyrażano w procentach. Wyniki stanowią średnią arytmetyczną z dwóch powtórzeń oznaczenia.

Zmiany oksydacyjne emulsji tłuszczowych oznaczano w tłuszczu ekstrahowanym mieszaniną chloroformu z metanolem (2:1 v/v) [13]. Warstwy chloroformowe ekstraktów służyły do oznaczenia zawartości: wodoronadtlenków metodą pośrednią po ich utlenieniu do aldehydu malonowego z zastosowaniem FeCl<sub>3</sub> (POCH, Polska) i reakcji z TBA (Merck, Niemcy) metodą Schmedesa i Høllmera [26] oraz tłuszczu metodą wagową po oddestylowaniu rozpuszczalnika i wysuszeniu w temp. 80°C w ciągu 1 h. Warstwy metanolowo-wodne ekstraktów służyły do oznaczenia aldehydu malonowego z zastosowaniem TBA metodą Schmedesa i Høllmera [26]. Zawartość kwasów tłuszczowych o dienowych i trienowych układach sprzężonych wiązań podwójnych oznaczano metodą Tynek i Drozdowskiego [28].

Aktywność przeciwutleniającą zastosowanych dodatków obliczano na podstawie zawartości poszczególnych produktów utlenienia emulsji w odniesieniu do ich zawartości w próbie kontrolnej i wyrażano w procentach:

$$AA = \frac{PK - PD}{PK} \cdot 100 \quad [\%]$$

gdzie:

PK – zawartość produktów utlenienia w emulsji kontrolnej,

PD – zawartość produktów utlenienia w emulsji z dodatkami.

Ogólną aktywność przeciwutleniającą zastosowanych dodatków w układach emulsyjnych obliczano na podstawie zawartości wodoronadtlenków, wtórnych produktów utlenienia, sprzężonych dienów i trienów oznaczonych podczas całego okresu przechowywania.

Aktywność emulgującą oznaczano przez wirowanie emulsji w wirówce przy 697,92·g w ciągu 15 min [30], zaś stabilność emulsji oznaczano przez ich ogrzewanie w łaźni wodnej w temp. 80°C w ciągu 30 min i wirowanie przy 697,92·g w ciągu 15

min [30]. Aktywność emulgującą i stabilność emulsji obliczano na podstawie objętości oleju wydzielonego podczas ogrzewania i/lub wirowania i wyrażano w procentach. Wielkość pH emulsji oznaczano stosując Microcomputer pH-meter typu CP-315 firmy Elmetron.

Analizy chemiczne i fizyczne przeprowadzono w odstępach 2-tygodniowych. Wszystkie wyniki zmian oksydacyjnych i fizycznych stanowią średnią arytmetyczną z trzech równoległych oznaczeń. Analiza statystyczna wyników obejmowała obliczenie odchylenia standardowego i błędu standardowego średniej arytmetycznej, stosując program komputerowy Microsoft Excel 2002.

### Wyniki i dyskusja

W emulsjach tłuszczowych bez dodatku emulgatorów i ekstraktów roślinnych stwierdzono szybki przyrost wodoronadtlenków w czasie przechowywania. Na oksydację tych emulsji mogła mieć wpływ wysoka zawartość kwasu linolowego w zastosowanym oleju, kilkakrotnie wyższa niż kwasu oleinowego (tab. 1), który mimo wiązania nienasyconego nie podlega szybkiemu utlenieniu. Duży efekt przeciwutleniający w emulsjach wykazał Dimodan U/J z lecytyną w czasie przechowywania, mimo dominującego udziału w nich kwasu linolowego (tab. 1). W takich układach dyspersyjnych reakcje oksydacji do wodoronadtlenków ograniczały zastosowane ekstrakty roślinne (rys. 1A, 2A).

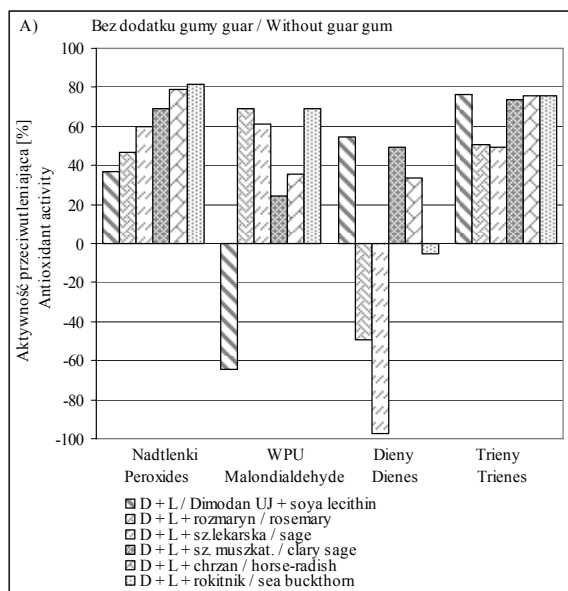
Tabela 1

Skład kwasów tłuszczowych składników emulsji ( $\pm$  błąd standardowy) [%].

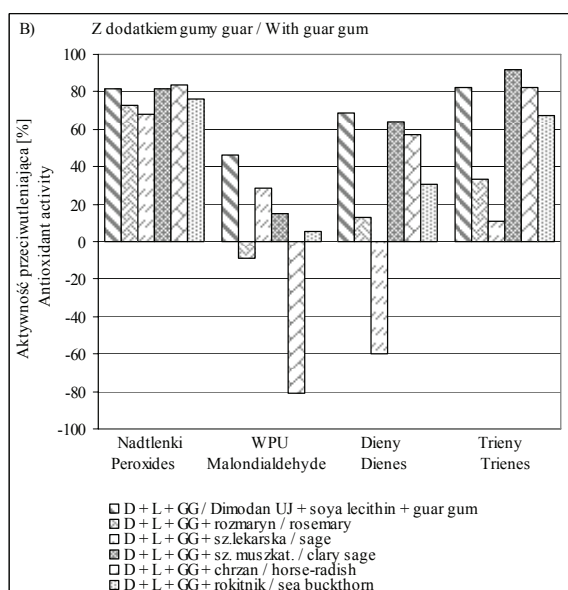
The composition of fatty acids of emulsions components ( $\pm$  standard error) [%].

Składniki Components	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0
Olej słonecznikowy Sunflower oil	0,00	6,69 $\pm$ 0,18	0,00	3,91 $\pm$ 0,03	27,91 $\pm$ 0,09	60,65 $\pm$ 0,06	0,56 $\pm$ 0,04	0,00	0,00
Dimodan U/J	0,00	6,91 $\pm$ 0,08	0,00	3,83 $\pm$ 0,08	26,19 $\pm$ 0,09	61,81 $\pm$ 0,06	0,00	0,00	0,56 $\pm$ 0,06
Lecytyna sojowa Soya lecithin	0,00	20,88 $\pm$ 0,06	0,00	4,48 $\pm$ 0,03	9,37 $\pm$ 0,02	58,11 $\pm$ 0,11	6,78 $\pm$ 0,01	0,00	0,40 $\pm$ 0,00

Największą aktywność przeciwutleniającą wykazał układ emulsji z dodatkiem ekstraktu z rokitnika i chrzanu, odpowiednio 81,46 i 79,18%. Aktywność substancji emulgujących zarówno z ekstraktami roślinnymi, jak i bez nich w hamowaniu utlenienia do pierwotnych produktów podwyższało zastosowanie gumy guar (rys. 1B, 2B). W takich emulsjach największą efektywność przeciwutleniającą miały ekstrakty wodne



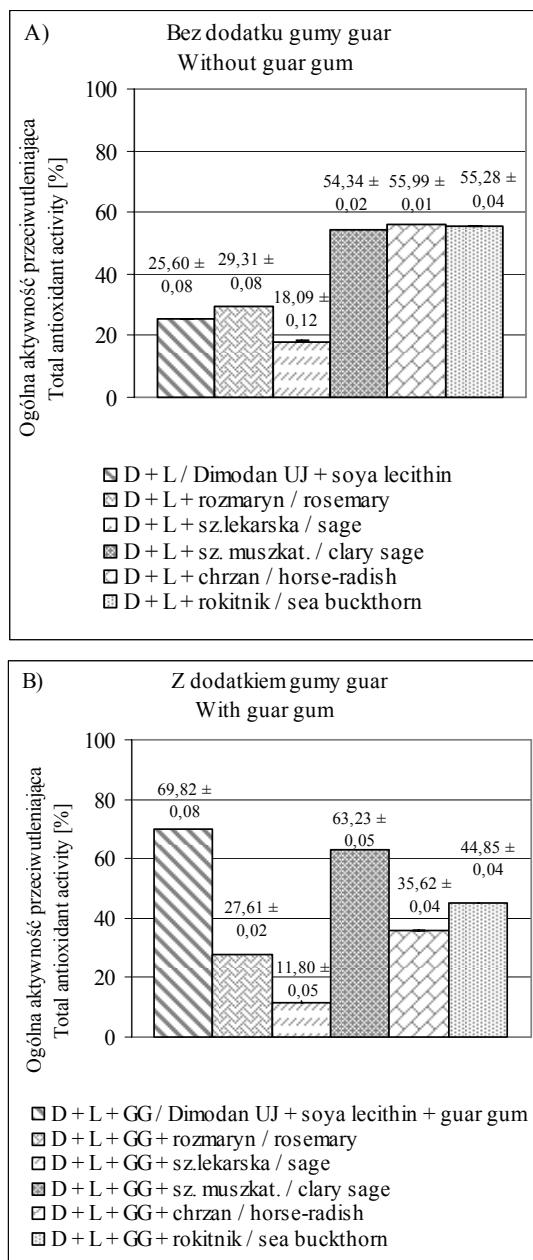
± błąd standardowy / standard error (od 0,00 do 0,36)



± błąd standardowy / standard error (od 0,00 do 0,26)

Rys. 1. Średnia aktywność przeciwutleniająca [%] dodatków w emulsjach w czasie 8-tygodniowego przechowywania w temperaturze 4°C (obliczona na podstawie zmian zawartości poszczególnych produktów utlenienia); (WPU - wtórne produkty utlenienia, D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 1. The average antioxidant activity [%] of food additives in emulsions during 8-week storage at 4°C (calculated based on the contents of analysed particular oxidation products); (WPU - secondary products of oxidation, D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).



Rys. 2. Ogólna aktywność przeciwutleniająca [%] dodatków w emulsjach w czasie 8-tygodniowego przechowywania w temperaturze 4°C (obliczona na podstawie zmian zawartości wszystkich produktów utlenienia); (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 2. The total antioxidant activity [%] of food additives in emulsions during 8-week storage at 4°C (calculated based on the contents of all analysed oxidation products); (D - Dimodan U/J mono-glyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).

z chrzanu i szałwii muszkatołowej, odpowiednio 83,44 i 81,95%. Przyczyną oksydacji emulsji olejowo-wodnych mogą być interakcje pomiędzy wodoronadtlenkami zlokalizowanymi na powierzchni kropli tłuszczu i jonami metali zawartymi w fazie wodnej lub innych składnikach układów zdyspergowanych [14]. Pierwotne produkty utlenienia w układach dyspersyjnych są często powierzchniowo aktywne i gromadzą się na powierzchni kropli oleju. Tu też mogą kumulować się wolne rodniki zdolne do dalszych reakcji z kwasami tłuszczowymi w bezpośrednim sąsiedztwie lub w obrębie środka kropli [14]. Reakcje utlenienia emulsji zależą od szybkości, z jaką mogą przemieszczać się wolne rodniki, wodoronadtlenki oraz lipidy w obrębie kropli [14]. Szczególnie, że granica faz oleju i wody stanowi charakterystyczny układ, w którym może zachodzić wymiana składników rozpuszczonych i rozproszonych w tych dwóch kontaktujących się fazach [7]. Twierdzi się, że membrana na granicy faz tworzona przez zastosowane emulgatory typu amfifilowe białka, fosfolipidy czy związki niskocząsteczkowe może wywierać duży wpływ na szybkość reakcji oksydacji osnowy tłuszczowej w emulsjach [14].

Analiza zawartości wtórnych produktów oksydacji w emulsjach wykazała, że zastosowanie Dimodanu U/J i lecytyny nie hamowało procesu utlenienia do tych produktów (rys. 1A). Spośród surowców roślinnych największą aktywność przeciwutleniającą wykazały ekstrakty z rozmarynu i rokitnika; była ona zbliżona i wynosiła około 69%. W badaniach Jarosławskiej i wsp. [11] stwierdzono wysoką stabilność oksydacyjną emulsji z oleju słonecznikowego po dodaniu naturalnych polifenoli z tarczycy bajkalskiej, głogu oraz sosny.

Zastosowanie w niniejszych badaniach emulgatorów (Dimodan U/J i lecytyna) łącznie z gumą guar spowodowało zmniejszenie utlenienia do wtórnych produktów, a aktywność przeciwutleniającą wynosiła 46,51% (rys. 1B). Uzyskane wyniki wskazują na współdziałanie gumy guar z poszczególnymi składnikami emulsji w inhibitowaniu utlenienia do związków karbonylowych, z tym że skuteczniejszy efekt miała guma w hamowaniu oksydacji do wodoronadtlenków (rys. 1 i 2). Można przypuszczać, że zwiększenie lepkości emulsji wskutek zastosowania gumy guar wpłynęło na ograniczenie szybkości reakcji w procesie utlenienia. Jednocześnie w analizowanych emulsjach mogła zachodzić interakcja aldehydów z lecytyną, a powstałe związki o właściwościach przeciwutleniających także hamowały proces utleniania [6].

Utlenianie emulsji mogą katalizować wstępne produkty autooksydacji oleju, w tym hydroksynadtlenki i produkty wtórne, które nawet po rafinacji mogą być w nim zawarte [17]. Na skutek dalszych ich przemian dochodzi do tworzenia się sprzężonych polienów [12].

Wyniki badań nad zawartością sprzężonych kwasów tłuszczowych wskazują na wysoki efekt hamowania koniugowania kwasów do dienów przez Dimodan U/J z lecytyną w przechowywanych układach dyspersyjnych (rys. 1A). Aktywność przeciwutle-

niająca tych emulgatorów wynosiła 54,64%. Dodatek do emulsji gumy guar zmniejszał szybkość przekształcania kwasów tłuszczowych w dienowe ugrupowania, a łączna aktywność przeciwutleniająca wynosiła 68,73%. Spośród dodatków roślinnych ekstrakt z szałwii muskatołowej i chrzanu łącznie z dodatkami emulgującymi, zarówno z gumą guar, jak i bez niej, najbardziej inhibitowały reakcje koniugowania kwasów do dienów (rys. 1 i 2).

Dodatek gumy guar zwiększał współdziałanie Dimodanu U/J i lecytyny w ograniczaniu tworzenia się skoniugowanych trienów w emulsjach w czasie przechowywania. Podobne interakcje zaobserwowano również w połączeniu zastosowanego hydrokoloidu i emulgatorów z ekstraktami roślinnymi, za wyjątkiem szałwii lekarskiej oraz rozmarynu, które również były mało aktywne w emulsjach bez gumy guar (rys. 1, 2).

W badaniach Jerzewskiej i Płatek [12] stwierdzono także obecność sprzężonych dienów i trienów w oleju słonecznikowym. Wskazują one, że określona zawartość skoniugowanych trienów może pochodzić od innych związków niż kwas linolenowy, gdyż występuje on tylko w śladowych ilościach w tym gatunku oleju (tab. 1). Dostęp powietrza ułatwia powstawanie skoniugowanego kwasu linolowego (CLA) drogą wolnorodnikowej oksydacji kwasu linolowego i  $\alpha$ -linolenowego [1]. Dlatego nie można wykluczać możliwości przekształcania kwasów polienowych w czasie przygotowywania i przechowywania emulsji.

Ponadto można przypuszczać, że pomiędzy tokoferolami obecnymi w oleju słonecznikowym, w ilości 46 mg w 100 cm<sup>3</sup> oleju (według specyfikacji producenta), a niektórymi związkami zawartymi w dodatkach mógł wystąpić synergizm przeciwrodnikowy w ograniczaniu reakcji utlenienia układów dyspersyjnych. Nie można pominąć również wpływu dodanych przez producenta do Dimodanu U/J przeciwutleniaczy BHA oraz kwasu cytrynowego na kształtowanie stabilności oksydacyjnej monoglicerydu, jak i całego układu emulsji. Kwas cytrynowy chelatuje jony metali z grupą karboksylową lub hydroksylową, ponadto może pełnić rolę synergenta, a w połączeniu z  $\alpha$ -tokoferolem i ekstraktem rozmarynu może opóźniać oksydację tłuszczu [11]. Na podstawie hipotezy paradoksu polarności Portera [9, 27], według której przeciwutleniacze niepolarne są bardziej aktywne w układach emulsyjnych, można sądzić, że obecne w fazie oleju tokoferole oraz BHA z Dimodanem U/J mogły w znacznym stopniu kształtować ogólny ich efekt przeciwutleniający. Przeprowadzone badania wykazały znaczenie składników wyekstrahowanych z surowców roślinnych w ograniczaniu oksydacji osnowy olejowej. Dodatkowo synergizm antyoksydacyjny w układzie dyspersyjnym mogła spełniać lecytyna sojowa [19], która zawiera acyloglicerole, kwasy tłuszczowe oraz pewne ilości glikolipidów oraz innych fosfolipidów [21].

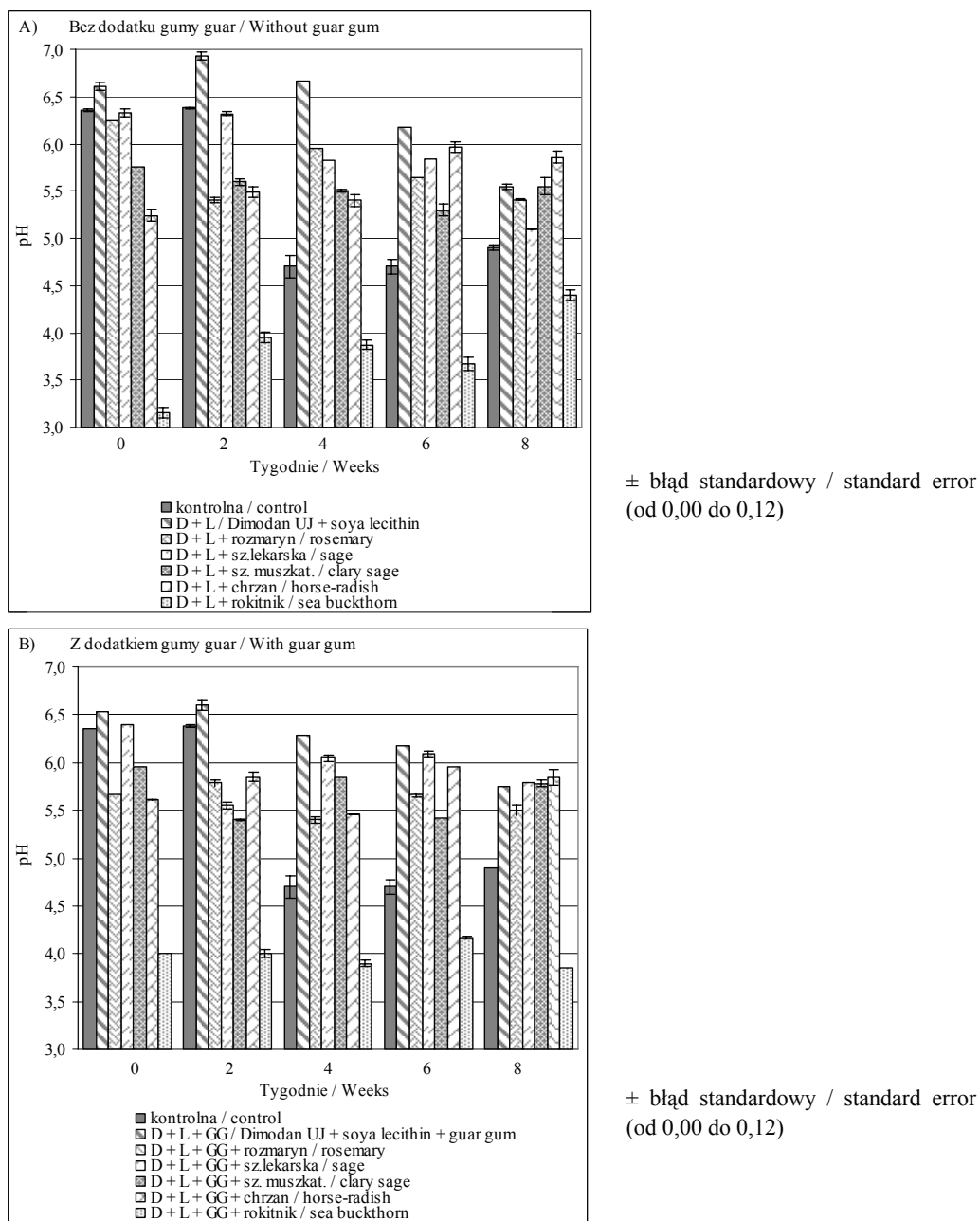
Spośród składników w wodnych ekstraktach roślinnych ograniczających oksydację emulsji można wyróżnić następujące: w ekstrakcie z rokitnika kwas askorbinowy,

flawonoidy, kwasy organiczne (jabłkowy, D-winowy), garbniki [3], antocyjany, związki fenolowe, fosfolipidy, kwas cytrynowy [18, 20]; w ekstrakcie z chrzanu: kwas askorbinowy, glikozyd siarkocyjanowy sinigryna [20]; w ekstrakcie z szałwii lekarskiej: garbniki katechinowe, kwasy polifenolowe, jak kawowy i chlorogenowy, saponiny trójterpenowe (m.in. kwas ursolowy), garbniki [20, 29], flawonoidy, fenolokwasy, diterpeny [22], kwas rozmarynowy [8]; w ekstrakcie z szałwii muszkatołowej: związki fenolowe, flawonoidy, flawonole [15], zaś z rozmarynu: kwas rozmarynowy, pochodne kwasu hydroksybenzoesowego (kwas galusowy i floroglucyna), kwas hydroksycynamonowy (kwas kawowy i ferulowy), flawonoidy, fenolokwasy i diterpeny [8, 22], ponadto karnozol, kwas karnozowy i rozmanol.

Stwierdzone w badaniach bardzo dobre właściwości przeciwutleniające ekstraktów chrzanu i rokitnika mogą wynikać w znacznym stopniu z dużej zawartości w nich witaminy C, odpowiednio 100 i 50-900 mg% [3, 20]. Jednakże kwas askorbinowy jest mniej stabilny niż flawonoidy, a jego efektywność przeciwutleniająca może obniżać się podczas przechowywania wskutek postępującej degradacji kwasu [10].

Wartość pH zastosowanych ekstraktów roślinnych kształtowała się w zakresie kwaśnego i wynosiła, odpowiednio, w przypadku rozmarynu  $5,65 \pm 0,09$ ; szałwii lekarskiej  $5,87 \pm 0,03$ ; szałwii muszkatołowej  $5,63 \pm 0,02$ ; chrzanu  $4,43 \pm 0,05$  i rokitnika  $3,39 \pm 0,07$ . Dodanie ekstraktów roślinnych obniżyło pH emulsji bezpośrednio po ich przygotowaniu, w największym stopniu wyciągi z rokitnika oraz chrzanu. Zatem można wnioskować, że związki rozpuszczalne w wodzie, w tym także przeciwutleniające, tych ziół mają charakter kwaśny. Chrzan oraz rokitnik charakteryzują się dużą zawartością witaminy C [3, 20], która z pewnością wpływała na pH ekstraktów. Wyniki obecnych badań wskazują, że na stabilność pH układów dyspersyjnych znacząco wpływała guma guar, o czym świadczą mniejsze wahania tego wskaźnika w czasie przechowywania (rys. 3). Wahania pH emulsji z ekstraktem szałwii lekarskiej, szałwii muszkatołowej oraz rozmarynu bez hydrokoloidu były niewielkie. Tendencja obniżania się pH tych emulsji przez cały okres badawczy może wynikać z utlenienia osnowy olejowej głównie do wodoronadtlenków w czasie ich przechowywania.

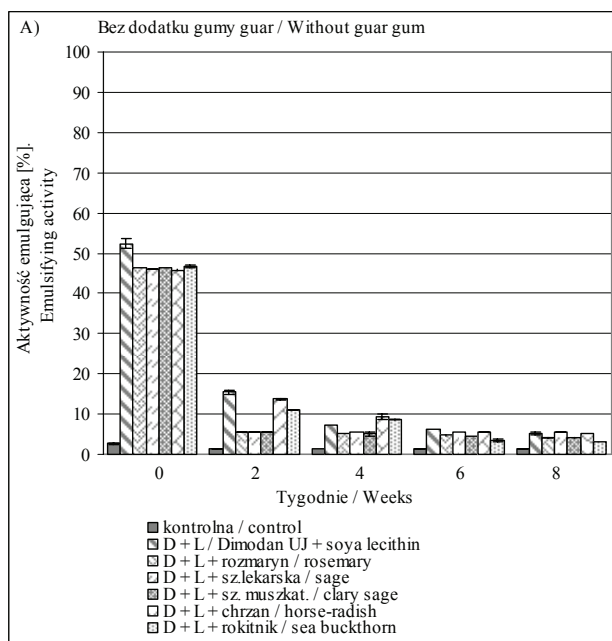
Przez cały okres przechowywania wysoką trwałość fazową analizowanych układów dyspersyjnych kształtowały guma guar łącznie z Dimodan U/J i lecytyną (rys. 4 i 5). Dodatek gumy guar do emulsji spowodował, że aktywność emulgująca wynosiła ponad 95%, a stabilność od 85 do 97% we wszystkich wariantach emulsji bezpośrednio po ich wyprodukowaniu. Podczas przechowywania emulsji zaobserwowano zmniejszanie stabilności i aktywności faz we wszystkich emulsjach do wielkości od 60 do 75% po 4 tygodniach. W większym stopniu zmniejszała się stabilność niż aktywność emulgująca, szczególnie emulsji z ekstraktami roślinnymi (wpływ poszczególnych ekstraktów był zbliżony). Emulsje bez udziału gumy guar charakteryzowały się niskimi współczynnikami fizycznymi, które gwałtownie obniżały się już po 2 tygodniach przechowywania (rys. 4 i 5).



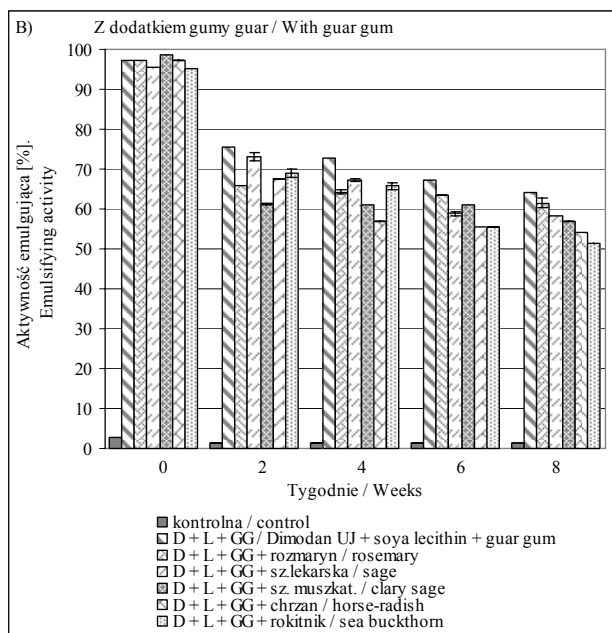
Rys. 3. Zmiany pH emulsji w czasie przechowywania w temperaturze 4°C; (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 3. The changes of the pH of emulsions during storage at 4°C; (D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).





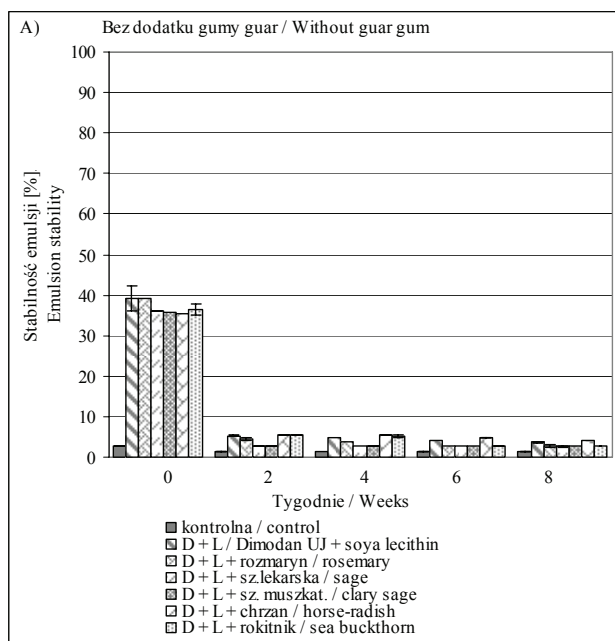
± błąd standardowy / standard error  
(od 0,00 do 1,07)



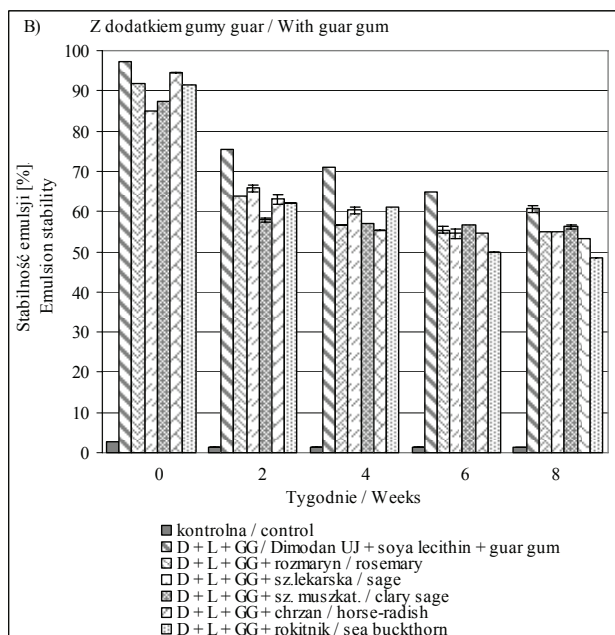
± błąd standardowy / standard error  
(od 0,00 do 1,29)

Rys. 4. Średnia aktywność emulgująca [%] dodatków w emulsjach w czasie przechowywania w temperaturze 4°C; (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 4. The average emulsifying activity [%] of additives in emulsions during storage at 4°C; (D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).



± błąd standardowy / standard error  
(od 0,00 do 3,03)



± błąd standardowy / standard error  
(od 0,00 do 1,17)

Rys. 5. Zmiany współczynnika stabilności emulsji [%] w czasie przechowywania w temperaturze 4°C; (D - Dimodan U/J, L - lecytyna, GG - guma guar).

Fig. 5. The changes of emulsion stability coefficient [%] during storage at 4°C; (D - Dimodan U/J monoglyceride, L - soya lecithin, GG - guar gum).

We wcześniejszych badaniach [16] stwierdzono, że lecytyna lub inne wyizolowane fosfolipidy spełniają rolę dobrych emulgatorów układów emulsyjnych oraz synergistyczną w połączeniu z hydrokoloidami, zwiększając stabilność fizyczną emulsji. Polisaharydy dodane do emulsji, w tym także niskotłuszczowe, zagęszczają ich wodną fazę, poprawiając jednocześnie właściwości reologiczne, stabilizując krople oleju przed kremowaniem oraz ograniczają oksydację osnowy tłuszczowej [14]. W niniejszych badaniach stwierdzono, że stabilność fizyczną emulsji kształtowała głównie guma guar w obecności emulgatorów. Uwzględniając stabilność fizyczną i oksydacyjną analizowanych emulsji, w czasie przechowywania nieodzowne jest stosowanie oprócz emulgatorów także gumy guar, charakteryzującej się dobrymi właściwościami utrwalania zdyspergowanych faz hydrofilowych i hydrofobowych.

### **Wnioski**

1. Dimodan U/J i lecytyna zastosowane łącznie do wytworzenia emulsji ograniczały utlenianie tłuszczu do wodoronadtlenków w czasie przechowywania. Ekstrakty roślinne dodane do emulsji, szczególnie z rokitnika > chrzanu > szałwii muszkatołowej zwiększały stabilność oksydacyjną tłuszczu określoną na podstawie zawartości wodoronadtlenków.
2. Dodatek gumy guar łącznie z Dimodanem U/J i lecytiną w największym stopniu hamował utlenianie emulsji do wodoronadtlenków w czasie przechowywania. Ekstrakty roślinne w emulsji z dodatkiem gumy guar miały większy wpływ na hamowanie utleniania do wodoronadtlenków niż w emulsjach bez jej dodatku.
3. Dodatek Dimodanu U/J z lecytiną do emulsji nie ograniczał zaś łącznie z gumą guar ograniczał utlenienie tłuszczu do wtórnych produktów podczas przechowywania. Ekstrakty roślinne z rokitnika > rozmarynu > szałwii lekarskiej zastosowane do emulsji z emulgatorami efektywnie hamowały utlenianie do aldehydów. Dodatek gumy guar wraz z ekstraktami roślinnymi obniżał ich efekt przeciwutleniający.
4. Guma guar łącznie z emulgatorami i ekstraktem z szałwii muszkatołowej oraz chrzanu efektywnie stabilizowała zawartość dienów i trienów w układach dyspersyjnych w czasie przechowywania.
5. Guma guar z Dimodanem U/J i lecytiną oraz z każdym z ekstraktów roślinnych stabilizowała pH emulsji w czasie przechowywania.
6. Guma guar wykazała wysoką zdolność stabilizowania fizycznych właściwości emulsji, zawierających Dimodan U/J i lecytinę w czasie przechowywania, zaś ekstrakty roślinne nie miały wpływu na zmiany współczynników fizycznych.
7. W emulsjach tłuszczowych fazę wodną można zastąpić wodnymi ekstraktami roślinnymi (szczególnie z szałwii muszkatołowej, chrzanu i rokitnika) wpływającymi na stabilność oksydacyjną w czasie przechowywania.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] Bartnikowska E., Obiedziński M.W., Grześkiewicz S.: Sprężone dieny kwasu linolowego – niedawno wykryte związki o działaniu antykancerogennym występujące w mleku i jego przetworach. *Przegl. Mlecz.*, 1999, **3**, 86-91.
- [2] Castellani O., David-Briand E., Guérin-Dubiard C., Anton M.: Effect of aggregation and sodium salt on emulsifying properties of egg yolk phospholipids. *Food Hydrocoll.*, 2005, **19** (4), 769-776.
- [3] Czikiw P., Łaptiew J.: Rośliny lecznicze i bogate w witaminy. PWRiL, Warszawa 1988, s. 95, 306.
- [4] Djordjevic D., Kim H.J., McClements D.J., Decker E.A.: Physical stability of whey protein - stabilized oil-in-water emulsions at pH 3: Potential  $\omega$  - 3 fatty acid delivery systems (Part A). *J. Food Sci.*, 2004, **69** (5), 351-355.
- [5] Djordjevic D., Kim H.J., McClements D.J., Decker E.A.: Oxidative stability of whey protein - stabilized oil-in-water emulsions at pH 3: Potential  $\omega$  - 3 fatty acid delivery systems (Part B). *J. Food Sci.*, 2004, **69** (5), 356-362.
- [6] Dłużewska E., Krygier K.: Smak i aromat w żywności i napojach. Stabilność emulsji aromatów. *PIDZ*, Konin 2004, s. 75-82.
- [7] Dutkiewicz E.T.: Fizykochemia powierzchni. WNT, Warszawa 1998, s. 97, 135, 137-162, 192-195.
- [8] Fecka I., Mazur A., Cisowski W.: Kwas rozmarynowy, ważny składnik terapeutyczny niektórych surowców roślinnych. *Post. Fitoterapii*, 2002, **8** (1-2), 10-12.
- [9] Frankel E.N., Huang S., Aeschbach R., Prior E.: Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 131-135.
- [10] Horubała A.: Pojemność przeciwutleniająca i jej zmiany w procesach przetwarzania owoców i warzyw. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1999, **3**, 30-31.
- [11] Jarosławska A., Sokół-Łętowska A., Oszmiański J.: Stabilizacja emulsji olejowych antyoksydantami naturalnymi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **1** (30), 99-108.
- [12] Jerzewska M., Płatek T.: Wpływ zabiegów technologicznych na zawartość polienów sprężonych w wielonienasyconych kwasach tłuszczowych oleju rzepakowego. *Tłuszcze Jadalne*, 1998, **33** (3-4), 127-136.
- [13] Linko R. R.: Fatty acid and other components of Baltic herring flesh lipids. *Ann. Univ. Turku. Ser. A.*, 1967, **101**, 7-121.
- [14] McClements D.J., Decker E.A.: Lipid oxidation in oil-in-water emulsion: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *J. Food Sci.*, 2000, **65** (8), 1270-1282.
- [15] Miliuskas G., Venskutonis P.R., Van Beek T.A.: Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. *Food Chem.*, 2004, **85** (2), 231-237.
- [16] Nieuwenhuyzen W., Szuhaj B.: Effects of lecithins and proteins on the stability of emulsion. *Fett/Lipid*, 1998, **100** (7), 282-291.
- [17] Niewiadomski H.: Technologia tłuszczów jadalnych. WNT, Warszawa 1979, s. 378-381.
- [18] Nowak-Polakowska H., Zadernowski R., Czaplicki S.: Charakterystyka związków lipofilnych i hydrofilnych owoców rokitnika zwyczajnego (*Hippophaë rhamnoides* L.). XXXIV Sesja Naukowa KNoŻ PAN. Jakość polskiej żywności w przededniu integracji Polski z Unią Europejską. Wrocław 2003, s. 140.
- [19] Oszmiański J., Sokół-Łętowska A.: Właściwości przeciwutleniające naturalnych polifenoli. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technologia Żywności*, 1998, **328**, 73-81.
- [20] Ożarowski A., Jaroniewski W.: Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie. *IWZZ*, Warszawa 1989, s. 130-131, 326-327, 361-362.
- [21] Pastewski S., Mędrzycka K., Zimoch J.: Preparation and application of lecithin formulation in liquid detergents. *Scientific Conference SURUZ - Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Prac-*

- tice. Polanica Zdrój 2003, s. 577-580.
- [22] Pazoła Z., Korczak J., Gogolewski M.: Właściwości przeciwutleniające przypraw ziołowych z rodziny wargowych (*Labiatae*). Cz. II. Próba określenia właściwości składników odpowiedzialnych za przeciwutleniające działanie rozmarynu i szalwii. Roczniki AR w Poznaniu, 1990, 94-105.
- [23] Płatek T.: Metoda określania stabilności oksydatywnej olejów i tłuszczów w aparacie Rancimat. Tłuszcze Jadalne, 1995, **30** (1), 25-29.
- [24] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych za pomocą chromatografii gazowej.
- [25] PN-EN ISO 5509:2001. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Przygotowanie estrów metylowych kwasów tłuszczowych.
- [26] Schmedes A., Hølmer G.: A new thiobarbituric acid (TBA) method for determining free malondialdehyde (MDA) and hydroperoxides selectively as a measure of lipid peroxidation. J. Am. Oil Chem. Soc., 1989, **66** (6), 813-817.
- [27] Stöckmann H., Schwarz K., Huynh-Ba T.: The influence of various emulsifiers on the partitioning and antioxidant activity of hydroxybenzoic acids and their derivatives in oil-in-water emulsions. J. Am. Oil Chem. Soc., 2000, **77** (5), 535-542.
- [28] Tynek M., Drozdowski B.: Monitorowanie oksydacyjno-termicznych przemian tłuszczów metodą spektrofotometryczną. Żywność. Technologia. Jakość, 1998, **4** (17), 27-38.
- [29] Walewski W.: Towaroznawstwo zielarskie. PZWL, Warszawa 1979, s. 114.
- [30] Wu V.Y.: Emulsifying activity and emulsion stability of corn gluten meal. J. Sci. Food Agric., 2001, **81**, 1223-1227.


#### THE CHANGE OF OXIDATIVE AND PHYSICAL STABILITY OF LOW-FAT EMULSIONS DURING COOLING STORAGE

##### Summary

This study analyses the effect of guar gum with Dimodan U/J monoglyceride, soya lecithin and water plant extracts (dry matter 0.17%) from dry leaves of: rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.); sage (*Salvia officinalis* L.); clary sage (*Salvia sclarea* L.); horse-radish root (*Cochlearia armoracia* L.); and sea buckthorn fruit (*Hippophaë rhamnoides* L.) on the stability of dispersion systems stored in glass packages for 8 weeks at cooling temperature ( $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). The emulsive systems were prepared in a ratio of the water phase to sunflower oil of about 60:40 in laboratory conditions.

The analysis of oxidative changes of emulsive systems found that Dimodan U/J with lecithin inhibited the oxidation of fat. The application of these emulsifying agents with guar gum increased the oxidative stability of emulsions by about 63.33%. They efficiently inhibited the oxidation of emulsions to hydroperoxides and secondary oxidation products and conjugated dienes and trienes, and demonstrated total antioxidant activity of about 69.82%. From among the plant extracts clary sage, horse-radish and sea buckthorn application with/without guar gum was the most efficient in the reduction of the oxidation of fat phase during storage. These plant extracts could successfully constitute the water phase in low-fat dispersion systems. The extracts of sage and rosemary with other components of emulsion demonstrated low antioxidant activity in analysed conditions.

The applied monoglyceride and lecithin with guar gum formed high physical durability of emulsive systems during the entire storage time, and also stabilized the pH. However, the emulsions without guar gum were little physically stable. Water plant extracts didn't affect the change of emulsifying activity and stability coefficient of analysed dispersion systems.

**Key words:** low-fat emulsions, emulsifiers, plant extracts, antioxidant activity, emulsifying activity, emulsion stability 

AGATA WITCZAK

## **NON- I MONO-ORTO KONGENERY PCB W WYBRANYCH PRZETWORACH Z BEZKRĘGOWCÓW MORSKICH**

### Streszczenie

Celem pracy było oznaczenie *non-orto* (PCB nr 77, PCB nr 126, PCB nr 169) i *mono-orto* (PCB nr 114, PCB nr 156, PCB nr 157) kongenerów PCB w wybranych przetworach z bezkręgowców morskich oraz określenie ryzyka narażenia toksykologicznego konsumentów badanych produktów poprzez wyznaczenie toksyczności ekwiwalentnej TEQs. Kongenery PCBs oznaczono w 10 rodzajach konserw z bezkręgowców morskich, zakupionych w 2004 r. w sieci detalicznej w Szczecinie, stosując kapilarną chromatografię gazową w aparacie GC MSD (6890/5973).

We wszystkich przetworach wykryto analizowane kongenery PCB. Jedynie PCB 114 nie stwierdzono w „Ośmiornicach w oleju roślinnym” i „Krewetkach zimnowodnych w zalewie”. Spośród *non-orto* kongenerów PCB stwierdzono najwyższą koncentrację PCB 77 w mokrej masie przetworu „Kraby w sosie własnym” ( $0,264 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m.). W przypadku *mono-orto* PCB wykazano największą zawartość ( $0,793 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m.) PCB 114 w „Ostrygach podwędzanych w oleju”. TEQs kształtowały się w granicach od  $0,0004 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m. w „Małżach marynowanych” do  $0,0065 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m. w „Ośmiornicach w oleju roślinnym”.

Bezkręgowce morskie w postaci przetworzonej zawierają niewiele toksycznych kongenerów PCB i ze względu na toksykologiczne nie stanowią zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego konsumenta.

**Słowa kluczowe:** *non-orto* i *mono-orto* kongenery PCB, bezkręgowce morskie, raki, krewetki, małże, kalmary

### Wprowadzenie

Ze względu na lipofilne właściwości polichlorowanych bifenyli, ich kumulację w tkankach zwierząt i człowieka oraz wywoływanie różnych efektów toksycznych, kontrolowanie zawartości tych związków w żywności jest obecnie koniecznością. W połowie lat 90. XX w. WHO podjęła decyzję o konieczności oznaczania planarnych PCBs w produktach spożywczych [8]. Ryby, oleje rybne, surowce oraz produkty pochodzenia morskiego zawierają więcej PCB aniżeli inne rodzaje żywności i uważane

są za główne źródło pobrania tych związków przez człowieka [2, 3, 10, 11]. Spośród bezkręgowców poławianych do celów żywnościowych, największe znaczenie ekonomiczne mają: kalmary, ośmiornice, małże, ślimaki, homary, raki, kraby oraz krewetki.

Bezkręgowce morskie, podobnie jak ryby, charakteryzują się wysokim współczynnikiem kumulacji polichlorowanych bifenyli. Z uwagi na to, że są one konsumowane głównie w postaci przetworzonej, istotny jest stopień skażenia tych przetworów związkami z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz możliwość oszacowania ryzyka zdrowotnego dla człowieka, związanego ze spożyciem tych produktów.

Ze względu na trudność określenia toksyczności złożonej matrycy środowiskowej, z początkiem lat 90. XX w. przyjęto koncepcję współczynnika toksyczności - TEF (z ang. Toxicity Equivalency Factor). Biorąc pod uwagę wartości współczynników TEF, do najsilniej toksycznych należą: PCB nr 126(3,3',4,4',5-PeCB), 169(3,3',4,4',5,5'-HeCB), 77(3,3',4,4'-TeCB), 114(2,3,4,4',5-PeCB), 156(2,3,3',4,4',5-HeCB), 157(2,3,3',4,4',5'-HeCB). Kongenery te cechują się aktywnością biochemiczną i toksykologiczną analogiczną do TCDD [1, 18, 21].

Całkowitą toksyczność badanej matrycy określa równoważnik toksyczności – TEQ:

$$TEQ = \sum ([cPCB_i] \times TEF_i)_n$$

TEQ – równoważnik toksyczności (ang. Toxic Equivalency) odniesiony do 2,3,7,8-TCDD,

[cPCB<sub>i</sub>] – stężenie *i-tego* kongeneru PCB,

TEF<sub>i</sub> – współczynnik toksyczności *i-tego* kongeneru PCB odniesiony do 2,3,7,8-TCDD,

Celem niniejszej pracy było oznaczenie najbardziej toksycznych *non-orto* (PCB nr 77, PCB nr 126, PCB nr 169) i *mono-orto* (PCB nr 114, PCB nr 156, PCB nr 157) kongenerów PCB w przetworach z bezkręgowców morskich oraz określenie ryzyka narażenia toksykologicznego konsumentów tych produktów poprzez wyznaczenie TEQs.

### Material i metody badań

PCB oznaczano w konserwach i marynatach z bezkręgowców morskich (po 5 sztuk z 10 rodzajów produktów), zakupionych w okresie od października do grudnia 2004 r., w sklepach rybnych w Szczecinie (tab. 1). Z pięciu opakowań każdego produktu przygotowywano homogenat, z którego do analizy pobierano po trzy 25-30 g naważki, po czym liofilizowano je w aparacie typu LYOLAB 3000 w ciągu 36 godz. W celu identyfikacji związków część próbek wybranych losowo fortyfikowano znaną ilością każdego z sześciu kongenerów PCB. Do analizy użyto roztworu wzorcowego 6 kongenerów rozpuszczonych w izooktanie firmy Promochem GmbH (D-46485 WESEL, NE 0899). Ekstrakcję związków PCB z lipidami prowadzono w aparacie

T a b e l a 1

Charakterystyka badanego asortymentu przetworów z bezkręgowców morskich.  
The characteristics of analysed assortment of products from marine invertebrates.

Lp.	Nazwa produktu Name of product	Producent Producer	Masa Weight [g]	Skład Composition
1	Kalmary w sosie amerykańskim Squid in American sauce	Vigilante, Hiszpania Vigilante, Spain	115	kalmary, pomidor, olej, cebulka, przyprawy; squids, tomatoes, oil, onion, spices
2	Ośmiornice w oleju roślinnym Octopus in vegetable oil	Garavilla, Hiszpania Garavilla, Spain	115	ośmiornice, olej roślinny, sól; octopuses, vegetable oil, salt
3	Kałamarnice nadziewane w oleju Stuffed squid in oil	Vigilante, Hiszpania Vigilante Spain	111	kalmary, olej, sól; squids, oil, salt
4	Małże podwędzane w oleju Smoked mussels in oil	Graal, Tajlandia Graal Thailand	85	małże podwędzane, olej, sól; smoked mussels, oil, salt
5	Małże marynowane Pickled mussels	Vigilante, Hiszpania Vigilante Spain	115	małże, olej, vinegar, przyprawy, sól; mussels, vinegar oil, spices, salt
6	Ostrygi podwędzane w oleju Smoked oysters in oil	Graal, Tajlandia Graal Thailand	85	ostrygi podwędzane, sól; smoked oysters, salt
7	Ogonki rakowe w zalewie Crayfish tails in brine	Polarica, Charzyno PL Polarica, Charzyno -PL	340	ogonki raków, woda, sól, regulator kwasowości: kwas cytrynowy, substancje konserwujące E211, E202; crayfish tails, water, salt, acidity regulator: citric acid, preservatives: E211, E202
8	Krewetki zimnowodne w zalewie Greenland shrimps in brine	AB Halofisk, Szwecja AB Halofisk Sweden	100	krewetki, cukier, woda, sól, kwas cytrynowy E330; shrimps, suger, water, salt, citric acid E330
9	Krewetki „Picnick” Picnick Shrimps	Laguna, Tajlandia Laguna Thailand	200	krewetki, woda, sól, regulator kwasowości: kwas cytrynowy; shrimps, water, salt, acidity regulator: citric acid
10	Kraby w sosie własnym Crabs natural	Laguna, Tajlandia Laguna Thailand	170	mięso z krabów, woda, sól, regulator kwasowości: kwas cytrynowy; crab meat, water, salt, acidity regulator: citric acid

Soxhleta (8 godz.) przy użyciu 150 ml mieszaniny *n*-heksanu z acetonem (3:1). Próbkę oczyszczano 7 ml 7% SO<sub>3</sub> w stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po wymieszaniu i rozdzieleniu się warstw, górną warstwę *n*-heksanową, przemywano trzykrotnie wodą dejonizowaną,



osuszając na złożu bezwodnego siarczanu sodu. Próbkę ponownie zagęszczano w strumieniu ciekłego azotu do objętości 0,1 ml. Próbkę poddawano analizie metodą kapilarną chromatografii gazowej, w aparacie GC MSD (6890/5973) z kolumną CP SIL8 CB LOW BLEED (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Parametry pracy chromatografu: gaz nośny - hel, przepływ przez kolumnę - 1,2 ml/min, ciśnienie - 0,18 MPa (26 psi), program temperatury pieca kolumny - 140°C (0,5 min), wzrost o 10°C/min do 200°C (5 min), wzrost o 5°C/min do 280°C (10 min), wzrost o 30°C/min do 300°C. Wszystkie uzyskane ekstrakty poddano dwukrotnej analizie chromatograficznej. Przygotowanie próbek oraz postępowanie analityczne wykonano zgodnie z normami PN-EN 1528:1 ÷ 4: 2000. Dokładność analiz sprawdzano metodą dodatku wzorca wewnętrznego Pesticides Surrogate Spike Mix (Supelco), zawierającego dekalchlorobifenyl.

Wartości odzysku dekalchlorobifenylu w badanych próbkach mieściły się średnio w zakresie 60–88%.

## Wyniki i dyskusja

Średnie zawartości *non-orto* (PCB 126, PCB 169, PCB 77) i *mono-orto* (PCB 114, PCB 156, PCB 157) kongenerów, odchylenia standardowe oraz obliczone wartości TEQs przedstawiono w tab. 2 i 3. Granica oznaczalności analizowanych związków wynosiła średnio 0,00015 µg·kg<sup>-1</sup> m.m.

Zawartość tłuszczu w badanych przetworach zależała od rodzaju zalewy zastosowanej do produktu i wahała się od 0,8% w produktach w sosie własnym do 16,8% w produktach w zalewie olejowej. Pomiedzy zawartościami analizowanych związków i lipidów stwierdzono bardzo słabe korelacje dodatnie ( $p < 0,05$ ). Zawartość tłuszczu w tkankach wszystkich zwierząt użytych jako surowiec jest podobna i wynosi średnio 1–2% [20], a podwyższona zawartość tłuszczu w produktach z głowonogów i małży wynikała jedynie z zastosowania oleju roślinnego jako zalewy.

Zarówno w przypadku głowonogów i małży (tab. 2), jak i krabów, krewetek oraz ogonków rakowych (tab. 3), najmniejszą zawartość, spośród *non-orto* kongenerów, wykazał PCB 126 (0,001–0,061 ng·g<sup>-1</sup>m.m.). Największe zawartości większości kongenerów oznaczono w „Kalmarach w sosie własnym” oraz w „Ośmiornicach w oleju roślinnym”. Może to wynikać z faktu, że kalmary i ośmiornice znajdują się na wyższym poziomie troficznym w środowisku morskim w stosunku do innych analizowanych bezkręgowców, co powoduje większą kumulację związków PCB w ich organizmach.

Tabela 2

Zawartość *non-* i *mono-ortho* kongenerów PCB w głowonogach i małżach oraz TEQs.  
Contents of *non-* and *mono-ortho* PCB congeners in cephalopods and clams and TEQs.

Produkt Product	PCB 77	PCB 114	PCB 126	[ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$ ] / [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$ ]		PCB 156	PCB 157	PCB 169	TEQs
				[ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$ ] / [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$ ]	[ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$ ] / [ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$ ]				
Kalmary w sosie amerykańskim	0,008 ± 0,002*	0,081 ± 0,028	0,039 ± 0,002	0,048 ± 0,007	0,283 ± 0,068	0,046 ± 0,002	0,046 ± 0,002	0,0046 ± 0,0001	
Osmiornice w oleju roślinnym	0,123 ± 0,000	NS / ND	0,061 ± 0,000	0,014 ± 0,000	0,058 ± 0,000	0,027 ± 0,000	0,027 ± 0,000	0,0065 ± 0,0000	
Kalamarnice nadziewane w oleju	0,156 ± 0,038	0,706 ± 0,096	0,001 ± 0,000	0,402 ± 0,075	0,340 ± 0,036	0,005 ± 0,002	0,005 ± 0,002	0,0009 ± 0,0001	
Małże podwędzane w oleju	0,008 ± 0,001	0,294 ± 0,031	0,006 ± 0,001	0,061 ± 0,028	0,054 ± 0,000	0,001 ± 0,000	0,001 ± 0,000	0,0008 ± 0,0001	
Małże marynowane	0,047 ± 0,004	0,006 ± 0,003	0,002 ± 0,000	0,231 ± 0,019	0,063 ± 0,031	0,001 ± 0,000	0,001 ± 0,000	0,0004 ± 0,0000	
Ostrygi podwędzane w oleju	0,150 ± 0,014	0,793 ± 0,218	0,001 ± 0,000	0,201 ± 0,075	0,123 ± 0,035	0,019 ± 0,002	0,019 ± 0,002	0,0008 ± 0,0002	
Zawartość lipidów Lipid contents [%]	[ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$ ] / [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$ ] / [ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$ ] / [ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$ ]								
Kalmary w sosie amerykańskim	0,057 ± 0,018	0,583 ± 0,214	0,283 ± 0,017	0,347 ± 0,040	2,034 ± 0,445	0,334 ± 0,007	0,334 ± 0,007	0,033 ± 0,0015	
Osmiornice w oleju roślinnym	1,885 ± 0,000	NS / ND	0,942 ± 0,000	0,207 ± 0,000	0,888 ± 0,000	0,418 ± 0,000	0,418 ± 0,000	0,099 ± 0,0000	
Kalamarnice nadziewane w oleju	0,925 ± 0,213	4,206 ± 0,507	0,005 ± 0,002	2,390 ± 0,412	2,025 ± 0,183	0,032 ± 0,012	0,032 ± 0,012	0,005 ± 0,0005	
Małże podwędzane w oleju	0,055 ± 0,004	2,128 ± 0,564	0,040 ± 0,010	0,423 ± 0,131	0,386 ± 0,066	0,010 ± 0,002	0,010 ± 0,002	0,006 ± 0,0013	
Małże marynowane	0,388 ± 0,016	0,048 ± 0,027	0,019 ± 0,003	1,927 ± 0,254	0,520 ± 0,229	0,007 ± 0,001	0,007 ± 0,001	0,003 ± 0,0003	
Ostrygi podwędzane w oleju	1,001 ± 0,137	5,304 ± 1,677	0,004 ± 0,000	1,349 ± 0,556	0,819 ± 0,265	0,126 ± 0,016	0,126 ± 0,016	0,005 ± 0,0015	

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\* 0,008 ± 0,002 – średnia zawartość kongeneru ± odchylenie standardowe; NS – nie stwierdzono

\* 0,008 ± 0,002 – congener mean content ± standard deviation; ND – not detected

Angielskie odpowiedniki nazw produktów zamieszczono w tab. 1. / English equivalent names as in table 1

Tabela 3

PCB w przetworach z krabów i krewetek oraz ich ekwiwalenty toksyczności (TEQ).  
PCBs in food processed in crabs and shrimps and their toxic equivalents (TEQs).

Produkt Product	PCB 77	PCB 114	PCB 126	PCB 156	PCB 157	PCB 169	TEQs	
	[ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$ ] / [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$ ]						[ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$ ] [ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1} \cdot \text{w.w.}$ ]	
Ogonki rakowe w zalewie	0,256 ± 0,021	0,010 ± 0,001	0,002 ± 0,000	0,025 ± 0,002	0,146 ± 0,001	0,047 ± 0,007	0,0008 ± 0,0001	
Krewetki zimnowodne w zalewie	0,164 ± 0,034	NS ND	0,001 ± 0,000	0,089 ± 0,011	0,022 ± 0,002	0,050 ± 0,018	0,0007 ± 0,0002	
Krewetki „Picnick”	0,044 ± 0,002	0,022 ± 0,015	0,003 ± 0,000	0,032 ± 0,002	0,044 ± 0,009	0,122 ± 0,001	0,0016 ± 0,0001	
Kraby w sosie własnym	0,264 ± 0,021	0,013 ± 0,007	0,001 ± 0,000	0,128 ± 0,091	0,059 ± 0,008	0,045 ± 0,000	0,0006 ± 0,0001	
Produkt Product	Zawartość lipidów Lipid contents [%]	[ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipidów}$ ] / [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{lipids}$ ]						[ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1}$ lipidów] [ $\mu\text{g TEQ kg}^{-1}$ lipids]
Ogonki rakowe w zalewie	1,38	0,717 ± 0,006	0,139 ± 0,035	1,806 ± 0,371	10,621 ± 1,33	3,429 ± 0,937	0,057 ± 0,0147	
Krewetki zimnowodne w zalewie	1,58	NS ND	0,079 ± 0,041	5,820 ± 1,968	1,431 ± 0,428	3,365 ± 1,886	0,046 ± 0,0246	
Krewetki „Picnick”	1,16	1,941 ± 1,372	0,269 ± 0,05	2,752 ± 0,302	3,826 ± 0,608	10,561 ± 0,504	0,137 ± 0,0106	
Kraby w sosie własnym	0,79	1,603 ± 0,752	0,119 ± 0,007	15,185 ± 10,737	7,466 ± 0,178	5,789 ± 0,567	0,081 ± 0,0006	

Objaśnienie: / Explanatory notes:

Angielskie odpowiedniki nazw produktów zamieszczone w tab. 1. / English equivalent names as in table 1

Istotnie wyższe ( $p < 0,05$ ) zawartości PCB 77 ( $0,15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.m.}$ ), PCB 114 ( $0,793 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.m.}$ ) oraz PCB 157 ( $0,123 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{m.m.}$ ) oznaczono w „Ostrygach podwędzanych w oleju”. Ostrygi pochodzą głównie ze stacjonarnych hodowli na płytkich wodach, usytuowanych często w rejonach uprzemysłowionych, u ujść rzek. Takie usytuowanie hodowli może powodować zanieczyszczenie wód oraz zwierząt w nich żyjących. Poza tym, zawartość związków PCB w surowcach morskich zależy, oprócz lokalnego stopnia skażenia środowiska, od wielu innych czynników, m. in. gatunku, długości życia, warunków rozmnażania, składu tkankowego, sposobu odżywiania czy zdolności metabolicznej organizmów.

Miao i wsp. [15] wykazali, że różnice w średnich stężeniach PCBs w rybach ( $1340 - 46000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ ) i krabach ( $387 - 4500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ ) z rejonów płn. Pacyfiku wynikają z większej zawartości tłuszczu w tkankach ryb aniżeli krabów. W badanych organizmach dominowały bifenyle o większej zawartości chloru. Khim i wsp. [12] oznaczyli zawartość PCB w omułku jadalnym (*Mytilus edulis*) z przybrzeżnych wód Korei. Stężenia PCB wahały się od  $5,8$  do  $99 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  świeżej masy. Jednocześnie nie stwierdzono dodatnich korelacji z zawartością tłuszczu czy rozmiarem organizmów. Podobnie Lee i wsp. [13] stwierdzili najwyższe stężenia PCB w omułku jadalnym (*Mytilus edulis*) z płd.- wsch. Bałtyku w porcie Kiel Innenfoerde ( $487 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), najmniejsze zaś w rejonie plaży ( $38 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ ), co świadczy o wpływie lokalnego zanieczyszczenia wód na zawartość tych związków. Biorąc pod uwagę różnice sezonowe w stężeniach PCB w omułkach bałtyckich i portugalskich ostrygach, obserwowano wzrost koncentracji jesienią i znaczny spadek latem [4, 5, 14]. Jednocześnie zmiany te pozytywnie korelowały z zawartością tłuszczu w badanych organizmach, co prawdopodobnie związane było z cyklem reprodukcyjnym, w tym przypadku z aktywnością składania ikry w okresie lata.

W ekosystemach wodnych szczególnie należy zwrócić uwagę na kumulację koplanarnych kongenerów PCB, z uwagi na ich dioksynopodobne właściwości. Wartości współczynnika podziału oktanol - woda sugerują, że mogą one akumulować się w organizmach wodnych w większej mierze niż homologi podstawione w pozycjach *orto* [22].

Oznaczone w niniejszej pracy stężenia toksycznych *non-orto* i *mono-orto* kongenerów polichlorowanych bifenyli kształtowały się na poziomie porównywalnym do uzyskanego przez Ciereszko i wsp. [7], którzy badali zawartość planarnych PCB w konserwach z tuńczyka. Natomiast w porównaniu z zawartością kongeneru PCB 153 ( $13,78 \text{ ng}\cdot\text{g} \text{ s.m.}$ ) w „Kalmarach w sosie amerykańskim” [23] ilości toksycznych *non-* i *mono-orto* kongenerów oznaczone w niniejszej pracy są istotnie ( $p < 0,05$ ) mniejsze.

Można również sądzić, że na zawartość analizowanych związków w badanych produktach miała wpływ obróbka technologiczna, jakiej został poddany surowiec przed umieszczeniem go w słoikach i puszkach. Badania potwierdzają, że przetwarzania

nie żywności w procesach kulinarnych i technologicznych zmniejsza z reguły zawartość PCB. Następuje wówczas ubytek części tłuszczu wraz z lipofilnymi związkami oraz ich współdestylacja z parą wodną [6, 9, 26]. Według Zabika i wsp. [25], wskutek zarówno gotowania w wodzie, jak i w parze, zawartość PCB w części jadalnej głowotułowia błękitnego kraba zmniejszyła się średnio o ponad 33%, a w przypadku odnóży średnio o 26%. Podobne ubytki PCB, na poziomie 30-35%, stwierdzono w filetach karpia smażonych na patelni i w głębokim tłuszczu [26]. Badania wykazały, że na zmiany zawartości PCB w tkance ryb może mieć również proces wędzenia, podczas którego ubytki w tkance różnych gatunków ryb sięgały 14-60% [19, 24, 27].

Metodą oceny narażenia konsumentów na związki z grupy PCB jest określenie równoważników toksyczności (TEQs). Najwyższe wartości TEQ stwierdzono w przypadku „Ośmiornic w oleju roślinnym” –  $0,0065 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  ś.m. (6,5 pg-TEQ/g ś.m.) oraz „Kalmarów w sosie amerykańskim” –  $0,0046 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  ś.m. (4,6 pg-TEQ/g ś.m.). Przekroczyły one nieznacznie dopuszczalną zawartość toksycznych PCB w surowcach pochodzenia morskiego, która wynosi 4 pg-TEQ/g ś.m. [17]. Jednakże biorąc pod uwagę fakt, że jest to norma bardzo rygorystyczna oraz wielkość średniego rocznego spożycia surowców pochodzenia morskiego (łącznie ryby i bezkręgowce morskie) w 2000 r. w Polsce (6 kg/osobę) [16] oraz zakładając spożywanie jedynie produktu o najwyższej wartości TEQ (6,5 pg-TEQ/g ś.m.), codzienne pobranie PCBs wyniosłoby 1,43 pg-TEQ/kg masy ciała/dzień. Wartość ta nie przekracza dopuszczalnego codziennego pobrania ( $\text{TDI}_{\text{WHO/FAO}}$  – Tolerable Daily Intake), które wynosi 1–4 pg-TEQ/kg masy ciała/dzień [8]. Jednakże biorąc pod uwagę, że w spożyciu przetworów pochodzenia morskiego w Polsce przeważającą część stanowią ryby, natomiast udział bezkręgowców morskich jest niewielki, stopień narażenia konsumentów wynikający z ich spożycia jest marginalny.

## Wnioski

1. W badanych przetworach, za wyjątkiem „Ośmiornic w oleju roślinnym” i „Krewetek zimnowodnych w zalewie”, w których nie wykryto PCB 114, stwierdzono obecność toksycznych kongenerów PCB.
2. W większości przetworów z bezkręgowców morskich najmniejsze stężenie wykazywał PCB 126.
3. „Ośmiornice w oleju roślinnym” i „Kalmary w sosie amerykańskim” charakteryzowały się najwyższymi wartościami TEQ.
4. Obliczone TEQ kształtowały się na dopuszczalnym i bezpiecznym pod względem toksykologicznym dla konsumentów poziomie.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

## Literatura

- [1] Ahlborg U.G., Becking G.C., Birnbaum L.S., Brouwer A., Derks H.J.G.M., Feeley M., Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D.: Toxic Equivalency Factors for Dioxin-like PCBs. Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation. *Chemosphere*, 1994, **28**, 1049-1067.
- [2] Bayarri S., Baldassarri L.T., Iacorella N., Ferreira F., di Domenico A.: PCDDs, PCDFs, PCBs I DDE in edible marine species from the Adriatic Sea. *Chemosphere*, 2001, **43**, 601-610.
- [3] Bykowski P.J.: Jakość zdrowotna morskich surowców żywnościowych – najważniejsze problemy. *Mag. Przem. Ryb.* 1997, **2**, 14-19.
- [4] Castro O., Ferreira A.M., Vale C.: Organochlorine compounds in the Portuguese oyster: Importance of seasonal variations. *Mar. Pollut. Bull.*, 1990, **21(11)**, 545-547.
- [5] Castro O., Ferreira A.M., Vale C.: Seasonal fluctuations of organochlorines residues in the Portuguese oyster, *Crassostrea angulata*, from the Sado Estuary. *Bol. Inst. Nac. Invest. Pescas Port*, 1990, **15**, 23-29.
- [6] Ciereszko W., Witzak A.: Zmiany w zawartościach wybranych kongenerów PCB w mięsie karpia w wyniku obróbki cieplnej. *Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria*, 2003, **2 (1)**, 155-164.
- [7] Ciereszko W., Tomza A., Witzak: Zawartość wybranych kongenerów polichlorowanych bifenyle (PCB) w konserwach z tuńczyka. *Acta Sci. Pol., Technologia Alimentaria*, 2004, **3 (2)**, 57-64.
- [8] Codex Alimentarius Commission. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Codex Committee on Food Additives and Contaminants. XXXIII Sesja, Haga Holandia, 12-16.03.2001.
- [9] Falandysz J.: Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka. Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1999.
- [10] Falandysz J., Wyrzykowska B., Puzyn T., Strandberg L., Rappe C.: Polychlorinated biphenyls (PCBs) and their congener- specific accumulation in edible fish from the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. *Food Additives and Contaminants*, 2002, **19 (8)**, 779-795.
- [11] Johansen H.R., Alexander J., Rosslund O.J., Planting S., Lovik M., Gaarder P.I., Gdynia W., Bjerve K.S., Becher G.: PCDDs, PCDFs, and PCBs in human blood in relation to consumption of crabs from a contaminated fjord area in Norway. *Environ. Health Perspect.*, 1996, **104 (7)**, 756-764.
- [12] Khim J.S., Villeneuve D.L., Kannan K., Hu W.Y., Giesy J.P., Kang S.-G., Song K.-J., Koh C.-H.: Instrumental and bioanalytical measures of persistent organochlorines in blue mussel (*Mytilus Edulis*) from Korean coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2000, **39**, 360-368.
- [13] Lee K.M., Wassermann O.: The pattern of organochlorines in mussels *Mytilus edulis* L. from the south west Baltic Sea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1996, **31 (1)**, 68-76.
- [14] Lee K.M., Kruse H., Wassermann O.: Seasonal fluctuation of organochlorines in *Mytilus edulis* L. from the south-west Baltic Sea. *Chemosphere*, 1996, **32 (10)**, 1883-1895.
- [15] Miao X.S., Swenson C., Yanagihara, Li Q.X.: Polychlorinated biphenyls and metals in marine species from French Frigate Shoals, North Pacific Ocean. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2000, **38**, 464-471.
- [16] Rocznik Statystyczny Gospodarki Morskiej. GUS, Warszawa 2004.
- [17] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. *Dz. U. (WE) L 364 z 19.12.2006r.*
- [18] Safe S.H.: Polychlorinated biphenyls: Environmental impact, biochemical and toxic responses and implication for risk assessment. *Crit. Rev. Toxicol.*, 1994, **24 (2)**, 87-149.
- [19] Salama A.A., Mohamed M.A.M., Duval B., Potter T.L., Levin R.E.: Polychlorinated biphenyls concentration in raw and cooked North Atlantic Bluefish (*Pomatomus saltatrix*) fillets. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 1359-1362.

- [20] Sikorski Z.E.: Ryby i bezkręgowce morskie. Charakterystyka morskich surowców żywnościowych, WNT, Warszawa 2004, s. 29-56.
- [21] Van den Berg M., Birnbaum L.: Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ. Health Perspect., 1998, **106** (12), 775-792.
- [22] Willman E.J., Manchester-Neesvig J.B., Agrell C., Armstrong D.E.: Influence of ortho-substitution homolog group on polychlorobiphenyl bioaccumulation factors and fugacity ratios in plankton and zebra mussels (*Dreissena polymorpha*). Environ. Toxicol. Chem., 1999, **18** (7), 1380-1389.
- [23] Witczak A., Leszczyńska A.: Polychlorinated biphenyl (PCB) congener residues in „frutti di mare” (seafood) products. Acta Sci.Pol., Technol. Aliment., 2006, **5** (2), 117-126.
- [24] Witczak A., Ciereszko W.: The effect of smoking process on changes in the content of selected non-ortho and mono-ortho PCB congeners in mackerel slices. J. Agric.Food Chem., 2006, **54** (15), 5664-5671
- [25] Zabik M.E., Harte J.B., Zabik M.J., Dickmann G.: Effect of preparation and cooking on contaminant distribution in crustaceans: PCBs in blue crab. J. Agric. Food Chem., 1992, **40**, 1197-1203.
- [26] Zabik M.E., Zabik M.J., Booren Al. M., Nettles M., Song J.-H., Welch R., Humphrey H.: Pesticides and total polychlorinated biphenyls in chinook salmon and carp harvested from the Great Lakes: Effects of skin-on and skin-off processing and selected cooking methods. J. Agric. Food Chem., 1995, **43**, 993-100.
- [27] Zabik M.E., Booren A., Zabik M.J., Welch R., Humphrey H.: Pesticide residues, PCBs and PAHs in baked, charbroiled, salt boiled and smoked Great Lakes lake trout. Food Chem., 1996, **55** (3), 231-239.

#### NON- AND MONO-ORTHO PCB CONGENERS IN SELECTED TINNED MARINE INVERTEBRATES

##### Summary

The aim of the research was to determine concentrations of *non-ortho* (PCB nr 77, PCB nr 126, PCB nr 169) and *mono-ortho* (PCB nr 114, PCB nr 156, PCB nr 157) PCB congeners in selected food products from marine invertebrates. The data were used to assess toxicological risk of the products for consumers by determination of toxic equivalents TEQs. PCB congeners were found in 10 types of the tinned marine invertebrates which were purchased in 2004 from retail network in Szczecin. The capillary gas chromatography in a GC MSD apparatus (6890/5973) was used. Residues of analysed PCB congeners were detected in all examined products. Only PCB 114 was not found in „Octopuses in Plant Oil” and „Coldwater Shrimps in Marinade”. Of *non-ortho* PCB congeners, the highest concentration of PCB 77 was found in „Crabs in Natural Juices” ( $0,264 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  w.m.). Of *mono-ortho* PCBs, the highest concentration of PCB 114 was found in „Smoked Oysters in Oil” ( $0,793 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  w.m.). TEQs ranged from  $0,0004 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  w.m. in „Marinated Clams” to  $0,0065 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  w.m. in „Octopuses in Plant Oil”. Marine invertebrates are subjected to culinary treatment preceding consumption, so they are characterized by low concentrations of toxic PCB congeners. Considering toxicological aspects the food products from marine invertebrates are safe for consumers.

**Key words:** *non-ortho* and *mono-ortho* PCB congeners, marine invertebrates, crayfish, shrimps, clams, squids

ARTUR CIEMNIAK

## PORÓWNANIE WPLYWU METODY GRILLOWANIA NA ZAWARTOŚĆ BENZO[A]PIRENU W MIĘSIE KURCZĄT

### Streszczenie

Obróbka cieplna żywności w wysokiej temperaturze często prowadzi do powstawania związków toksycznych, m.in. nitrozoamin, amin heterocyklicznych, akrylamidu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. WWA wytwarzają się podczas grillowania w wyniku pirolizy tłuszczu kapiącego na rozżarzone węgle. Ponadto są one rozpowszechnione w środowisku, w związku z czym mogą występować także w żywności nieprzetworzonej. WWA, wśród których najczęściej analizowany jest benzo[a]piren, są dla człowieka i zwierząt bardzo niebezpiecznymi ksenobiotykami.

Celem niniejszej pracy było określenie zawartości benzo[a]pirenu w mięsie kurcząt grillowanym różnymi metodami. Próbkę grillowanego mięsa poddano alkalicznej hydrolizie i ekstrakcji heksanem, a następnie oczyszczano w kolumnach wypełnionych florisilem. Analizę zawartości BaP wykonano za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (HP 6890/5973).

Benzo[a]piren stwierdzono we wszystkich analizowanych próbkach, nawet w surowym, niepoddanym żadnej obróbce mięsie. Wyniki badań dowodzą, że zawartość BaP silnie zależy od metody grillowania oraz od rodzaju źródła ciepła. Zarówno grillowanie elektryczne, jak i grillowanie na węglu drzewnym, gdy wyeliminowano możliwość kapania tłuszczu na gorące węgle, nie powodowało znaczącego wzrostu zawartości BaP w porównaniu z wartością wyjściową. Wyższą zawartość BaP stwierdzono, gdy mięso grillowano bezpośrednio nad powierzchnią węgla (do 4,26 µg/kg – w mięsie, i 49,6 µg/kg – w skórze). Największą zawartość benzo[a]pirenu (138 µg/kg) stwierdzono w skórze bardzo mocno wypieczonej, ale nadal nadającej się do spożycia.

**Słowa kluczowe:** wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), benzo[a]piren, mięso kurcząt, grillowanie

### Wprowadzenie

W żywności poddawanej intensywnej obróbce cieplnej stwierdza się często znaczne ilości związków genotoksycznych, jak: aminy heterocykliczne, nitrozoaminy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy akrylamid [10]. Z wymienionych związków za szczególnie niebezpieczne, ze względu na powszechność występowania



oraz osiągane stężenia w niektórych rodzajach żywności (np. oleje, produkty wędzone i grillowane), można uznać wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Są to jedne z najbardziej aktywnych czynników rakotwórczych, z jakimi człowiek styka się w żywności. W doświadczeniach na zwierzętach potwierdzono, że wiele z nich ma zdolność wywoływania nowotworów. Uważa się więc, że podobne działanie wykazują także względem ludzi [7].

Do wielu rodzajów żywności, np. roślin oleistych, WWA mogą przenikać intensywnie już z zanieczyszczonego środowiska [8, 13], występują nawet w napojach oraz żywności niepoddanej obróbce [3, 4]. W znacznych ilościach powstają podczas cieplnego przetwarzania żywności. Najwięcej tych związków stwierdza się w żywności wędzonej, a zwłaszcza grillowanej, np. w grillowanej stwierdzono 212 µg/kg benzo[a]pirenu (BaP) [12], a w wędzonej 12 µg/kg BaP [18]. WWA tworzą się podczas pirolizy materii organicznej w szerokim zakresie temperatury (250÷920°C) [22, 23], a optymalną temperaturą powstawania BaP jest 710°C [14]. Szczególnie niepokojące jest to, że ich prekursorami są powszechnie występujące w żywności związki, a zwłaszcza lipidy. Wyeliminowanie ich pozostałości z artykułów spożywczych wydaje się trudne do uniknięcia.

Naukowy Komitet ds. Żywności (SCF) [21] uznał za szczególnie toksyczne 33 WWA, spośród spotykanych w otoczeniu człowieka. Ze względu na wysoką genotoksyczność zalecane jest redukcowanie ich poziomu w żywności w takim stopniu, jak tylko jest to racjonalnie osiągalne. Pomimo potwierdzonej w doświadczeniach na zwierzętach wysokiej toksyczności WWA, w Unii Europejskiej nie było jednolitych uregulowań prawnych dotyczących maksymalnych dopuszczalnych zawartości tych węglodorów w produktach spożywczych. W większości państw przyjmowano m.in. najwyższą dopuszczalną zawartość benzo[a]pirenu w żywności wędzonej wynoszącą 1 µg/kg, tylko w Belgii ustalono 2 µg/kg [24]. W Polsce dopuszczalną zawartość WWA w wodzie przeznaczonych do spożycia określono w rozporządzeniu Ministra Zdrowia [20]. Powszechnie oznaczano 16 WWA zaliczonych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA) do grupy najważniejszych zanieczyszczeń [6], a więc zarówno związki o potwierdzonej wysokiej toksyczności, jak i stosunkowo nietoksyczne, ale występujące w wysokich stężeniach, np. fenantren czy antracen. Często było także analizowanie zawartości wyłącznie benzo[a]pirenu, który jest jednym z najbardziej toksycznych WWA. Analogicznie, jak w przypadku dioksyn, względem niego określa się współczynniki toksyczności (TEF) [16] pozostałych WWA (tab. 1).

Uwzględniając opinię SCF [21], uznającą benzo[a]piren za znacznik występowania i rakotwórczego działania WWA w żywności, UE w 2005 r. wprowadziła normy zawartości BaP w niektórych produktach żywnościowych [19]. Zgodnie z rozporządzeniem Komisji, w celu ochrony zdrowia publicznego należy wprowadzić maksymalne dopuszczalne poziomy benzo[a]pirenu w środkach spożywczych zawierających

tłuszcze i oleje oraz w żywności, w której procesy wędzenia lub suszenia mogą powodować wysoki poziom zanieczyszczenia. Szczególną uwagę należy zwrócić na żywność przeznaczoną dla niemowląt. Ustalenie najwyższych dopuszczalnych poziomów zawartości WWA jest także konieczne w odniesieniu do żywności, w której skażenie środowiska mogło spowodować wysoki poziom zanieczyszczenia, zwłaszcza ryb. Powyższe rozporządzenie nie wymienia jednak produktów poddanych grillowaniu.

Tabela 1

Współczynniki toksyczności wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) określone na podstawie toksyczności benzo[a]pirenu.

Toxic equivalency factors (TEF) for selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) based on the toxicity of benzo[a]pyrene.

WWA / PAH	Wartość TEF TEF value	WWA / PAH	Wartość TEF TEF value
Naftalen Naphthaline	0,001	Indeno[1,2,3-cd]piren Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,1
Piren Pyrene	0,001	Benzo[a]piren Benzo[a]Pyrene	1
Fenantren Phenantrene	0,001	5-metylochryzen 5-methylochryzen	1
Chryzen Chryzen	0,01	Dibenzo[a,h]antracen Dibenzo[a,h]anthracene	5
Antracen Anthracene	0,01	Dibenzo[a,e]piren Dibenzo[a,e]pyrene	10
Benzo[b]fluoranten Benzo[b]fluoranten	0,1	Dibenzo[a,l]piren Dibenzo[a,l]pyrene	10

Źródło: opracowanie własne na podstawie [16]

W związku z zagrożeniem zdrowia człowieka przez WWA oraz upowszechnieniem w naszym kraju obróbki cieplnej żywności poprzez grillowanie, celem niniejszej pracy było określenie wpływu różnych metod grillowania na zawartość benzo[a]pirenu w mięsie kurcząt.

### Material i metody badań

Powstawanie WWA jest ściśle powiązane ze sposobem prowadzenia obróbki cieplnej. Dlatego też w przeprowadzonym doświadczeniu mięso kurcząt grillowano trzema metodami:

- grillowanie tradycyjne bezpośrednio nad węglem drzewnym (odległość rusztu od powierzchni węgla – ok. 10 cm),

- grillowanie nad węglem drzewnym z wykorzystaniem aluminiowych tacek (odległość rusztu od powierzchni węgla – ok. 10 cm),
- grillowanie elektryczne (źródło ciepła umieszczone ok. 10 cm ponad rusztem).

Materiał do badań stanowiły uda, skrzydła oraz filety z piersi kurcząt zakupione w handlu detalicznym w Szczecinie w 2003 i 2006 r. Grillowanie przeprowadzono trzykrotnie. Oddzielnie analizowano mięso i skórę z poszczególnych elementów. Próbkę kontrolną stanowiło surowe mięso z kurcząt.

Uda i filet grillowano ponadto w dwu wariantach:

- średnio wysmażone,
- bardzo silnie wysmażone (na granicy przydatności do spożycia).

Analizę każdej z przygotowanych w ten sposób próbek wykonano w dwu powtórzeniach, a uzyskane wyniki uśredniono.

Analizę BaP w badanym materiale przeprowadzono metodą opisaną przez Chena [1, 2], stanowiącą modyfikację klasycznej metody Grimmera [9], polegającą na połączeniu ekstrakcji WWA w aparacie Soxhleta z równoczesnym zmydleniem lipidów metanolowym roztworem KOH. W celu wyizolowania frakcji zawierającej WWA, 20 g zhomogenizowanej próbki umieszczano w aparacie Soxhleta. Do próbki dodawano standard wewnętrzny – deuterowany wzorzec benzo[a]pirenu. W celu ekstrakcji i zmydlenia lipidów do kolby kulistej 250 cm<sup>3</sup> dodawano 100 cm<sup>3</sup> 2M metanolowego roztworu KOH. WWA z powstałej alkalicznej mieszaniny ekstrahowano n-heksanem. Próbki oczyszczano metodą SPE wykorzystując kolumnę z 1 g florisilu. Równoległe z każdą serią wykonywano analizę próbki kontrolnej. Limity detekcji i oznaczalności oszacowano na 0,025 i 0,06 µg/kg

Rozdział analityczny próbek i oznaczenie zawartości benzo[a]piranu wykonano techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas GC – MS (HP6890/5973) w trybie monitorowania pojedynczych jonów SIM (selected ion monitoring).

## Wyniki i dyskusja

Grillowanie żywności jest procesem mogącym wprowadzić do żywności znaczne ilości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, co może stanowić ok. 21% dziennej dawki BaP [11]. Na ogół stwierdza się jego zawartość w szerokim zakresie stężeń, najczęściej rzędu kilku µg/kg. Np. Rivera [17] w grillowanej wołowinie stwierdził 6 µg/kg BaP. Hamburgery przygotowane z wykorzystaniem węgla drzewnego zawierały wg Elhassaneen [5] 0,1–4,85 µg/kg tego związku. Mottier [15] w grillowanych kiełbasach baranich stwierdził BaP w ilości 0,32–2,81 µg/kg, kiełbasa z indyka nie zawierała wg niego benzo[a]pirenu, a w kiełbasie wołowej stwierdzono poniżej 0,2 µg/kg BaP. Kazerouni [11] badał zawartość BaP w różnych rodzajach żywności w zależności od stopnia wysmażenia oraz źródła pochodzenia. Steki wołowe przygo-

towane w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych zawierały BaP w zakresie stężeń od 4,15 µg/kg (średnio wysmażone) do 4,86 µg/kg (bardzo silnie wysmażone). W grillowanych hamburgerach wykazano znaczny wzrost zawartości BaP z 0,09 µg/kg do 1,52 µg/kg. W stekach pochodzących z restauracji typu fast – food zawartość BaP zmieniała się w zależności od stopnia wysmażenia w zakresie 0,8–1,62 µg/kg, natomiast hamburgery zawierały benzo[a]piren na poziomie 0,73–1,45 µg/kg. W przypadku kurcząt grillowanych wraz ze skórą stwierdzono 4,57 µg/kg BaP, podczas gdy pieczone na patelni zawierały zaledwie 0,12 µg/kg, a gotowane 0,08 µg/kg BaP. W filetach z kurcząt Kazerouni [11] stwierdził w przypadku grillowania bardzo niewielki wpływ stopnia wysmażenia: dobrze wysmażone filety z kurcząt zawierały 0,39 µg/kg BaP, podczas gdy bardzo silnie wysmażone 0,40 µg/kg BaP.

Wpływ stopnia wysmażenia potwierdzono także w badaniach własnych (tab. 2). Średnio wysmażone mięso z uda grillowanego wraz ze skórą i kośćmi zawierało 0,15–0,46 µg/kg BaP. W przypadku mięsa bardzo silnie wysmażonego (na granicy przydatności do spożycia) zawartość benzo[a]pirenu osiągnęła 0,73 µg/kg, podczas gdy w silnie zwęglonej skórze stwierdzono ponad 138 µg/kg BaP. W filecie stwierdzono odpowiednio 0,12 i 1,79 µg/kg BaP. Również Chen [1, 2] stwierdził wzrost zawartości WWA w mięsie kaczym w zależności od czasu grillowania. Zawartość BaP w mięsie przygotowywanym przez 30 min wynosiła 3,7 µg/kg, po 60 min wzrosła do 5 µg/kg.

W większości prac przedstawiono wyniki badań przeprowadzanych z wykorzystaniem węgla drzewnego jako źródła ciepła. Wpływ różnych technik grillowania na zawartość WWA we frankfurterkach został przedstawiony przez Larssona [12]. Frankfurterki grillowane elektrycznie zawierały nieznaczne ilości BaP 0,2–0,3 µg/kg, nie różniące się znacząco od stwierdzonych w kielbaskach przygotowanych na patelni. Niewielki wzrost wystąpił, gdy przygotowywano je nad węglem drzewnym, ale zawartość BaP nie przekroczyła 1 µg/kg. Drastyczny wzrost zawartości benzo[a]pirenu nastąpił w przypadku zastosowania do grillowania otwartego ognia, osiągając średnio 54,2 µg/kg. Natomiast w bardzo silnie wypieczonych, ale nadających się do konsumpcji kielbaskach Larsson stwierdził 212 µg/kg BaP.

BaP występował w większości analizowanych próbek, a śladowe ilości benzo[a]pirenu można stwierdzić nawet w mięsie surowym [3]. W tym przypadku wynosiły one od 0,01 µg/kg w mięsie ze skrzydeł do 0,04 µg/kg w skórze z uda. Podobnie, jak w cytowanych pracach, stwierdzono znaczne różnice zawartości BaP w zależności od rodzaju zastosowanej obróbki. Najbardziej zanieczyszczone okazało się mięso grillowane bezpośrednio nad powierzchnią węgla. W mięsie ze skrzydeł stwierdzono 4,26 µg/kg BaP. Najwyższe koncentracje zaobserwowano w zewnętrznych warstwach wystawionych na bezpośrednie działanie żaru oraz dymu tj. w skórze. W średnio wypieczonych próbkach w skórze z uda stwierdzono 30,99 µg/kg BaP, a ze skrzydeł 49,6 µg/kg BaP. Zdecydowanie mniejszym zanieczyszczeniem charakteryzuje się żywność grillowana na

Zawartość BaP w grillowanym mięsie kurcząt [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].BaP content in grilled chicken meat [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ].

Grill węglowy tradycyjny / Traditional coal grill		
Rodzaj mięsa Type of meat	Średnio wysmażone Medium rare	Mocno wysmażone Well done
Udo / Leg	0,32±0,12	0,73±0,16
Skóra z uda / Leg skin	31±4,1	138±24,8
Skrzydło / Wing	4,26±0,49	nie badano
Skóra ze skrzydła / Wing skin	49,63±5,31	nie badano
Filet / Fillet	0,12±0,03	1,79±0,22
Grill węglowy (z tacką aluminiową) / Coal grill with aluminium tray		
Udo / Leg	0,15±0,05	0,46±0,15
Skóra z uda / Leg skin	0,36±0,04	1,17±0,33
Skrzydło / Wing	0,13±0,05	nie badano
Skóra ze skrzydła / Wing skin	0,33±0,05	nie badano
Filet / Fillet	0,02±0,02	0,09±0,03
Grill elektryczny / Electric grill		
Udo / Leg	0,09±0,03	0,24±0,05
Skóra z uda / Leg skin	0,15±0,05	0,49±0,09
Skrzydło / Wing	0,06±0,04	nie badano
Skóra ze skrzydła / Wing skin	0,15±0,04	nie badano
Filet / fillet	0,06±0,03	0,11±0,04
Mięso surowe / Raw meat		
Udo / Leg	0,03±0,02	-
Skóra z uda / Leg skin	0,04±0,02	-
Skrzydło / Wing	0,01±0,01	-
Skóra ze skrzydła / Wing skin	0,03±0,02	-
Filet / Fillet	nie stwierdzono not present	-

aluminiowych tackach oraz w grillu elektrycznym. W tak przyrządzonym mięsie stwierdzono stosunkowo niewielki wzrost zawartości BaP w stosunku do próbki kontrolnej: odpowiednio 0,15 i 0,09  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Więcej benzo[a]pirenu stwierdzono ponownie w skórze ze skrzydeł, tym razem było to jedynie 0,36  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Są to więc ilości wielokrotnie mniejsze niż stwierdzane po zastosowaniu grillowania tradycyjnego. Tak duże różnice są skutkiem wyeliminowania możliwości skapywania wytapianego tłuszczu do żaru, jego pirolizy i syntezy WWA, które następnie osadzają się na produkcie. Wskazuje to na celowość tworzenia bariery pomiędzy grillowaną żywnością a źródłem ciepła (tacki) lub stosowanie ogrzewania od góry, co miało miejsce w grillu elektrycznym.

## Wnioski

1. Zawartość BaP w mięsie kurcząt zależała od zastosowanej metody grillowania oraz stopnia wysmażenia produktu.
2. Zastosowanie aluminiowych tacek do grillowania lub grilla elektrycznego pozwoliło uniknąć wytworzenia dużych ilości BaP nawet w silnie wypieczonym mięsie.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

## Literatura

- [1] Chen B. H., Lin Y. S.: Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons during processing of duck meat. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 1394-1403.
- [2] Chen B.H., Wang C. Y., Chiu C. P.: Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 2244-2251.
- [3] Ciemniak A., Protasowicki M.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w mięsnych i drobiowych artykułach spożywczych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2002, **35 (2)**, 121-125.
- [4] Ciemniak A.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w naparach herbat zielowych i owocowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2004, **37 (1)**, 25-29.
- [5] Elhassaneen Y., A.: The effect of charcoal – broiled meat consumption on antioxidant defense system of erythrocytes and antioxidant vitamins in plasma. *Nutr. Res.*, 2004, **24**, 435-466.
- [6] EPA/5401/1-86/013, 1984.
- [7] Ferguson L. R.: Natural and man – made mutagens and carcinogens in the human diet. *Mutat. Res.*, 1999, **443**, 1-10.
- [8] Franzaring J., van der Eerder J. M.: Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants. *Basic Appl. Ecol.*, 2000, **1**, 25-30.
- [9] Grimmer G., Böhnke H.: Polycyclic aromatic hydrocarbon profile analysis of high protein foods, oils and fatty by gas chromatography. *J. Ass. Anal. Chem.*, 1975, **58**, 725-733.
- [10] Jägerstad M., Skog K.: Genotoxicity of heat processed foods. *Mutat. Res.*, 2005, **574**, 156-172.
- [11] Kazerouni N., Sinha R., Che-Han Hsu, Greenberg A., Rothman N.: Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem. Toxicol.*, 2000, **39**, 423-436.
- [12] Larsson B., K., Sahlberg G., P., Erikson A., T., Busk L., Å.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled food. *J. Agric Food Chem.*, 1983, **31 (4)**, 867-873).
- [13] Moret S., Conte L., S.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *J. Chromatogr. A.*, 2000, **882**, 245-253.
- [14] Moret S., Dudine A., Conte L. S.: Processing effects on the polyaromatic hydrocarbon content of grapeseed oil. *JAOCs*, 2000, **77 (12)**, 1289-1292.
- [15] Mottier P., Parisod V., Turesky R., J.: Quantitative determination of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry. *J. Agric Food Chem.*, 2000, **48 (4)**, 1160-1166.
- [16] Nisbet I., C., T., La Goy P., K. : Toxic (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 2002, **16**, 290-300.

- [17] Rivera L., Curto M., J., C., Pais P., Galceran M., T., Puignou L.: Solid – phase extraction for the selective isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes and heterocyclic aromatic amines in charcoal – grilled meat. *J. Chromatogr. A.*, 1996, **731**, 85-94.
- [18] Roda A., Simoni P., Ferri E., N., Girotti S., Lus A., Rauch P., Poplsztein M., Pospisil M., Pipek P., Hochel I., Fukal L.: Determination of PAHs in various smoked meat products and different samples by enzyme immunoassay. *J. Sci. Food Agric.*, 1999, **79**, 58-62
- [19] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 208/2005 z 04.02.2005 r.
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19.11.2002, w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* 2002 r. Nr 203, poz. 1718.
- [21] Scientific Committee on Food: Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food. SCF/CNTM/ PAH/29 Final 4 December 2002.
- [22] Sharma R., K., Chan W., G., Seeman Jeffrey I., Hajaligol M.: Formation of low molecular weigh heterocycles and polycyclic aromatic compounds (PACs) in the pyrolysis of  $\alpha$  – aminoacids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, **66**, 97-121.
- [23] Sharma R., K., Hajaligol M., R.: Effect of pyrolysis condition on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, **66**, 123-144.
- [24] Wenzl R., Simon R., Kleiner J., Anklam E.: Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food legislation in the European Union. *Trends Anal. Chem.*, 2006, **25** (7) 716-725.

#### COMPARISSON OF GRILLING METHOD EFFECTS ON BENZO[A]PYRENE CONTENTS IN CHICKEN MEAT

##### S u m m a r y

Cooking, and food processing at high temperatures have been shown to generate various kind of toxic substances, for example heterocyclic amines, nitrosamines, acrylamide and polycyclic aromatic hydrocarbons. PAHs in the charcoal – grilling meat originates from the pyrolysis of the fat drips down on the hot coals during grilling. In addition they are widely distributed in the environment as pyrolysis product of organic matter and human exposure to them is unavoidable.

The present study was carried out to determine levels of benzo[a]pyrene in chicken meat grilled by various methods. The food samples were subjected alkaline digestion, extracted with hexane and cleaned up by means of florisil cartridge. The levels of BaP were analyzed by GC – MS (HP 6890/5973).

BaP was found in 100% of the analysed samples, even non – processed. Results showed that BaP levels are strongly depending on the method of grilling and type of heat source. Electric grilling and charcoal – grilling, when fat drips down on the hot coals were eliminated did not lead appreciable increase of the original levels. Higher levels of BaP were found in charcoal – grilled meat directly over the coals (4.26  $\mu\text{g}/\text{kg}$  – meat, and 49,6 – skin). An extremally high level (138  $\mu\text{g}/\text{kg}$  – skin) of BaP was found in very well done but edible sample.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), benzo[a]pyrene, chicken meat, grilling ☒

ROŻA BIEGAŃSKA-MARECIK, JANUSZ CZAPSKI, PATRYCJA BŁASZCZYK

## OKREŚLENIE WPŁYWU ODMIANY I PROCESU TECHNOLOGICZNEGO NA WYSTĘPOWANIE SMAKU GORZKIEGO W BURAKU ĆWIKŁOWYM

### Streszczenie

W pracy oceniano gorzkość korzeni dziesięciu odmian buraka ćwikłowego. Buraki odmian: Ceryl, Chrobry, Czerwona Kula Noe, Nochowski, Noe 21, Noe 694, Noe 799 Tytus, Noe 804, Okrągły Ciemnoczerwony i Opolski, po ich opisie morfologicznym, poddano ocenie sensorycznej na odczucie smaku gorzkiego, po czym otrzymano sok i ponownie przeprowadzono ocenę sensoryczną. Ponadto dokonano oceny gorzkości soku po poddaniu go procesom technologicznym: pasteryzacji, zagęszczeniu i zakwaszeniu.

W wyniku oceny sensorycznej poszczególnych części korzenia i soku buraka ćwikłowego stwierdzono, że najbardziej gorzki smak odczuwany był w odmianach Nochowski, Chrobry i Okrągły Ciemnoczerwony. Wszystkie te odmiany charakteryzują się kulisto-splaszczonym kształtem korzenia. Najbardziej gorzką częścią korzeni buraków ćwikłowych była skórka, następnie głowa, nasada korzenia, a najmniej środek. Proces pasteryzacji miał niewielki wpływ na odczucie smaku gorzkiego w soku, gorzkość utrzymywała się na poziomie zbliżonym do soku surowego i nie zmieniała się istotnie w miarę upływu czasu pasteryzacji. Zagęszczanie soku zwiększyło odczucie smaku gorzkiego, zakwaszenie natomiast całkowicie eliminowało smak gorzki w ocenianym soku z buraków wszystkich odmian.

**Słowa kluczowe:** burak ćwikłowy, smak gorzki, ocena sensoryczna

### Wprowadzenie

Burak ćwikłowy *Beta vulgaris* ssp L. pochodzi od buraka nadmorskiego *Beta maritima*, występującego w stanie dzikim na terenach nadmorskich. Do celów spożywczych i leczniczych używano go już w starożytności. W Polsce burak ćwikłowy jest, oprócz marchwii, najbardziej rozpowszechnionym w uprawie warzywem korzeniowym. Rocznie spożycie tego warzywa wynosi 12-14 kg na jednego mieszkańca [1, 4]. Poszczególne odmiany buraków ćwikłowych różnią się długością okresu wegetacji,

---

Dr inż. R. Biegańska-Marecik, prof. dr hab. J. Czapski, mgr inż. P. Błaszczuk, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań



kształtem i intensywnością zabarwienia korzenia spichrzowego, plennością, a także składem i cechami smakowymi [3, 7, 9, 18].

Smak gorzki żywności ma negatywny wpływ na jej akceptację przez konsumenta. Choć można znaleźć wyjątek od tej reguły. W niektórych produktach i napojach niewielkie natężenie goryczy jest elementem typowego i pozytywnie odbieranego profilu smakowitości [5]. Jednakże gorzki smak warzyw jest jednoznacznie postrzegany jako ich cecha negatywna. Substancje decydujące o gorzkim posmaku warzyw mogą być naturalnymi składnikami roślin, mogą powstawać podczas ich składowania, albo pod wpływem czynników fizycznych (np. podczas obróbki termicznej) jako produkty degradacji innych substancji chemicznych. W przypadku buraka ćwikłowego smak gorzki jest odbierany jako cecha negatywna [5, 11, 12].

Celem pracy była ocena gorzkości korzeni dziesięciu odmian buraka ćwikłowego oraz określenie ich przydatności technologicznej do produkcji soku.

### **Material i metody badań**

Do badań użyto korzeni dziesięciu odmian buraka ćwikłowego: Ceryl, Chrobry, Czerwona Kula Noe, Nochowski, Noe 21, Noe 694, Noe 799 Tytus, Noe 804, Okrągły Ciemnoczerwony i Opolski dostarczonych z przedsiębiorstwa „Spójnia” Hodowla i Nasiennictwo Ogrodnicze w Nochowie. Buraki dostarczono w trzech partiach: I w grudniu 2004, II w styczniu 2005 i III w lutym 2005.

W opisie morfologicznym buraka ćwikłowego uwzględnione zostały takie wyróżniki, jak: wielkość, kształt korzenia, wybarwienie skórki, wyrazistość pierścieni. Każdą partię opisywano osobno, na 3 losowo wybranych korzeniach buraka ćwikłowego każdej odmiany.

Sok do doświadczeń przygotowano za pomocą sokowirówki (MPM Produkt), a następnie cedzono przez sito. Wszystkie oznaczenia wykonywano na świeżo przygotowanym soku.

Pasteryzację soku prowadzono po umieszczeniu go w szklanych ampułkach o pojemności 20 ml, przy użyciu łaźni Juloba 26 w temp. 90°C przez 10, 20, 30, 40 min. Bezpośrednio po zakończeniu pasteryzacji ampułki chłodzono w wodzie o temp. 20°C. Zakwaszanie soku wykonywano poprzez dodatek 10% kwasu cytrynowego do wartości pH równej 4,5.

Zagęszczanie soku buraczanego prowadzono za pomocą wyparki próżniowej Buchi R-205. W tym celu 200 ml świeżo przygotowanego soku, po pomiarze początkowej zawartości ekstraktu, odparowywano do zawartości ekstraktu 55%.

Oznaczanie zawartości barwników betalainowych w soku z buraka ćwikłowego wykonywano metodą Nilssona [14] za pomocą spektrofotometru Hitachi U-3000. Zawartość barwników wyznaczano na podstawie wartości absorpcji przy długości fali

476 nm – barwniki żółte i 538 nm – barwniki czerwone. Zawartość barwników czerwonych wyrażono jako betaninę, a żółtych jako wulgaksantynę.

Ocenę sensoryczną wykonywano metodą 5-punktową, za pomocą arkusza sporządzonego przy zastosowaniu metody profilowania smakowitości. Ustalono następujące wyróżniki smaku: buraczany, słodki, gorzki, cierpki, posmak liści, ziemisty i inny. Natężenie not smakowych było mierzone pięciostopniową skalą. We wszystkich przeprowadzonych ocenach sensorycznych brała udział pięcioosobowa komisja oceniająca.

Przygotowanie próbek do oceny sensorycznej: z losowo wybranych korzeni buraka ćwikłowego (3 buraki z każdej odmiany) pobierano wycinki o masie ok. 2 g, odpowiadające poszczególnym częściom korzenia: ze skórki, z części pod skórka, ze środka, z promieni, z głowy, z nasady korzenia. Ocenie sensorycznej poddawano także sok otrzymany z buraków ze skórka i bez skórki.

## Wyniki i dyskusja

Największą zawartością barwników zarówno czerwonych, jak i żółtych, w otrzymanym soku ze wszystkich trzech analizowanych partii buraków ćwikłowych cechowały się odmiany Chrobry i Nochowski (tab. 1). Zawartość barwników czerwonych tych odmian mieściła się w zakresie od 135 do 188 mg/100 ml soku, żółtych natomiast od 64 do 83 mg/100 ml soku. Również wysoką zawartością barwników charakteryzowała się odmiana Ceryl, zawartość czerwonych barwników w soku otrzymanym z korzeni tej odmiany wynosiła, zależnie od partii surowca, od 99 do 147 mg/110 ml, żółtych natomiast od 47 do 54 mg/ml soku. W sokach otrzymanych z pozostałych odmian zawartość barwników czerwonych i żółtych wykazywała zróżnicowanie w zależności od partii surowca i mieściła się w zakresie, odpowiednio, 68–129 mg/100 ml i 35–66 mg/100 ml soku. Inni autorzy podają, że zawartość barwników w burakach przyjmuje bardzo zróżnicowane wartości w zależności od odmiany, warunków pogodowych w danym roku oraz czasu przechowywania surowca i wynosi od 23 do 300 mg/100 g w przypadku barwników czerwonych, a żółtych od 96 do 140 mg/100 g [10, 13, 14, 17]. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że odmiany o korzeniach w kształcie kulisto-splaszczonym charakteryzowały się wyższą zawartością barwników niż odmiany tworzące korzenie spichrzowe o wydłużonym kształcie, co potwierdzają dane literaturowe [16, 17].

Największą zawartością ekstraktu spośród badanych odmian, od 16 do 18%, charakteryzowały się odmiany Ceryl, Okrągły Ciemnoczerwony i Nochowski. W pozostałych odmianach buraków ekstrakt był niższy i wynosił od 12 do 16%. Ekstrakt soku z buraka ćwikłowego w poszczególnych partiach był na podobnym poziomie, między partiami nie było wyraźnych różnic. Makowska i wsp. [12] stwierdzili, że na zawartość ekstraktu ma wpływ wielkość korzenia, im mniejszy korzeń, tym większa zawartość ekstraktu.

Tabela 1

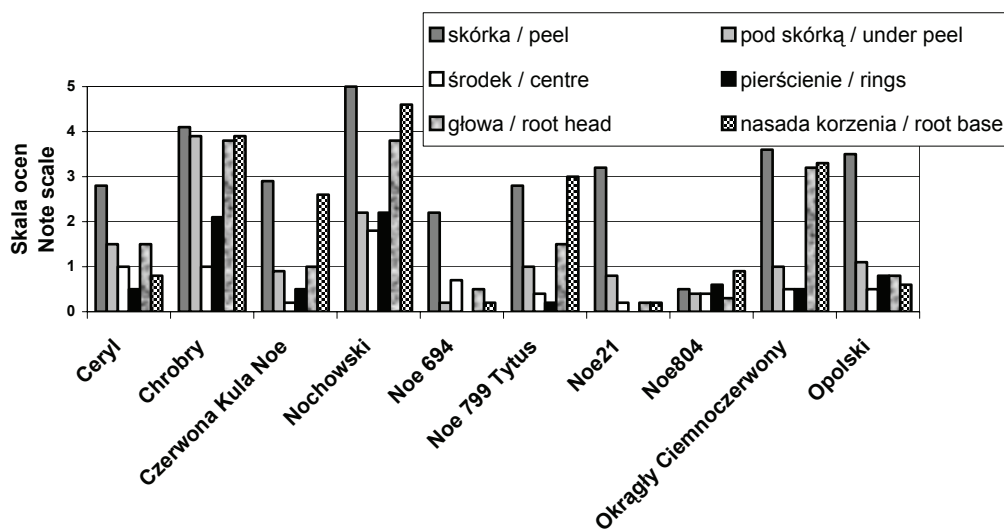
Zawartość barwników czerwonych i żółtych w soku z buraka ćwikłowego.  
Red and yellow pigments content in red beet juice.

Odmiana buraków Red beet cultivar	Zawartość barwników czerwonych Red pigments contents [mg/100 ml soku]			Zawartość barwników żółtych Yellow pigments contents [mg/100 ml]		
	Partia I Batch I	Partia II Batch II	Partia III Batch III	Partia I Batch I	Partia II Batch II	Partia III Batch III
Ceryl Kulisto-owalny Round-oval	147±2,5	100±2,6	99±1,2	76±1	47±2,6	54±1,2
Chrobry Kulisto-splaszczony Round-flattened	162±0,6	188±1,2	148±0,58	71±0	64±1,2	83±1
Czerwona Kula Noe Kulisto-splaszczony round-flattened	129±0,6	89±0,6	79±0,6	52±1,7	49±0,6	47±0,6
Nochowski Kulisto-splaszczony Round-flattened	135±1	158±3,5	135±2,6	71±0,6	75±0,6	70,3±0,6
Noe 694 Kulisto-splaszczony Round-flattened	98±1,5	114±2,1	85±2,9	60±1,5	50±1,5	45±1,2
Noe 799 Tytus Cylindryczny-wydłużony Cylindrical-lengthened	102±1,4	87±0,6	68±1	43±1	50±1	38±0,6
Noe 21 Cylindryczny-wydłużony Cylindrical-lengthened	108±2,9	119±2,6	123±2,3	54±1,5	54±1,5	50±1,6
Noe 804 Kulisty Round	115±0	116±0,6	92±0,6	45±1	61±0,1	35±1,2
OCC Kulisto-splaszczony Round-flattened	106±1,2	108±1,2	120±1	58±0,6	62±0,6	66±0,6
Opolski Cylindryczny-wydłużony Cylinder-prolonged	107±0,6	72±2,6	87±0,6	48±2,6	50±2	38±0,6

OCC - Okrągły Ciemnoczerwony /dark red

Analizując oceny sensoryczne poszczególnych części buraków ćwikłowych stwierdzono, że spośród 10 ocenianych odmian największym odczuciem gorzkości charakteryzowały się buraki odmiany Nochowski, Chrobry i Okrągły Ciemnoczerwony. Gorzkość korzeni tych odmian odczuwano na poziomie 3,5 do 5 pkt w 5-stopniowej skali ocen (rys. 1). Najbardziej gorzką częścią korzenia była skórka, w pozostałych częściach odczucie gorzkości było znacznie mniejsze i wynosiło od 0,5 pkt

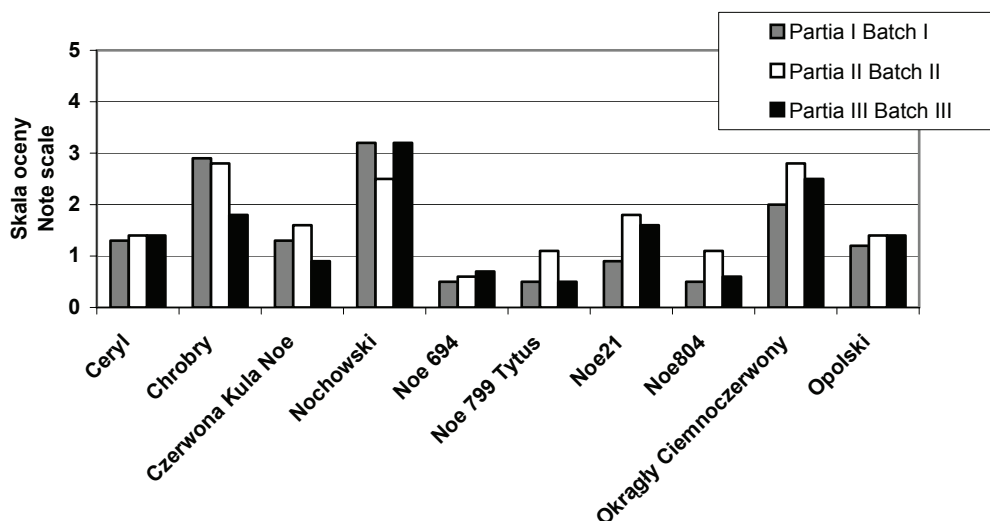
w części środkowej korzenia do 3,0 pkt w części pod skórą. Wymienione wyżej odmiany zaliczono do bardzo gorzkich. Średnie odczucie smaku gorzkiego wszystkich partii korzeni tych odmian wynosiło od 2,0 do 3,5 pkt (rys. 2). Do odmian gorzkich zaliczono buraki: Opolski, Ceryl, Czerwona Kula Noe i Noe 799; średnie odczucie gorzkości było mniejsze niż w przypadku odmian bardzo gorzkich i mieściło się w zakresie od 1,0 do 2,5 pkt. Pozostałe odmiany buraków ćwikłowych charakteryzowały się niewielkim odczuciem smaku gorzkiego, wynoszącym od 2,0 do 3,0 pkt w przypadku skórki, a pozostałych części korzenia od 0,3 do 0,8 pkt. Brak jest danych literaturowych bezpośrednio opisujących występowanie smaku gorzkiego w burakach ćwikłowych, częściej opisywane są ogólne cechy smakowe, jako determinowane odmianą buraków.



Rys. 1. Wyniki oceny sensorycznej smaku gorzkiego dziesięciu odmian buraka ćwikłowego.

Fig. 1. Sensory analysis results of bitter taste of ten red beet cultivars.

We wszystkich ocenianych burakach ćwikłowych najbardziej gorzką częścią korzeni była skórka, następnie głowa, nasada korzenia, a najmniej środek (rys. 1). Odczucie gorzkości w skórcie było największe i mieściło się między 2,75 a 5,0 pkt w zależności od odmiany, natomiast w środkowych częściach smak gorzki wyczuwalny był na poziomie 0,1 do 2,1 pkt. We wszystkich partiach ocenianych buraków ćwikłowych odmiany, które scharakteryzowano jako najbardziej gorzkie miały kulisto-splaszczony kształt korzenia, a także charakteryzowały się wysoką zawartością barwników czerwonych i żółtych. Na podstawie przeprowadzonych ocen stwierdzono również, że odczucie smaku gorzkiego w większości ocenianych odmian wzrastało w miarę upływu czasu przechowywania surowca, najmniejsze było w I partii buraków, największe natomiast w partii III.



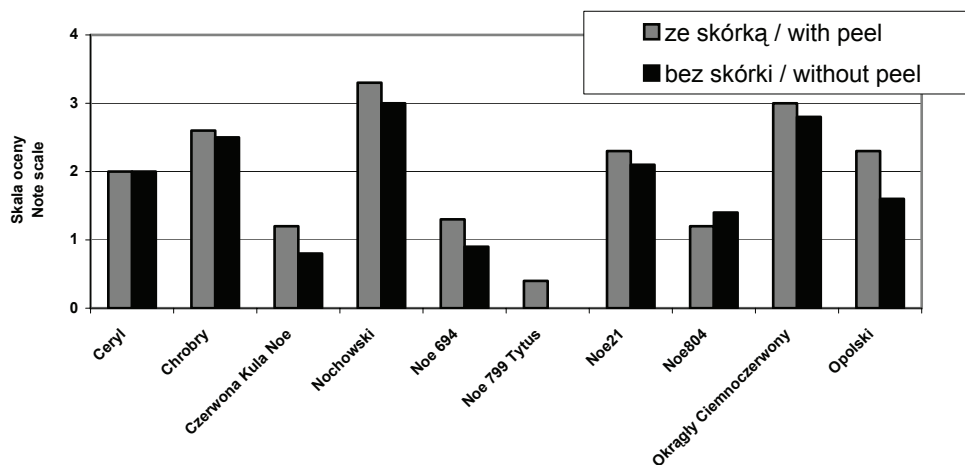
Rys. 2. Wyniki oceny sensorycznej smaku gorzkiego trzech partii całych korzeni buraków ćwikłowych.  
Fig. 2. Results of sensory analyses of whole red beet roots of all three batches.

Ocena sensoryczna soków otrzymanych z buraków ćwikłowych poszczególnych odmian potwierdziła wyniki oceny wycinków korzenia. Jako najbardziej gorzkie scharakteryzowano soki z buraków odmiany Nochowski, Chrobry i Okragły Ciemnoczerwony, a także Opolski i Ceryl. Ponadto wysokie odczucie gorzkości charakteryzowało sok z odmiany Noe 21, która na podstawie wycinków korzenia została scharakteryzowana jako mało gorzka. Sok otrzymany z nieobranych buraków większości odmian był bardziej gorzki niż sok wytłoczony z surowca bez skórki, lecz różnice te nie były istotne (rys. 3).

Jedną z przyczyn gorzkości buraków ćwikłowych może być geosmina produkowana przez obecne w glebie promieniowce. Geosmina powoduje gorzki smak szczególnie w skórce i warstwie podskórnej, natomiast wewnętrzne partie surowca zazwyczaj pozostają niegorzkie [2, 6, 8, 11].

Po przeprowadzeniu pierwszej części doświadczeń do dalszych badań, dotyczących wpływu procesów technologicznych na gorzkość soku z buraka ćwikłowego, wybrano odmiany o najwyższym odczuciu smaku gorzkiego: Nochowski, Chrobry, Okragły Ciemnoczerwony, Opolski, Ceryl i Noe 21.

Po zastosowaniu zagęszczenia soku buraczanego odczucie smaku gorzkiego było wyższe niż w soku przed zagęszczaniem średnio o 0,8 pkt. Występowanie smaku gorzkiego w soku przed zagęszczaniem było na poziomie od 2,5 do 3 pkt w zależności od odmiany, a po zagęszczeniu na poziomie od 3,0 do 4,0 pkt według 5-stopniowej skali oceny.



Rys. 3. Wyniki oceny sensorycznej smaku gorzkiego soków otrzymanych z buraków ze skórką i bez skórki (wartości średnie z trzech partii).

Fig. 3. Sensory analysis results of bitter taste of juices produced from unpeeled and peeled beets (mean values of all three batches).

Zakwaszanie soków buraczanych ocenianych odmian spowodowało w większości odmian zanik smaku gorzkiego we wszystkich badanych partiach buraków ćwikłowych. Intensywność kwaśnego smaku po zakwaszeniu mogła być przyczyną braku wyczuwalności smaku gorzkiego. Jedynie w soku otrzymanym z pierwszej partii odmiany Ceryl po zakwaszeniu smak gorzki był lekko wyczuwalny. Pasteryzacja miała niewielki wpływ na odczucie smaku gorzkiego. Wahania not uzyskanych z oceny smaku gorzkiego były niewielkie i trudno je ukierunkować. Smak ten utrzymywał się na poziomie zbliżonym do soku surowego i nie zmieniał się istotnie w miarę upływu czasu pasteryzacji.

### Wnioski

1. Najbardziej gorzki smak odczuwany był w korzeniach buraka odmian: Nochowski, Chrobry i Okrągły Ciemnoczerwony. Wszystkie te odmiany charakteryzują się kulisto-splaszczonym kształtem korzenia. Najbardziej gorzką częścią korzeni buraków ćwikłowych była skórka, głowa, nasada korzenia a najmniej środek.
2. Zagęszczanie soku z buraka ćwikłowego zwiększyło odczucie smaku gorzkiego, ale korzystnie wpłynęło na inne cechy smakowe soku, a także na jego zapach i barwę.
3. Zakwaszanie soku z buraka ćwikłowego spowodowało usunięcie odczucia smaku gorzkiego soku, co wynikało z dużej intensywności smaku kwaśnego. Proces ten korzystnie wpłynął na inne cechy smakowe soku oraz na zapach i barwę.

4. Proces pasteryzacji miał niewielki wpływ na odczucie smaku gorzkiego soku buraczanego, gorzkość utrzymywała się na poziomie zbliżonym do soku surowego i nie zmieniała się istotnie w miarę upływu czasu pasteryzacji.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura


- [1] Cierkoń K., Tendaj M.: Burak ćwikłowy - uprawa polowa. Hasło Ogrodnicze, 2001, **6**, 52-53.
- [2] Darriet P., Lamy S., La Guerche S., Pons M., Dubourdiou D., Blancard D., Steliopoulos P., Mosandl A.: Stereodifferentiation of geosmin in wine. Eur. Food Res. Technol., 2001, **213**, 122-125.
- [3] Doruchowski R.W.: Burak ćwikłowy. W: Odmianoznawstwo roślin warzywnych. Chroboczek E. (pod red.), PWRiL, Warszawa 1988.
- [4] Franczuk J., Jabłońska-Ceglarek R., Zaniewicz-Bajkowska A.: Nawożenie organiczne a zawartość suchej masy w częściach jadalnych wybranych gatunków warzyw. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1999, **466**, 335-343.
- [5] Jacórzynski B.: Substancje naturalne powodujące gorzki smak warzyw. Żyw. Człow. Met., 1995, **1**, 90-95.
- [6] Jeleń H. H., Majcher M., Zawirska-Wojtasiak R., Wiewiórowska M., Wąsowicz E.: Determination of geosmin, 2-methylisoborneol, and a musty-earthy odor in wheat rain by SPMS-GC-MS, profiling volatiles, and sensory analysis. J. Agric. Food Chem., 2003, **51**, 7079-7085
- [7] Kołota E.: Buraki ćwikłowe na zbiór pęczkowy. Owoce, Warzywa i Kwiaty, 2001, **7**, 16.
- [8] Kunewicz D.: Charakterystyka mikroflory gleby. W: Mikrobiologia i higiena w przemyśle spożywczym. Żakowska Z., Stobińska H. (pod red.). Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000.
- [9] Kowalski M., Pędzinski W.: Odmiany buraków ćwikłowych ze „Spójni” Nochow. Owoce, Warzywa i Kwiaty, 2003, **7**, 23-25.
- [10] Litka M.: Nowe osiągnięcia w hodowli buraka ćwikłowego. Owoce, Warzywa i Kwiaty, 1999, **9**, 20-21.
- [11] Lu G., Feldman J. K., Edwards CH., Mattinson S., Navazio J: Quantitative Determination of geosmin in red beets (*Beta vulgaris* L.) using headspace solid-phase microextraction. J. Agric. Food Chem., 2003, **51**, 1021-1025.
- [12] Makowska D.: Ocena wartości technologicznej nowych odmian buraków ćwikłowych na podstawie zawartości ekstraktu ogólnego. Praca magisterska, AR Poznań 1991.
- [13] Niemierowicz-Szczytt K.: Uprawa roślin warzywnych. PWRiL, Warszawa 1993.
- [14] Nilsson T.: Studies into the pigments in beetroot (*Beta vulgaris* L. ssp. *Vulgarris* var. *rubra* L.). Lantbrukshogskolans Annaler, 1970, **36**, 179-219.
- [15] Orłowski M., Kołota E., Strychacz J.: Uprawa warzyw w gruncie. PWRiL, Warszawa 1988.
- [16] Sobkowska E.: Odmiany buraków. Sprawozdanie końcowe RR II 16 2.3 1.1., 1990
- [17] Sobkowska E., Kaczmarek R., Czapski J., Sobiech S., Sikorski K.: Czynniki wpływające na jakość buraka ćwikłowego jako surowca w przetwórstwie i do produkcji barwników. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 1991, 18-21.
- [18] Tendaj M.: Burak ćwikłowy w ocenie konsumenta i producenta. Owoce, Warzywa i Kwiaty, 1992, **10**, 7.

**DETERMINATION OF CULTIVAR AND TECHNOLOGICAL PROCESS EFFECT  
ON THE OCCURRENCE OF BITTER TASTE IN RED BEET**

S u m m a r y

The bitterness in roots of ten red beet cultivars was assessed in the study. Beets of cv. 'Ceryl', 'Chrobry', 'Czerwona Kula Noe', 'Nochowski', 'Noe 21', 'Noe 694', 'Noe 799 Tytus', 'Noe 804', 'Okragły Ciemnoczerwony' and 'Opolski' after their morphological description were subjected to sensory examination to detect bitter taste, after which juice was made and again sensory analysis was conducted. Moreover, bitterness of juice was assessed after it was subjected to the technological processes of pasteurization, condensation and souring.

On the basis of results of sensory analyses of individual parts of roots and red beet juice the most bitter taste was detected in cv. 'Nochowski', 'Chrobry' and 'Okragły Ciemnoczerwony'. All those cultivars were characterized by a round-flattened shape of roots. The bitterest part of red beets was their peel, followed by the root head and root base, while the centre was least bitter. Pasteurization had a slight effect on the sensation of bitter taste in juice, bitterness remained at a level similar to that of raw juice and did not change significantly with the extension of pasteurization time. Juice condensation enhanced the sensation of bitter taste, while souring completely eliminated bitter taste in the assessed juice of all cultivars.

**Key words:** red beet, bitter taste, sensory analysis 



ADAM FLORKIEWICZ, EWA CIEŚLIK, AGNIESZKA FILIPIAK-FLORKIEWICZ

## WPLYW ODMIANY I TERMINU ZBIORU NA SKŁAD CHEMICZNY BULW TOPINAMBURU (*HELIANTHUS TUBEROSUS* L.)

### Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu odmiany i terminu zbioru na skład chemiczny bulw topinamburu (*Helianthus tuberosus* L.).

Materiał badawczy stanowiły bulwy dwóch odmian: Albik i Rubik, uprawiane w latach 2000-2002 w Instytucie Hodowli i Aklimatyzacji Roślin w Radzikowie. Bulwy zbierano dwukrotnie w ciągu roku tj. jesienią i wiosną po zimowym przechowywaniu w glebie. W materiale badawczym oznaczono zawartość suchej masy, białka, związków mineralnych w postaci popiołu, glukozy, fruktozy, sacharozy, fruktanów, błonnika pokarmowego, witaminy C, związków fenolowych, azotanów (V) i (III).

Przeprowadzone badania wykazały istotne różnicowanie zawartości oznaczonych składników zależne zarówno od odmiany, jak i terminu zbioru bulw. Bulwy zbierane wiosną zawierały więcej glukozy, fruktozy, sacharozy, błonnika pokarmowego, związków fenolowych oraz azotanów(V). Wyższą zawartością fruktanów, witaminy C oraz azotanów(III) odznaczały się natomiast bulwy zbierane jesienią.

**Słowa kluczowe:** topinambur, inulina, fruktany, błonnik, skład chemiczny

### Wprowadzenie

Topinambur (*Helianthus tuberosus* L.) należy do rodziny złożonych *Compositae* (*Asteraceae*) i jest blisko spokrewniony ze słonecznikiem zwyczajnym (*Helianthus annuus* L.) [14]. Jest to roślina o wysokości od 2 do 4 m o łodygach wzniesionych, na przekroju prawie okrągłych o średnicy do 3 cm, mająca podziemne rozłogi, na końcach których tworzą się bulwy o wypukłych oczkach i bardzo różnym kształcie (owalne, maczugowate, wrzecionowate).

Obserwowane zainteresowanie topinamburem (źródło fruktanów) wynika z faktu, że fruktany wykazują właściwości hipoglikemiczne i hipocholesterolemiczne [10],

---

Dr inż. A. Florkiewicz, prof. dr hab. inż. E. Cieślík, dr inż. A. Filipiak-Florkiewicz, Małopolskie Centrum Monitoringu i Atestacji Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Akademia Rolnicza, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

a także, stwierdzone w dořwiadczeniach żywniowych z udziałem zwierząt, stymulowanie biodostępności wapnia, magnezu i fosforu [11, 12].

Podstawowy skład chemiczny bulw topinamburu zależy od wielu czynników, tj. odmiany, warunków uprawy i terminu zbioru [14, 19].

Celem pracy było określenie zawartości wybranych składników w bulwach polskich odmian topinamburu (*Helianthus tuberosus* L.) w zależności od odmiany i terminu zbioru.

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiły bulwy dwóch polskich odmian topinamburu (zarejestrowanych w 1998 r) : Rubik (bulwy małe, o nieregularnym kształcie, barwy fioletowej) i Albik (bulwy duże, o kształcie maczugowatym, barwy żółtej), pochodzące z upraw prowadzonych w latach 2000-2002 w IHAR w Radzikowie. W rejonie tym panuje klimat kontynentalny podlegający przejściowym wpływom morskim (średnia roczna temperatura: 8,0 - 8,2°C, średnie roczne opady 500–600 mm). Lata badań nie były zróżnicowane pod względem warunków termicznych i wilgotnościowych. Glebę, na której uprawiane były bulwy zakwalifikowano do czarnoziemu właściwego, wytworzonego z lessu. Przedplonem pod topinambur była kukurydza. Corocznie stosowano jednolite nawożenie. W przeliczeniu na hektar wynosiło ono 80 kg azotu, 50 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz 120 kg K<sub>2</sub>O. Zbiór bulw przebiegał dwa razy w roku: jesienią (październik) oraz wiosną (marzec), po zimowym przechowywaniu w glebie.

W skład średniej próby laboratoryjnej wchodziło 3 - 5 kg bulw, które myto i osuszano w temp. 20 ± 2°C. Jedną połówkę każdej bulwy rozdrabniano mechanicznie, a materiał służył do oznaczania zawartości: suchej masy metodą suszarkową [23], azotanów(III) i (V) metodą kolorymetryczną [25], witaminy C metodą Tillmansa w modyfikacji Pijanowskiego [23] i sumy polifenoli metodą Ragazzi i Veronese [22].

Z drugiej połówki każdej bulwy sporządzano wiórki, które następnie liofilizowano w aparacie Christ Alpha 1-4. Tak utrwalony materiał służył do oznaczeń zawartości: błonnika pokarmowego metodą enzymatyczno-grawimetryczną, białka metodą Kiejdahla, związków mineralnych w postaci popiołu [1], glukozy, fruktozy, sacharozy metodą enzymatyczną test nr 716 260 [3], fruktanów wg testów nr 139 106 i 716 260 [3].

Wszystkie oznaczenia wykonano w 3 powtórzeniach. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej, która obejmowała wyliczenie średniej arytmetycznej oraz przeprowadzenie analizy wariancji w układzie jedno- (rok uprawy) i dwuczynnikowym (termin zbioru, odmiana). W celu określenia istotności różnic posłużono się testem NIR przy założonym poziomie istotności p≤0,05. Mając na uwadze przejrzystość dyskusji, wyniki z trzech lat uprawy omówiono łącznie i tylko w przypadku stwierdzenia statystycznie istotnego zróżnicowania zawartości oznaczanych składników dane omówiono dodatkowo.

## Wyniki i dyskusja

Zawartość suchej masy w bulwach badanych odmian wynosiła średnio 23,6 g/100 g (tab. 1). Statystycznie istotnie więcej suchej masy zawierały bulwy odmiany Rubik (25,6 g/100 g) w porównaniu z bulwami odmiany Albik (21,5 g/100 g). Nie stwierdzono istotnych różnic pod względem zawartości suchej masy w zależności od terminu zbioru bulw. Jak podają Gutmański i Pikulnik [15], bulwy topinamburu zawierają od 20,4 do 31,9% suchej masy. Średnia zawartość suchej masy w bulwach zbieranych jesienią i wiosną była porównywalna z ilościami stwierdzanymi przez Berghofera i Reiter [2] oraz zawierała się w zakresie podawanym przez Praznika i wsp. [20]. Zmniejszenie zawartości suchej masy w bulwach zebranych po zimowym przechowywaniu w glebie wykazali Berghofer i Reiter [2] oraz Praznik i wsp. [19]. Natomiast wzrost suchej substancji w bulwach z 22,7% (jesienią) do poziomu 31,7% (wiosną) stwierdził w swoich badaniach Tabin [24]. Większa zawartość suchej masy w bulwach topinamburu zbieranych jesienią w odniesieniu do bulw zebranych wiosną po zimowym przechowywaniu może być wynikiem intensywnej przemiany biochemicznych, w tym utleniania składników (głównie cukrów) w procesie oddychania.

Tabela 1

Zawartość suchej masy, fruktanów i błonnika pokarmowego w bulwach polskich odmian topinamburu uprawianych w latach 2000-2002.

Dry matter, fruktan and dietary fiber content in polish cultivars of Jerusalem artichoke tubers cultivated in 2000-2002.

Odmiana Cultivar	Sucha masa Dry matter [g/100 g]				Fruktany [g/100 g s.m] Fructan [g/100 g d.m]				Błonnik pokarmowy [g/100 g s.m] Dietary fiber [g/100 g d.m.]			
	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD
	Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring		
Albik	21,1	22,0	21,5	0,12	50,5	44,4	47,4	sn	15,2	17,6	16,4	sn
Rubik	26,3	24,9	25,6		51,0	41,4	45,8		14,8	17,9	16,3	
Wartość średnia Mean value	23,7	23,5	23,6		50,3	42,9	46,6		15,0	17,8	16,4	
NIR LSD	sn		sn		1,21		sn		0,19		sn	

sn – statystycznie nieistotne / statistically negligible

Głównym składnikiem suchej masy bulw były węglowodany, a największą ich część stanowiły fruktany. Poziom tych związków w badanych bulwach topinamburu wahał się w granicach 41,4–50,5 g/100 g s.m. (tab. 1). Jeszcze wyższe wartości oznaczyli Patkai i Barta [18] oraz Berghofer i Reiter [2]. Istotnie więcej tego składnika zawierały bulwy zbierane jesienią (średnio 50,3 g/100 g) w porównaniu z bulwami zbieranymi po zimowym przechowywaniu w glebie – średnio 42,9 g/100 g. Przeprowadzona analiza statystyczna potwierdziła istotne zróżnicowanie zawartości fruktanów w zależności od terminu zbioru. Podobny kierunek zmian zawartości fruktanów w trakcie przechowywania bulw stwierdził Tabin [24] i inni autorzy [13]. Ma to duże znaczenie z uwagi na zastosowania tej rośliny w przemyśle spożywczym, zwłaszcza cukierniczym. Ponadto, jak wykazał John [16], im późniejszy jest zbiór bulw, tym mniejsza masa molekularna cząsteczek fruktanów. Stopień polimeryzacji fruktanów w bulwach zbieranych jesienią wynosił średnio DP = 19, a w bulwach przechowywanych w glebie tylko DP = 9 [21]. W trakcie zimowania bulw następuje dodatkowo wytwarzanie średniołańcuchowych fruktanów i sacharozy potrzebnej do regulacji ciśnienia osmotycznego w komórce. Synteza i depolimeryzacja fruktanów odbywa się przy współdziałaniu trzech enzymów: fruktozylotransferazy sacharozy (SST) i fruktanów (FFT) oraz egzohydrolazy fruktanów (FEH), których aktywność zmienia się wraz z dojrzewaniem roślin oraz w trakcie przechowywania bulw. Depolimeryzacja fruktanów zachodząca pod wpływem niskiej temperatury, jaka panuje podczas przechowywania zimą bulw w glebie, jest analogiczna do indukowanej „zimnem” konwersji skrobi do sacharozy w czasie przechowywania ziemniaków.

W przeprowadzonych badaniach nie stwierdzono istotnych różnic zawartości tych składników w zależności od odmiany topinamburu.

Obok fruktanów, głównym składnikiem błonnika w bulwach topinamburu są nierozpuszczalne celulozy i ligniny oraz rozpuszczalne hemicelulozy i związki pektynowe. Zawartość błonnika pokarmowego w bulwach topinamburu była wysoka i wynosiła średnio 16,4 g/100 g s.m. (tab. 1). Uzyskane wyniki są wyższe od cytowanych przez Berghofera i Reitera [2]. Zawierają się natomiast w zakresie podawanym przez Praznika i wsp. [19]. Jak podaje Góral [14], poziom błonnika pokarmowego zależy głównie od odmiany. W przeprowadzonych badaniach nie stwierdzono jednak statystycznie istotnych różnic zawartości tego składnika w bulwach w zależności od odmiany, natomiast termin zbioru miał istotny wpływ na zawartość włókna pokarmowego. Bulwy zbierane po zimowym przechowywaniu w glebie zawierały około 20% więcej błonnika niż bulwy zbierane jesienią. Podobny kierunek zmian wykazali Praznik i wsp. [19] oraz Cieślík i wsp. [9]. Wyższy poziom błonnika pokarmowego w bulwach zimujących w glebie spowodowany był prawdopodobnie wzrostem aktywności oddechowej bulw i produkcją substancji ścian komórkowych oraz związków polifenolowych, jako wynik stresu temperaturowego.

Tabela 2

Zawartość glukozy, fruktozy, sacharozy w bulwach polskich odmian topinamburu uprawianych w latach 2000-2002.

Glucose, fructose, saccharose content in polish cultivars of Jerusalem artichoke tubers cultivated in 2000-2002.

Odmiana Cultivar	Glukoza [g/100 g s.m] Glucose [g/100 g d.m.]				Fruktoza [g/100 g s.m] Fructose [g/100 g d.m.]				Sacharoza, [g/100 g s.m] Saccharose [g/100 g d.m.]			
	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD
	Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring		
Albik	0,41	0,84	0,65	0,121	1,02	1,14	1,08	0,303	12,4	14,5	13,4	0,64
Rubik	0,22	0,72	0,47		1,55	2,12	1,83		13,9	15,1	14,5	
Wartość średnia Mean value	0,31	0,78	0,56		1,28	1,63	1,45		13,1	14,8	14,0	
NIR LSD	0,183			0,234	0,125			0,512	0,33			0,82

Zawartość glukozy w bulwach badanych odmian wynosiła średnio 0,56 g/100 g s.m. (tab. 2). Wyższą zawartością tego cukru odznaczały się bulwy odmiany Albik – średnio 0,65 g/100 g w porównaniu z bulwami odmiany Rubik – średnio 0,47 g/100 g. Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej stwierdzono istotne zróżnicowanie poziomu glukozy w zależności od odmiany i terminu zbioru bulw. Topinambur zebrany wiosną charakteryzował się wyższą zawartością tego składnika w suchej masie bulw (0,78 g/100 g) niż materiał zbierany jesienią (0,31 g/100 g). Zawartość fruktozy wahała się w granicach 1,02 - 2,12 g/100 g suchej masy i była istotnie zróżnicowana w zależności od odmiany i terminu zbioru (tab. 2). Sucha masa bulw topinamburu odmiany Rubik zawierała istotnie więcej fruktozy (1,83 g/100 g) w porównaniu z bulwami odmiany Albik (1,08 g/100 g). Średnia zawartość fruktozy oznaczana w bulwach zbieranych jesienią była niższa od poziomu tego cukru w bulwach zebranych wiosną. Obok cukrów prostych w bulwach określono również poziom sacharozy. Zawartość tego cukru wynosiła w badanym okresie średnio 14,0 g/100 g s.m. (tab. 2). Wykazano statystycznie istotne zróżnicowanie zawartości sacharozy zarówno w zależności od odmiany, jak i terminu zbioru bulw. Bulwy odmiany Albik odznaczały się niższym poziomem tego cukru (13,4 g/100 g) w porównaniu z bulwami odmiany Rubik (14,5 g/100 g). W trakcie zimowania bulw w glebie stwierdzono blisko 12% wzrost zawar-

tości sacharozy w odniesieniu do bulw wykopanych jesienią. Wzrost poziomu glukozy, fruktozy i sacharozy w bulwach zbieranych wiosną stwierdził także Praznik i wsp. [19].

Wśród białek roślinnych, białko topinamburu odznacza się wysoką wartością biologiczną. Zawiera wszystkie aminokwasy egzogenne, w tym także metioninę [7]. Zawartość białka w badanych bulwach wynosiła średnio 7,1 g/100 g s.m. bulw (tab. 3). Wartości te są wyższe od danych tabelarycznych dotyczących ziemniaków i innych warzyw korzeniowych (marchew, rzodkiewka, seler) [17]. W suchej masie bulw odmiany Albik i Rubik stwierdzono zbliżoną zawartość tego składnika. Bulwy zbierane jesienią zawierały średnio 7,3 g/100 g s.m. białka. Nieco mniejsze ilości badanego składnika oznaczono w bulwach zbieranych po zimowym przechowywaniu w glebie (7,0 g/100 g s.m.), jednak różnice te nie były statystycznie istotne. Zmniejszenie się zawartości tego składnika w bulwach wykopanych wiosną stwierdził również Praznik i wsp. [19]. Odwrotną tendencję wykazały badania Tabina [24] oraz Berghofera i Reiter [2]. Rozbieżności te wynikają najprawdopodobniej z różnic w warunkach wegetacji oraz innymi odmianami stosowanymi w cytowanych badaniach.

Tabela 3

Zawartość białka, popiołu i witaminy C w bulwach polskich odmian topinamburu uprawianych w latach 2000-2002.

Protein, ash, vitamin C content in polish cultivars of Jerusalem artichoke tubers cultivated in 2000-2002.

Odmiana Cultivar	Białko [g/100 g s.m.] Protein [g/100 g d.m.]				Popiół [g/100 g s.m.] Ash [g/100 g d.m.]				Witamina C [mg/100 g] Vitamin C [mg/100 g]			
	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD
	Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring		
Albik	7,0	7,3	7,2	sn	4,3	4,7	4,5	0,51	10,5	5,7	8,1	0,74
Rubik	7,7	6,7	7,1		5,8	5,4	5,6		10,0	4,3	7,1	
Wartość średnia Mean value	7,3	7,0	7,1		5,0	5,1	5,0		10,2	5,0	7,6	
NIR LSD	sn		sn		sn		sn		1,23		1,45	

sn – statystycznie nieistotne / statistically negligible

Średnia zawartość związków mineralnych oznaczonych w postaci popiołu w badanym materiale wynosiła 5,0 g/100 g s.m. (tab. 3) i była znacznie wyższa od danych dotyczących innych warzyw np. ziemniaków, kapusty, buraków ćwikłowych czy marchwi [17]. Według Cieślik i Baranowskiego [6] zawartość popiołu całkowitego w bulwach wynosi 1,1 g w 100 g świeżej masy, co w przeliczeniu na suchą masę wynosiło 4,4 g/100 g. Tak wysoki poziom popiołu świadczy o wysokiej zawartości składników mineralnych. Uzyskane wartości były zbliżone do stwierdzanych przez innych autorów [18, 24], a niższe od opisanych przez Berghofera i Reiter [2]. W przeprowadzonym doświadczeniu stwierdzono statystycznie istotne zróżnicowanie zawartości popiołu jedynie w zależności od odmiany bulw. Zasobniejsze w popiół były małe bulwy odmiany Rubik (5,6 g/100 g s.m.) w porównaniu z dużymi bulwami odmiany Albik (4,5 g/100 g s.m.). Istotne zróżnicowanie zawartości popiołu w bulwach różnych odmian topinamburu wykazała także Cieślik [8]. Porównywalne ilości popiołu stwierdzono w bulwach topinamburu zbieranych jesienią (5,0 g/100 g s.m.) i wiosną (5,1 g/100 g s.m.).

Średnia zawartość witaminy C w badanych bulwach wynosiła 7,6 mg/100 g (tab. 3). Istotne różnice poziomu tej witaminy zaobserwowano w zależności od odmiany i terminu zbioru. W 100 g bulw odmiany Albik oznaczono średnio 8,1 mg kwasu askorbinowego, a odmiany Rubik 7,1 mg. Niezależnie od odmiany bulwy zbierane jesienią zawierały dwukrotnie więcej witaminy C (10,2 mg/100 g) w porównaniu z bulwami zbieranymi wiosną. Frese [13] wykazał ilości tej witaminy przekraczające 13 mg/100 g świeżej masy.

Związki fenolowe są składnikami, które w ostatnich latach budzą szczególne zainteresowanie ze względu na ich właściwości przeciwutleniające. Zawartość związków fenolowych w bulwach badanych odmian była wysoka i wynosiła średnio 221,0 mg/100 g (tab. 4).

Wyniki te są zdecydowanie wyższe od wartości oznaczonych w bulwach ziemniaka [6]. Jak podają Wieczer i Gonczarik [26], zawartość kwasu chlorogenowego w ziemniakach waha się od 26,6 do 123 mg/100 g s.m. W dostępnej literaturze brak jest danych dotyczących zawartości tego składnika w bulwach topinamburu. Wyższym poziomem tych składników odznaczały się bulwy odmiany Rubik (225,9 mg/100 g) w porównaniu z bulwami odmiany Albik (218,0 g/100 g). Różnice te nie były jednak statystycznie istotne. Przeprowadzona analiza wariancji wykazała natomiast istotne zróżnicowanie zawartości związków fenolowych w zależności od terminu zbioru bulw. W bulwach zbieranych wiosną oznaczono więcej tych związków (237,0 mg/100 g) w porównaniu z bulwami zbieranymi jesienią (206,5 mg/100 g). Wzrost poziomu związków fenolowych był prawdopodobnie wywołany niską temperaturą przechowywania bulw i zwiększoną syntezą substancji polifenolowych.

Tabela 4

Zawartość związków fenolowych ogółem, azotanów(V) i azotanów(III) w bulwach polskich odmian topinamburu uprawianych w latach 2000-2002

Polyphenols, nitrate(V) and (III) content in polish cultivars of Jerusalem artichoke tubers cultivated in 2000-2002

Odmiana Cultivar	Związki fenolowe ogółem [mg/100 g] Total polyphenols [mg/100 g]*			Azotany(V) [mg NaNO <sub>3</sub> /kg] Nitrate(V) [mg NaNO <sub>3</sub> /kg]			Azotany(III) [mg NaNO <sub>3</sub> /kg] Nitrate(III) [mg NaNO <sub>2</sub> /kg]					
	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD	Termin zbioru Harvesting time		Wartość średnia Mean value	NIR LSD
	Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring			Jesień Autumn	Wiosna Spring		
Albik	196,0	239,7	218,0	sn	57,8	24,4	41,1	sn	1,4	2,5	2,0	sn
Rubik	217,0	234,9	225,9		55,3	17,7	36,5		1,4	2,3	1,9	
Wartość średnia Mean value	206,5	237,0	221,0		56,6	21,0	38,8		1,4	2,4	1,9	
NIR LSD	2,11		sn		15,83		sn		0,08		sn	

sn – statystycznie nieistotne / statistically negligible,

\* - zawartość związków fenolowych podano w przeliczeniu na kwas chlorogenowy / content of total polyphenols calculated per chlorogenic acid.

Oprócz składników odżywczych topinambur może zawierać związki szkodliwe dla zdrowia. Do tych ostatnich zaliczamy azotany(V) i azotany(III). Gromadzenie się azotanów w roślinach jest procesem złożonym i zależy od wielu czynników. Wśród nich wymieniana się najczęściej gatunek i odmianę, nawożenie, warunki klimatyczno-glebowe oraz termin zbioru. Zawartość azotanów(V) w bulwach topinamburu była niska i wahała się w zakresie 17,7–57,8 mg/kg (tab. 4). W odniesieniu do bulw ziemniaka ilości te były zdecydowanie niższe. Jak stwierdziła Cieřlik [4] średnia zawartość azotanów(V) w przebadanych przez nią ziemniakach wynosiła 320 mg/kg. Większą ilość tych związków oznaczono w bulwach odmiany Albik (średnio 41,1 mg/kg), ale różnice odmianowe nie były statystycznie istotne. Badane bulwy topinamburu zbierane jesienią, niezależnie od odmiany, zawierały znacznie więcej azotanów(V) – 56,6 mg/kg w odniesieniu do bulw zbieranych po zimowym przechowywaniu w glebie – 21,0 mg/kg. Jak wykazała przeprowadzona analiza wariancji różnice te były statystycznie istotne. Analizując otrzymane



wyniki stwierdzono także istotne zróżnicowanie tych składników w zależności od roku uprawy bulw. Podobny wpływ wymienionych czynników zaobserwowała Cieślik [4]. Istotny był fakt obniżenia się poziomu azotanów(V) w bulwach zbieranych na wiosnę. Według danych literaturowych znaczący wpływ na poziom azotanów(V) i (III) ma stadium i okres wegetacji warzywa. Redukcja azotanów(V) zachodzi przy współdziałaniu reduktazy azotanowej, której powstawanie jest stymulowane przez jony azotanowe. Być może niski poziom tych związków oznaczony jesienią miał istotny wpływ na ilość i aktywność produkowanego w komórkach enzymu.

Średnia zawartość azotanów(III) w bulwach topinamburu wynosiła 1,9 mg/kg (tab. 4). Podobną zawartość stwierdziła Cieślik [4] w bulwach ziemniaka. Analiza statystyczna nie wykazała istotnego zróżnicowania poziomu tych związków w zależności od odmiany. Istotny natomiast okazał się termin zbioru bulw. Bulwy topinamburu zbierane w okresie jesiennym zawierały mniej azotanów(III) – 1,4 mg/kg w porównaniu z bulwami zbieranymi po zimowym przechowywaniu w glebie – 2,4 mg/kg. Topinambur uprawiany w 2002 roku zawierał statystycznie istotnie więcej azotanów(III) w porównaniu z innymi latami.

### Wnioski

1. Bulwy topinamburu charakteryzowały się wysoką zawartością fruktanów, błonnika pokarmowego, białka, związków mineralnych w postaci popiołu oraz związków fenolowych.
2. Stwierdzono istotne zróżnicowanie poziomu suchej masy, glukozy, fruktozy, sacharozy, popiołu i witaminy C w zależności od odmiany bulw.
3. Termin zbioru istotnie wpływał na zawartość cukrów, błonnika pokarmowego, witaminy C, związków fenolowych, azotanów(III) i (V).
4. Znacznie większą zawartością fruktanów i witaminy C odznaczały się bulwy zbierane jesienią. Natomiast poziom cukrów rozpuszczalnych, błonnika pokarmowego i związków fenolowych wyższy był w bulwach zbieranych po zimowym przechowywaniu w glebie.
1. Z uwagi na wysoką zawartość fruktanów bulwy pochodzące ze zbiorów jesiennych stanowiłyby cenniejszy surowiec do produkcji żywności funkcjonalnej.

### Literatura

- [1] AOAC.: Official Methods of Analysis. JAOAC, 73, 1997, 1105-1106.
- [2] Berghofer E., Reiter E.: Production and functional properties of Jerusalem artichoke powder. Carbohydrates as organic raw materials. IV WUV Universitätserlag, 1997, pp. 153-161.
- [3] Boehrigen – Mannheim. Methoden der biochemischen Analytik und Lebensmitteltechnik, 1989.
- [4] Cieślik E.: Zawartość związków azotowych w bulwach ziemniaka w aspekcie żywieniowym i toksykologicznym. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 1995, Seria rozprawy nr 203.

- [5] Cieřlik E.: Wpływ poziomu kwasów organicznych na wybrane cechy konsumpcyjne bulw ziemniaka. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 1997, **324**, **9**, 15-20.
- [6] Cieřlik E., Baranowski M.: Zawartość składników mineralnych i ołowiu w bulwach nowych odmian topinamburu (*Helianthus tuberosus* L.). Brom. Chem. Toksykol., 1997, **30**, 66-67.
- [7] Cieřlik E.: Amino acid content of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) tubers before and after storage in soil Proceedings of Seventh Seminar on Inulin, Louvain, Belgium, 1998, pp. 86-87.
- [8] Cieřlik E.: Zawartość składników mineralnych w bulwach nowych odmian topinamburu (*Helianthus tuberosus* L.). Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 1998, **342**, **10**, 23-30.
- [9] Cieřlik E., Filipiak-Florkiewicz A., Prostack A.: Zawartość składników odżywczych w bulwach nowych odmian topinamburu (*Helianthus tuberosus* L.). Mat. XXXI Sesji Naukowej KTiChŻ PAN, Poznań 2000, s. 346.
- [10] Cieřlik E., Kopeć A., Praznik W.: Functional properties of fructan. Proc. of the Ninth Seminar on Inulin, Hungary, Budapest 2002, p. 27.
- [11] Cieřlik E., Topolska K.: Wpływ fruktanów na biodostępność wybranych składników mineralnych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2002, **3** (**32**), 5-16.
- [12] Cieřlik E., Topolska K.: Wpływ fruktanów na biodostępność wapnia w organizmie szczurów laboratoryjnych. Pediaatria Współczesna, Gastroenterologia, Hepatologia i Żywnienie Dziecka, 2002, **1**, **4**, 92.
- [13] Frese L.: Production and utylization of inulin. Part 1. Cultivation and breeding of fructan producing crops. Sci. Technol. Fructans, 1993, 303-317.
- [14] Góral S.: Zmienność morfologiczna i plonowanie wybranych klonów słonecznika bulwiastego – topinambur (*Helianthus tuberosus* L.). Hodowla Roślin i Nasiennictwo, 1998, **2**, 6-11.
- [15] Gutmański J., Pikulik R.: Porównanie wartości użytkowej kilku biotypów topinamburu. Biuletyn IHAR, 1994, **189**, 138-139.
- [16] John P.: Control of fructan metabolism in the Compositae. Proc. of the International Compositae Conference, Kijów 1994, pp. 111-119.
- [17] Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K.: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. IŻŻ, Warszawa 2005, s. 434-406.
- [18] Patkai Gy., Barta J.: Technological value of some Jerusalem artichoke varieties. Proc. of the Seventh Seminar on Inulin, Belgium, Leuven 1998, pp. 15-160.
- [19] Praznik W., Cieřlik E., Filipiak A.: The influence of harvest time on the content of nutritional components in tubers of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.). Proc. of the Seventh Seminar on Inulin, Belgium, Leuven 1998, pp. 154-157.
- [20] Praznik W., Kocsisova L., Cieřlik E.: Fructans – soluble fibre and vegetables. Ann. Nutr. Metab., 2001, **45** (Sup 1), 77.
- [21] Praznik W., Cieřlik E.: Structure and properties of fructan and their application in food. Starch/Stärke, 2003, **55**, **9**, 428.
- [22] Ragazzi E., Veronese G.: Quantitative analysis of phenolic compounds after thinlayer chromatographic separation. J. Chromatogr., 1979, **77**, 369-375.
- [23] Rutkowska U.: Wybrane metody badania składu i wartości odżywczej żywności. PZWŁ, Warszawa 1981, s. 294-297.
- [24] Tabin S.: Plony i zawartość składników pokarmowych w bulwie (*Helianthus tuberosus* L.) w zależności od terminów jej zbiorów. Roczn. Nauk Roln., 1961, **82**, 975-1001.
- [25] Tyszkiewicz I.: Modyfikacje metody oznaczania azotanów w peklowanych przetworach mięsnych. Gosp. Mięś. 1985, **37** (**1**), 20.
- [26] Wieczer A., Gonczarik M.: Fizjologia i biochemia ziemniaków. PWRiL, Warszawa 1977.

**THE CULTIVAR AND HARVESTING TIME INFLUENCE ON THE CHEMICAL COMPOSITION IN TUBERS OF JERUZALEM ARTICHOKE (*HELIANTHUS TUBEROSUS* L.)****S u m m a r y**

The aim of this study was to investigate the influence of cultivar and harvesting time on the chemical composition in tubers of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.). The tubers of two cultivars (Albik and Rubik) come from cultivation carried out between 2000-2002 in Plant Breeding and Acclimatization Institute in Radzików (Poland). They were collected two times per year, in autumn and spring after winter storage in soil. Content of dry matter, protein, ash, glucose, fructose, saccharose, fructan, dietary fiber, vitamin C, polyphenols, nitrate(V) and (III) in tubers was determined. As a result it was found that the chemical composition depends on cultivar and harvest term. In tubers collected in spring the significant increase in glucose, fructose, saccharose, dietary fiber, polyphenols and nitrate(V) content was notified. Fructan, vitamin C and nitrate (III) content was higher in tubers collected in autumn.

**Key words:** Jerusalem artichoke, inulin, fructan, dietary fiber, chemical composition ☒

TADEUSZ WOJDYŁA, DOROTA WICHROWSKA, ROMAN ROLBIECKI,  
STANISŁAW ROLBIECKI, BERENIKA WELTROWSKA-MEDZIŃSKA

## ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH SKŁADNIKÓW CHEMICZNYCH W DYNI MAKARONOWEJ ŚWIEŻEJ PO ZBIORACH I PO PRZECHOWYWANIU ORAZ KONSERWOWANEJ – W ZALEŻNOŚCI OD NAWADNIANIA I ODMIANY

### Streszczenie

Celem pracy było określenie zawartości wybranych składników chemicznych w dyni makaronowej świeżej, po zbiorach i po przechowywaniu oraz konserwowanej w zależności od odmiany oraz nawadniania kropłowego. Eksperymenty polowe przeprowadzono w dwóch kolejnych sezonach wegetacyjnych (2004 i 2005) w Kruszynie Krajeńskim koło Bydgoszczy. Materiał badawczy stanowiła część jadalna świeżych owoców, które przechowywano przez sześć miesięcy w temperaturze 10°C i wilgotności względnej powietrza 85% oraz poddano procesowi technologicznego marynowania oraz zamrażalniczego przechowywania. W odmianach badanych bezpośrednio po zbiorach, pochodzących z poletka z nawadnianiem kropłowym, w istotny sposób zmniejszyła się zawartość suchej masy, cukrów redukujących i ogółem, natomiast wzrosła zawartość witaminy C oraz sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu w stosunku do zawartości tych składników w owocach zebranych z poletek nienawadnianych. Po przechowywaniu we wszystkich próbach wzrosła zawartość suchej masy, średnio o 0,8% oraz cukrów redukujących o 22,6%. Zawartość pozostałych badanych składników uległa istotnemu zmniejszeniu: witaminy C średnio o 54% (najmniejszy ubytek wystąpił w materiale utrwalonym metodą mrożenia), sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu średnio o 68%, natomiast cukrów ogółem o 51%, w stosunku do średniej zawartości tych składników w owocach dyni po zbiorach.

**Słowa kluczowe:** dynia, sucha masa, witamina C, cukry ogółem i redukujące, karotenoidy, marynata, mrożonka

### Wprowadzenie

Jakość surowców roślinnych w znacznym stopniu uwarunkowana jest przez czynniki genetyczne (gatunek i odmianę). Niemniej ważny wpływ mają czynniki agro-

---

*Dr inż. T. Wojdyła, mgr inż. D. Wichrowska, Katedra Przechowalnictwa i Przetwórstwa Produktów Roślinnych, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Kordeckiego 20, bud. A, 85-225 Bydgoszcz, dr inż. R. Rolbiecki, dr hab. inż. S. Rolbiecki, mgr inż. B. Weltrowska-Medzińska, Katedra Melioracji i Agrometeorologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz*

techniczne. Spośród nich szczególnie znaczenie ma nawadnianie [13], ponieważ rośliny dyniowate ze względu na wysoką plenność oraz wytwarzanie olbrzymiej masy nadziemnej (wysoki współczynnik transpiracji), zaliczane są do roślin o wysokich potrzebach wodnych, szacowanych na 400 mm [5]. Dlatego ich uprawa na gruntach wyposażonych w instalacje nawadniające jest uzasadniona ze względu na efekty produkcyjne i ekonomiczne [13].

Poza wymienionymi czynnikami, na jakość surowca istotny wpływ ma zawartość składników chemicznych, które decydują o wartości odżywczej i dietetycznej. Owoce dyni zawierają witaminy (m.in. C, B, kwas foliowy, prowitaminę A), pektyny, składniki mineralne (potas, fosfor, wapń, magnez i żelazo), cukry (mono- i disacharydy). Znaczącym składnikiem dyni są związki karotenoidowe, charakteryzujące się właściwościami przeciwutleniającymi i przeciwnowotworowymi [2, 3].

Celem pracy było określenie zawartości wybranych składników chemicznych w dyni makaronowej świeżej, po zbiorach i po przechowywaniu oraz konserwowanej – w zależności od nawadniania kropłowego oraz odmiany.

### **Materiał i metody badań**

Materiał doświadczalny pochodził z doświadczeń polowych przeprowadzonych w dwóch kolejnych sezonach wegetacyjnych (2004 i 2005) w Kruszyńce Krajeńskiej pod Bydgoszczą. Doświadczenia założono i przeprowadzono na glebie bardzo lekkiej, zaliczanej do V klasy bonitacyjnej, jako dwuczynnikowe, w układzie zależnym, w czterech powtórzeniach. Pierwszy czynnik stanowiło nawadnianie zastosowane w dwóch wariantach: bez nawadniania (próba kontrolna) oraz z powierzchniowym nawadnianiem kropłowym. Drugim czynnikiem były dwie odmiany dyni makaronowej: Makaronowa Warszawska i Pyza. Terminy wykonywania nawodnień ustalano na podstawie potencjału wodnego gleby, określanego przy użyciu tensjometrów. Nawadnianie rozpoczynano, gdy siła ssąca gleby wynosiła  $-0,04$  MPa. W pierwszym roku badań zastosowano łącznie 85,5 mm (suma opadów w okresie IV-IX: 244,5 mm), a w drugim 99,5 mm (suma opadów w okresie IV-IX: 203,0 mm). Obsada roślin wynosiła 12 na każdym poletku.

Owoce dyni zebrano w fazie dojrzałości konsumpcyjnej, po czym podzielono je na dwie grupy. Jedną grupę – po 6 owoców z każdej odmiany, zarówno z poletek nawadnianych, jak i nienawadnianych – poddano składowaniu przez 6 miesięcy w komorze chłodniczej, w temp.  $10^{\circ}\text{C}$  i wilgotności względnej powietrza wynoszącej 85%. Drugą grupę – także po 6 owoców z każdego wariantu – obrano, usunięto gniazda nasienne, pokrojono w kostki o wymiarach  $20 \times 20 \times 20$  mm i przygotowano reprezentatywne próby, które przeznaczono do:

- 1) zamrażalniczego składowania w temp.  $-18^{\circ}\text{C}$  przez 6 miesięcy, w woreczkach z polietylenu, (każdy wariant w 3 powtórzeniach);

2) marynowania poprzez apertyzację w zalewie 8% roztworu kwasu octowego, bez żadnych dodatków (każdy wariant w 3 powtórzeniach). Kostki dyni o masie 200 g umieszczano w słoikach typu twist o pojemności 320 ml i zalewano całkowicie zalewą octową. Apertyzację prowadzono w temp. 100°C przez 60 min. Marynaty przechowywano w temp. 18°C bez dostępu światła.

Wybrane składniki chemiczne dyni, z każdego wariantu doświadczalnego, oznaczano bezpośrednio po zbiorze owoców (po 6 dyni po obraniu i usunięciu z nich gniazd nasiennych), po 6 miesiącach składowania w komorze chłodniczej oraz po 6 miesiącach składowania zamrażalniczego. Materiał zamrożony rozmrażano do analiz w temperaturze pokojowej (około 20°C), w warunkach beztlenowych, bez dostępu światła. Analizowano także dynie marynowane, po osączeniu z zalewy.

W badanym materiale określano zawartość: suchej masy (metodą suszarkowo-wagową) [10], witaminy C (metodą Tillmansa) [9], cukrów redukujących i cukrów ogółem według Testu G-24 [15], a także sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu (karotenoidy ogółem) [11].

Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej, stosując analizę wariancji według modelu zgodnego z układem doświadczenia. Istotność różnic weryfikowano testem Tukey'a na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## **Wyniki i dyskusja**

Zawartość suchej masy w miąższu analizowanych odmian dyni wynosiła bezpośrednio po zbiorze od 5,18 do 7,03 g·100 g<sup>-1</sup> (tab. 1). Poziom tego składnika w materiale świeżym był niższy w stosunku do danych zawartych w literaturze (około 9,0 g·100 g<sup>-1</sup> świeżej masy) [13, 14, 16]. Większą zawartość suchej masy stwierdzono w owocach odmiany Pyza, w porównaniu z 'Makaronową Warszawską'. Zawartość suchej masy była istotnie mniejsza w próbach nawadnianych. Zależność tę stwierdzono również po sześciu miesiącach przechowywania (tab. 2), pomimo wzrostu suchej masy o 1,07%.

Zawartość witaminy C w świeżej masie dyni po zbiorze (tab. 1) kształtowała się od 3,75 do 9,5 mg·100 g<sup>-1</sup> i była mniejsza w porównaniu z wynikami innych badań [3, 7, 8, 14], w których oznaczono od 5,0 do 50,0 g·100 g<sup>-1</sup> tej witaminy. Jak wykazały badania Danichlenki i wsp. [2] i Niewczas i wsp. [8], zawartość witaminy C w owocach dyni olbrzymiej jest związana między innymi z poziomem suchej masy. Kiedy zawartość suchej masy jest duża, dynie odznaczają się również znaczną zawartością witaminy C. Przeprowadzone badania własne nie potwierdziły takiej zależności. Odmiany różniły się istotnie zawartością witaminy C. Więcej omawianego składnika zawierała odmiana Makaronowa Warszawska niż odmiana Pyza. Nawadnianie kropłowe stosowane w okresie wegetacji dyni w istotny sposób zwiększyło zawartość witaminy C. Po sześciu miesiącach przechowywania zawartość witaminy C zmniejszyła się

średnio we wszystkich badanych próbach o ponad 60% w stosunku do wartości oznaczonej bezpośrednio po zbiorze (tab. 1). Według Niewczas i wsp. [8] zawartość witaminy C w owocach dyni olbrzymiej stopniowo maleje podczas przechowywania – po 4

Tabela 1

Skład chemiczny miąższu dyni makaronowej po zbiorze i przechowywaniu (średnia z lat badań) – w zależności od odmiany i sposobu nawodnienia poletek uprawnych.

Chemical composition of macaroni summer squash after harvest and storage (mean for studied years) – depending on cultivar and the way of field irrigation.

Nawadnianie Irrigation	Odmiana Cultivar	Sucha masa Dry matter [g·100 g <sup>-1</sup> ]		Witamina C Vitamin C [mg·100 g <sup>-1</sup> ]		Cukry proste Monosaccharides [g·100 g <sup>-1</sup> ]		Cukry ogółem Total sugars [g·100 g <sup>-1</sup> ]		Suma karotenoidów i β-karotenu Sum of carotenoids and β-carotin [mg·100 g <sup>-1</sup> ]	
		T-0	T-1	T-0	T-1	T-0	T-1	T-0	T-1	T-0	T-1
Bez nawadniania Without irrigation	A	6,03 ±0,10	6,10 ±0,20	8,63 ±0,09	2,97 ±0,03	1,50 ±0,05	1,53 ±0,01	5,06 ±0,10	2,76 ±0,13	2,56 ±0,18	3,89 ±0,08
	B	7,03 ±0,07	7,10 ±0,10	3,75 ±0,10	2,19 ±0,11	1,40 ±0,04	1,42 ±0,01	6,43 ±0,12	1,90 ±0,11	2,80 ±0,25	4,53 ±0,06
Wartość średnia Mean value		6,53	6,60	6,19	2,58	1,45	1,47	5,75	2,33	2,68	4,21
Kropłowe Drip-irrigation	A	5,18 ±0,07	5,20 ±0,20	9,50 ±0,09	2,19 ±0,10	0,88 ±0,02	1,58 ±0,01	3,90 ±0,11	1,76 ±0,08	2,90 ±0,29	4,43 ±0,07
	B	6,10 ±0,10	6,20 ±0,12	4,50 ±0,06	1,88 ±0,03	1,25 ±0,01	1,65 ±0,01	5,42 ±0,09	2,02 ±0,04	3,10 ±0,34	5,83 ±0,02
Wartość średnia Mean value		5,64	5,70	7,00	2,04	0,95	1,62	4,66	1,89	3,00	5,13
Wartość średnia z nawadniania Mean from irrigation	A	5,61	5,65	9,07	2,58	1,19	1,55	4,48	2,26	2,73	4,16
	B	6,57	6,65	4,13	2,04	1,33	1,54	5,93	1,96	2,95	5,18
Wartość średnia z prób Mean value for plots		6,09	6,15	6,60	2,31	1,26	1,55	5,20	2,11	2,84	4,67
NIR <sub>0,05</sub> LSD <sub>0,05</sub>											
Nawadnianie (I) - Irrigation		0,14	0,46	0,15	0,07	0,06	0,06	0,41	0,22	0,99	0,17
Odmiany (II) - Cultivars		0,15	0,26	0,11	0,15	0,15	0,02	0,17	r.n.	0,57	0,12
Współdziałanie - Interaction		r.n.	r.n.	r.n.	0,16	0,16	0,02	0,44	n.s.	r.n.	0,21
I/II		n.s.	n.s.	n.s.					0,43	n.s.	

Objaśnienia: / Explanatory notes:

A – dynia odmiany Makaronowa Warszawska / Warsaw macaroni squash.

B – dynia odmiany Pyza / Pyza squash

Wyniki podano w przeliczeniu na świeżą masę dyni / Results are converted on fresh matter of squash

T-O – po zbiorach / after harvest; T-1 – po przechowywaniu / after storage; r.n.- różnice statystycznie nieistotne / n.s. – no significantly different; (±) – odchylenie standardowe / standard deviation.

miesiącach straty określono średnio na ponad 43%. W badaniach własnych poziom witaminy C w dyni makaronowej, analizowanej po przechowywaniu, zależał od odmiany. 'Makaronowa Warszawska', której owoce zawierały więcej omawianego związku po zbiorze w porównaniu z odmianą Pyza, cechowały się większymi stratami (71,6 %). Owoce dyni pochodzące z poletek nawadnianych kropłowo, po okresie przechowywania (tab. 1) wykazywały istotnie mniejszą zawartość witaminy C w porównaniu z dyniami pochodzącymi z poletek kontrolnych.

Zawartość witaminy C w dyni marynowanej kształtowała się na poziomie od 2,19 do 3,13 mg·100 g<sup>-1</sup> (tab. 2). W stosunku do zawartości w materiale świeżym po zbiorach była niższa o 33,3–63,7%. Utrwalanie poprzez marynowanie poprzedzane jest blanszowaniem. Według Barreta i wsp. [1] jest to główny czynnik odpowiedzialny za straty witaminy C w trakcie procesu technologicznego. Badane odmiany poddane procesowi marynowania różniły się między sobą zawartością witaminy C, istotnie wyższą jej ilość miała odmiana Pyza. Marynata dyń pochodzących z poletek nawadnianych w okresie wegetacji zawierała istotnie mniejsze ilości witaminy C niż nienawadnianych (tab. 2).

Zawartość witaminy C w dyni, analizowanej po 6-miesięcznym przechowywaniu mrożonki, kształtowała się średnio w próbach na poziomie 4,17 mg·100 g<sup>-1</sup> (tab. 2). W stosunku do świeżej masy po zbiorach zmniejszyła się o około 36,8%. Dynia odmiany Makaronowa Warszawska charakteryzowała się większymi stratami badanego składnika niż odmiany Pyza (tab. 1 i 2). W mrożonce z dyni pochodzącej z poletek nawadnianych ubytki witaminy C były większe niż z poletek kontrolnych.

Zawartość cukrów prostych i ogółem po zbiorach (tab. 1) kształtowała się od 0,88 do 1,50 g·100 g<sup>-1</sup> (proste) i od 3,90 do 6,43 g·100 g<sup>-1</sup> (ogółem), co jest zgodne z wynikami innych badań [3, 6, 14], w których uzyskano wartości do 7,0 g·100 g<sup>-1</sup>. Owoce odmiany Makaronowa Warszawska, w porównaniu z odmianą Pyza, po zbiorach wykazywały mniejszą zawartość cukrów prostych i ogółem (tab. 1), a zastosowane nawadnianie kropłowe poletek uprawnych również sprzyjało zmniejszeniu zawartości omawianych cukrów.

Po przechowywaniu zawartość cukrów prostych w materiale świeżym była wyższa w dyniach odmiany Makaronowa Warszawska niż w owocach odmiany Pyza. Z kolei w marynacie i mrożonce stwierdzono odwrotne zjawisko – dynie odmiany Pyza zawierały więcej omawianych składników (tab. 1 i 2). Stosowane w okresie wegetacji dyń nawadnianie kropłowe spowodowało po przechowywaniu wzrost cukrów prostych w materiale świeżym (tab. 1) i w marynacie (tab. 4), natomiast zawartość cukrów ogółem uległa zmniejszeniu w dyniach świeżych i mrożonce. Taka zależność może wynikać z rozkładu cukrów złożonych do cukrów prostych, co wpłynęło na zwiększenie zawartości tych cukrów w analizowanych próbach.



Tabela 2

Skład chemiczny marynowanej i mrożonej dyni makaronowej po przechowywaniu – w zależności od odmiany i sposobu nawodnienia poletek uprawnych.

Chemical composition of macaroni summer squash cultivars after storage as marinade and frozen – depending on cultivar and the way of field irrigation.

Nawadnianie Irrigation	Odmiana Cultivar	Witamina C Vitamin C [mg·100 g <sup>-1</sup> ]		Cukry proste Monosacchari- des [g·100 g <sup>-1</sup> ]		Cukry ogółem Total sugars [g·100 g <sup>-1</sup> ]		Suma karotenoidów i β-karotenu Sum of carotenoids and β-carotin [mg·100 g <sup>-1</sup> ]	
		M	F	M	F	M	F	M	F
0	A	3,13 ±0,01	3,78 ±0,02	2,22 ±0,05	2,48 ±0,01	4,50 ±0,08	3,21 ±0,01	2,22 ±0,04	2,52 ±0,02
	B	2,50 ±0,02	3,63 ±0,03	3,17 ±0,01	2,94 ±0,01	5,16 ±0,05	3,36 ±0,02	2,02 ±0,02	2,56 ±0,01
Wartość średnia Mean value		2,82	3,71	2,70	2,71	4,83	3,29	2,14	2,54
Kropłowe Drip- irrigation	A	2,50 ±0,01	4,94 ±0,01	2,32 ±0,04	1,47 ±0,01	5,17 ±0,04	2,23 ±0,01	2,45 ±0,01	2,6 ±0,02
	B	2,19 ±0,01	4,30 ±0,04	3,82 ±0,03	2,43 ±0,01	4,82 ±0,02	3,32 ±0,01	2,38 ±0,01	2,77 ±0,01
Wartość średnia Mean value		2,35	4,62	3,07	1,95	4,97	2,77	2,42	2,69
Wartość średnia z nawadniania Mean from irrigation	A	2,82	4,36	2,27	1,98	4,84	2,72	2,34	2,56
	B	2,35	3,97	3,50	2,69	4,99	3,34	2,20	2,67
Wartość średnia z prób Mean value for plots		2,58	4,17	2,89	2,34	4,92	3,03	2,27	2,61
NIR <sub>0,05</sub> LSD <sub>0,05</sub>									
Nawadnianie(I)- Irrigation		0,03	0,13	0,07	0,01	r.n.	0,04	0,13	r.n.
Odmiany (II) - Cultivars		0,07	0,07	0,08	0,03	n.s.	0,07	r.n.	n.s.
Współdziałanie I/II - Interaction		0,08	0,15	0,11	0,02	0,15 0,23	0,08	n.s. r.n. n.s.	0,08 r.n. n.s.

Objaśnienia: Explanatory notes:

M - marynata / marinade; F - mrożonka / frozen pumpkin.

Pozostałe objaśnienia jak w tab. 1. / Other explanatory notes as in Tab. 1.

Suma karotenoidów i β-karotenu w dyniach bezpośrednio po zbiorze wynosiła średnio 2,84 mg·100 g<sup>-1</sup> ś. m. (tab. 1). Zawartość karotenoidów ogółem w dyni zależy m. in. od odmiany [2, 4, 8]. Większą zawartość karotenoidów ogółem w dyni nieutrwalonej, oznaczonej po zbiorze oraz po przechowywaniu, a także w mrożonce, wykazano w dyni odmiany Pyza. Odmiana Makaronowa Warszawska w porównaniu z ‘Pyzą’

wykazywała wyższą zawartość omawianych składników tylko w marynacie. Nawadnianie kropłowe stosowane w okresie wegetacji dyń, w stosunku do nienawadnianych, spowodowało wzrost omawianych składników, zarówno w materiale świeżym badanym po zbiorach, jak i po przechowywaniu, a także w dyniach utrwalonych.

Sześciomiesięczny okres przechowywania wpłynął na znaczny wzrost zawartości sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu w materiale świeżym (tab. 2). Zgodne jest to z badaniami Niewczas i wsp. [8], które również dowiodły wzrostu zawartości karotenoidów ogółem podczas magazynowania dyń. Wymienione autorki wyjaśniają, że wzrost tych związków związany jest z procesem karotenogenezy, która zachodzi w nieuszkodzonych owocach, również podczas przechowywania. Utrwalanie poprzez mrożenie i marynowanie przyczyniło się do strat karotenoidów po sześciomiesięcznym okresie przechowywania, odpowiednio o 8,1 i 20,1% (tab. 5).

### **Wnioski**

1. Nawadnianie kropłowe stosowane w okresie wegetacji dyń makaronowych spowodowało wzrost zawartości w owocach: witaminy C oraz sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu oraz zmniejszenie zawartości suchej masy, cukrów prostych i ogółem.
2. Odmiany dyni różniły się między sobą pod względem zawartości badanych składników, owoce odmiany Pyza wykazywały istotnie wyższą zawartość suchej masy, cukrów ogółem i karotenoidów, natomiast odmiana Makaronowa Warszawska zawierała więcej witaminy C.
3. Surowiec konserwowany przez marynowanie i mrożenie zawierał mniej witaminy C niż miąższ dyń po zbiorach, natomiast w materiale nieutrwalonym, badanym po 6 miesiącach przechowywania straty witaminy C były największe. Najmniejszy ubytek witaminy C po przechowywaniu stwierdzono w materiale mrożonym.
4. Zawartość cukrów ogółem zmniejszyła się, natomiast poziom cukrów prostych uległ zwiększeniu w próbach badanych po 6 miesiącach oraz utrwalonych przez mrożenie i marynowanie, w stosunku do zawartości w świeżym materiale po zbiorach.
5. Niezależnie od metody konserwacji nastąpiło zmniejszenie zawartości sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu w stosunku do świeżego miąższu po zbiorach dyń, wyższe ubytki wystąpiły w marynatach.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### **Literatura**


- [1] Barrett D.M., Garcia E.L., Russel G.F., Ramirez E., Shirazi A.: Blanch time and cultivar effects on quality of frozen and stored corn and broccoli. *J. Food Sci.*, 2000, **65**, 534-540.
- [2] Danilchenko H., Paulauskiene A., Dris R., Niskanen R.: Biochemical composition and processability of pumpkin cultivars. *Acta Hort.*, 2000, **510**, 493-497.

- [3] Dąbrowska B.: Dynia zasługuje na większe rozpowszechnienie. Owoce, Warzywa i Kwiaty, 2002, **10**, 14-16.
- [4] Dedio I.: Dynie – rośliny nie zawsze doceniane. Wiad. Zielarskie, 1992, **10**, 3-4.
- [5] Kaniszewski S.: Nawadnianie warzyw polowych. Plantpress, Kraków 2005.
- [6] Lempka A.: Towaroznawstwo: Produkty spożywcze. PWE, Warszawa 1985.
- [7] Murkovic M., Gams K., Draxl S., Pfannhauser W.: Development of Austrian karotenoid databases. J. Food Comp. Anal., 2000, **13**, 435-440.
- [8] Niewczas J., Szweda D., Mitek M.: Zawartość wybranych składników prozdrowotnych w owocach dyni olbrzymiej (*Cucurbita maxima*). Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2005, **2 (43)** Supl., 147-155.
- [9] PN-A-04019:1998. Produkty spożywcze. Oznaczanie zawartości witaminy C.
- [10] PN-90/A-75101/03. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie zawartości suchej masy.
- [11] PN-90/-75101/12. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie zawartości sumy karotenoidów i  $\beta$ -karotenu.
- [12] Rolbiecki R., Rolbiecki S.: The effectiveness of microirrigation of summer squash 'Miranda' in sandy soil conditions, Folia Hort., 2003, **15/2**, 97-102.
- [13] Stangret J., Korzeniewska A., Drzazga B., Horbowicz M., Niemirowicz-Szczytt K.: Porównanie wybranych mieszańców dyni olbrzymiej (*Cucurbita maxima* Duch.) pod względem przydatności mięszu owoców do mrożenia. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol. 2002, **488**, 399-404.
- [14] Świetlikowska K. (pod red.), Kazimierzczak R.: Ocena jakościowa surowców pochodzenia roślinnego metodą organoleptyczną. Surowce spożywcze pochodzenia roślinnego. Wyd. SGGW. Warszawa 2006, s. 359-362.
- [15] Talburt W., Smith F.O.: Potato processing. Nostrand Reinhold Company, New York 1987.
- [16] Woźniak W.: Znaczenie warzyw w żywieniu człowieka. Warzywa mało znane i zapomniane., pod red. Gapińskiego M., PWRiL, Poznań 1993.

**CONTENT OF CHOSEN OF CHEMICAL COMPONENTS IN FRESH MACARONI SUMMER SQUASH AFTER HARVEST AND AFTER STORAGE AS WELL AS STABILIZED IN DEPENDENCE FROM IRRIGATION AND CULTIVAR**

**S u m m a r y**

The aim of the study was to determine of chosen chemical components in fresh macaroni summer squash after harvest and after storage as well as stabilized in dependence from irrigation and cultivar. Field experiments were carried out in the two successive vegetation seasons (2004 and 2005) at Kruszyn Krajeński near Bydgoszcz. Research material was eatable parts of fresh fruits, which were stored during six months in temperature 10°C and relative air humidity 85%, as well as marinade and frozen parts. Squash fruits after harvest from drip-irrigated plots were characterized by decreased content of dry matter, total sugars and reducing sugars as well as by increased content of vitamin C, carotenoids and  $\beta$ -carotin as compared to those harvested from non-irrigated plots. After storage, the content of dry matter was increased on average by 0,8%, and the reducing sugars content was slightly increased by 22,6%. The content of remaining components was significantly decreased. The vitamin C content decreased on average by 54% (lowest decrease in case of frozen material), the content of carotenoids and  $\beta$ -carotin decreased by 68%, the total sugar content decreased by 51% as compared to contents after harvest.

**Key words:** macaroni summer squash, dry matter, vitamin C, total sugars, reducing sugars, carotenoids, marinade, frozen macaroni summer squash 

ANNA NOWOTNA, KRZYSZTOF BUKSA, HALINA GAMBUŚ,  
MAGDLENA GNELA, RAFAŁ ZIOBRO, RENATA SABAT, JAN KRAWONTKA

## UŻYCIE MAKI CAŁOZIARNOWEJ Z RÓŻNYCH ODMIAN ŻYTA W PIEKARSTWIE

### Streszczenie

Celem pracy było porównanie ziarna różnych odmian żyta ozimego, w tym: populacyjnej odmiany Amilo, jednej z najstarszych zarejestrowanych polskich odmian Dańkowie Złote i nowszych odmian tego zboża, pod względem przydatności mąki całościarnowej do wypieku chleba. Ziarno badanych polskich odmian żyta charakteryzowało się niską, ale różną aktywnością enzymatyczną oraz zróżnicowanym: składem chemicznym, absorpcją wody i właściwościami wypiekowymi. Różna była też utrata wilgoci oraz twardnienia miękiszu uzyskanych chlebów podczas ich przechowywania. Mąka całościarna z odmiany populacyjnej Amilo charakteryzowała się największą zawartością pentozanów (12%) oraz wodochłonnością (61%), a otrzymany z niej chleb wykazywał dużą objętość, jego miękisz w najmniejszym stopniu tracił wilgotność (około 1%) i najmniej twardniał podczas przechowywania (2 kG). Odmiana populacyjna Kier charakteryzowała się ziarnem o najmniejszej zawartości białka (7,7%), mniejszej w porównaniu z Amilo zawartości pentozanów i mąką całościarnową wykazującą najmniejszą wodochłonność (56,4%). Otrzymany z takiej mąki chleb cechował się małą objętością, a jego miękisz szybko tracił wilgoć (około 2%) i twardniał podczas przechowywania (4,5 kG).

**Słowa kluczowe:** żyto, chleb, pentozany, wodochłonność, czerstwienie

### Wprowadzenie

Ze względu na skład chemiczny żyto jest cennym surowcem do produkcji chleba. Nazywane jest zbożem profilaktycznym, gdyż odznacza się cennymi prozdrowotnymi cechami żywieniowymi [1, 2, 3, 7, 8, 9, 10]. Wartość biologiczna białka zawartego w ziarnie żyta jest zdecydowanie większa niż pszenicy, ponieważ białko to zawiera o 30% więcej lizyny. Ponadto w przypadku żyta jest prawie 3-krotnie więcej białka rozpuszczalnego w wodzie w porównaniu z ziarnem pszenicy. Mąka żytnia razowa

---

*Dr hab. A. Nowotna prof. AR, mgr inż. K. Buksa, prof. dr hab. H. Gambuś, mgr inż. M. Gnela, dr inż. R. Ziobro, mgr. inż. R. Sabat, Katedra Technologii Węglowodanów, Wydz. Technologii Żywności, Akademia Rolnicza, 30-149 Kraków, ul. Balicka 122, dr inż. J. Krawontka, Katedra Statystyki Matematycznej, Wydz. Rolniczo-Ekonomiczny, Akademia Rolnicza, 31-120 Kraków, Al. Mickiewicza 21*

przewyższa o 25% mąkę pszenną zawartością błonnika pokarmowego ogółem, a o 30% zawartością frakcji rozpuszczalnej. Tłuszcz zawarty w ziarnie żyta zawiera więcej kwasów tłuszczowych nienasyconych, w porównaniu z ziarnem pszenicy. Podczas fermentacji kwasowej ciasta żytniego dostępne stają się większe ilości wapnia, żelaza i cynku niż w przypadku ciasta pszennego. Wartość kaloryczna (netto) ziarna żyta jest najniższa ze wszystkich zbóż, a o około 15% niższa niż ziarna pszenicy. Szczególnie ważne jest więc zastosowanie mąki całościarnowej do wypieku chleba. Polska jest jednym z głównych producentów tego zboża. Dotychczas zarejestrowano 30 odmian żyta ozimego i 2 jarego [12].

Jednym z głównych wad żyta jest duża skłonność do porastania, a więc również duża aktywność enzymatyczna uzyskanej z takiego ziarna mąki. Dążenia hodowców skupiały się na wyeliminowaniu tej wady, czego efektem było otrzymanie odmiany Amilo, której ziarno charakteryzuje się niską aktywnością enzymatyczną [2, 12]. Jednak nie jest sprawdzona przydatność ziarna takiej odmiany do wypieku chleba.

Celem pracy było porównanie ziarna różnych odmian żyta ozimego, w tym populacyjnej odmiany Amilo, jednej z najstarszych zarejestrowanych polskich odmian Dańkowskie Złote oraz odmiany mieszańcowej, jak również dotychczas jedynej syntetycznej Caroass, pod względem na przydatność mąki całościarnowej do wypieku chleba.

### **Material i metody badań**

Ziarno 6 odmian żyta ozimego z roku uprawy 2003/2004 (4 populacyjnych: Amilo, Dańkowskie Złote, Kier i Walet, 1 mieszańcowej Nawid i 1 syntetycznej Caroass) zmielono w młynku laboratoryjnym (RG-109 firmy Labor Muszeripari Muwek, z dwiema parami walców), działającym podobnie jak Quadrumat Junior firmy Brabender.

Mąkę całościarnową użyto do oznaczenia aktywności enzymatycznej za pomocą pomiaru liczby opadania [11] w aparacie Falling Number 1800 firmy Perten oraz składu chemicznego. Zawartość białka oznaczano metodą Kjeldahla w automatycznym zestawie do destylacji Kiejtec firmy Büchi, tłuszcz surowy według metody ICC-Standard No. 136 [5], skrobię metodą polarymetryczną z chlorkiem wapnia (ICC-Standard No 122/1) [5], rozpuszczalne w wodzie i całkowite pentozany według Hashimoto i wsp. [4]. Oznaczenie wodochłonności wykonywano w farinografie firmy Brabender [6], przy konsystencji ciasta 500 B.U. Ze względów metodycznych nie jest możliwe oznaczenie wodochłonności przy konsystencji ciasta 200 B.U., dlatego oznaczono ją przy 300 B.U., a następnie wodochłonność przeliczono na konsystencję ciasta 200 B.U.

W dalszej kolejności z mąki całościarnowej wypieczono chleby, stosując dodatek wody według wodochłonności oznaczonej farinograficznie przy konsystencji ciasta 200 B.U., 3% suchych drożdży piekarskich, 8% spożywczego kwasu piekarskiego

z firmy Bionat i 3% soli kuchennej. Mieszenie ciasta przeprowadzono w miasarce Diosna SP 12 przez 3 min przy obrotach wolnych i 9 min przy szybkich. Fermentację ciasta prowadzono w temp 40°C w komorze fermentacyjnej przez 1,5 h, następnie sporządzano kęsy z ciasta ze 100 g mąki i poddawano je jednogodzinnej fermentacji w foremkach (5,5 x 7 x 8 cm). Wypiek prowadzono przez ½ h w temp. 230°C. W dniu wypieku (dzień zerowy) oznaczano objętość chlebów (w materiale sypkim), wilgotność mięksizu (przez suszenie 1h w 130°C) oraz twardość mięksizu w analizatorze tekstury TAXT2. W celu prześledzenia procesu starzenia się chleba przechowywano go w stałych warunkach w komorze przechowywania o stałej temp. ok. 24°C i wilgotności względnej 64%. Następnie w 4. dniu od wypieku mierzono ponownie wilgotność mięksizu oraz jego twardość.

Metodą jednoczynnikowej analizy wariancji obliczono NIR (najmniejsze istotne różnice) przy poziomie istotności  $p = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

Mąka całoziarnowa z różnych odmian żyta różniła się pod względem wartości liczby opadania, składu chemicznego (tab. 1), absorpcji wody (tab. 2 i rys. 1), objętości chleba (rys. 2) zmian wilgotności i twardości mięksizu (tab. 3).

Tabela 1

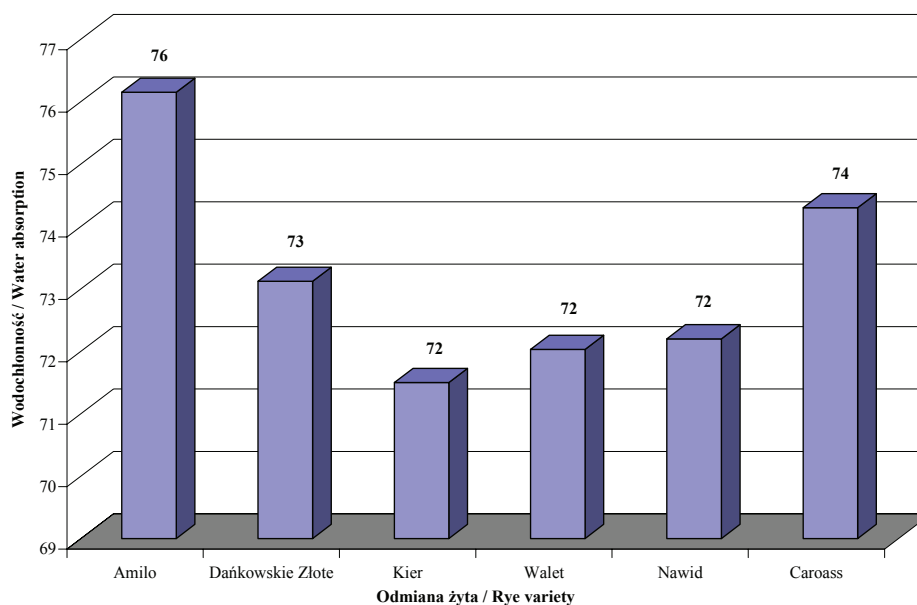
Liczba opadania i skład chemiczny polskich odmian żyta [% s.m.].  
Falling number and chemical composition of polish rye varieties [% d.m.].

Odmiana żyta Variety of rye	Liczba opadania Falling number [s]	Zawartość tłuszczu Content of fat [%]	Zawartość białka Content of protein [%]	Zawartość skrobi Content of starch [%]	Zawartość pentozańców Content of pentosans [%]		
					Całkowitych	Rozpuszczalnych	Nierozpuszczalnych
					Total	Soluble	Insoluble
Amilo	330	2,4	9	61,8	12	3,1	8,9
Dańkowskie Złote	210	2,3	9,4	65,1	10	3	7
Kier	219	2,5	7,7	64,6	10,1	2,6	7,5
Walet	215	2,6	8,7	65,3	8,8	3	5,8
Nawid	315	1,8	13,2	59,8	9,8	2,5	7,3
Caroass	319	2,6	10,3	62,4	9,1	2,6	6,5
NIR/LSD*	nd	0,12	0,33	0,33	0,33	0,34	0,15

\* - Najmniejsza Istotna Różnica / Least Significant Difference

nd - Nie oznaczano / Non determined.

Ze względu na bardzo ważną rolę polisacharydów w tworzeniu struktury miększu chleba ważną jest nie tylko odpowiednia ich ilość, ale również właściwości. Szczególnie istotne jest, aby skrobia nie była znacznie rozłożona przez enzymy amylolityczne, czego dowodem jest duża wartość liczby opadania [8]. Wartości liczby opadania mąki całościarnowej badanych odmian, chociaż zróżnicowane, świadczą o jej niskiej aktywności enzymatycznej. Najniższą aktywnością enzymatyczną charakteryzowało się ziarno żyta odmiany Amilo (tab. 1).



Rys. 1. Wodochłonność mąki całościarnowej z polskich odmian żyta, skorygowana do poziomu wilgotności 14%, przeliczona na 200 jednostek farinograficznych [B.U.].

Fig. 1. Water absorption [%] of wholemeal polish rye varieties, measured by farinograph at 14% of water moisture calculated for 200 [B.U.].

Mąka z ziarna odmiany populacyjnej Amilo charakteryzowała się największą, spośród badanych odmian, zawartością pentozanów całkowitych i nierozpuszczalnych (tab. 1), co było przyczyną największej jej wodochłonności (tab. 2). Chleb uzyskany z całościarnowej mąki tej odmiany cechował się dużą objętością (rys. 2), a po 4 dniach przechowywania zachowywał wilgotny miększu, niewiele twardszy niż w dniu wypieku (tab. 3).

Mąka z żyta odmiany mieszańcowej Nawid charakteryzowała się największą zawartością białka (tab. 1) i mniejszą wodochłonnością od odmiany Amilo (tab. 2). Uzyskany z niej chleb cechował się dużą objętością (rys. 2) i korzystnymi cechami miększu po 4 dniach przechowywania (tab. 4).

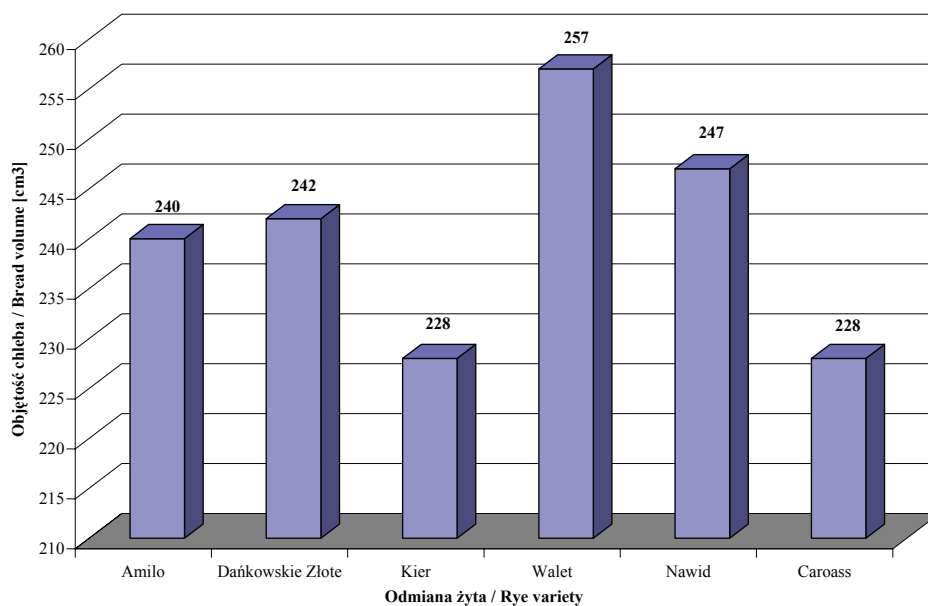
Tabela 2

Wodochłonność mąki całościowej z polskich odmian żyta, skorygowana do poziomu wilgotności 14%, oznaczona przy użyciu farinografu [%].

Water absorption of wholemeal polish rye varieties, measured by farinograph at 14% of water moisture [%].

Odmiana żyta Variety of rye	Wodochłonność Water absorption	
	500 BU	300 BU
Amilo	62,1	71,5
Dańkowskie Złote	59,9	68,7
Kier	56,4	66,5
Walec	58,0	67,4
Nawid	58,3	67,6
Caroass	59,4	69,3
NIR/LSD <sub>0,05</sub> *	0,6	0,5

\* - Najmniejsza Istotna Różnica / Least Significant difference



Rys. 2. Objętość chlebów uzyskanych ze 100 g mąki całościowej z polskich odmian żyta.

Fig. 2. Volume of breads obtained using 100 g wholemeal of polish rye varieties.

Najmniejszą zawartością białka i wodochłonnością charakteryzowała się mąka z ziarna odmiany populacyjnej Kier (tab. 1). Z mąki tej odmiany uzyskano chleb o małej objętości (rys. 2), który podczas 4 dni przechowywania twardniał w największym stopniu (tab. 3).



Tabela 3

Zmiany wilgotności i twardości miększu po 4 dniach przechowywania, otrzymanych z mąki całościarnowej polskich odmian żyta.

Changes of moisture and hardness of crumb after 4 days of bread storage, obtained from wholemeal of polish rye varieties.

Odmiana żyta Variety of rye	Wilgotność miększu chleba Moisture of bread crumb [%]		Różnica wilgotności miększu w dniu zerowym i po 4 dniach Change in crumb moisture after 4 days of storage [%]	Twardość miększu chleba Hardness of bread crumb [kG]		Różnica twardości miększu w dniu zerowym i po 4 dniach Change in crumb hardness after 4 days of storage [kG]
	0**	4***		0	4	
Amilo	45,51	44,53	0,98	1,52	3,52	2,00
Dańkowskie Złote	43,39	41,50	1,89	1,68	5,58	3,90
Kier	44,49	42,54	1,95	1,47	6,03	4,56
Walec	43,68	41,32	2,36	2,00	5,60	3,61
Nawid	44,87	43,36	1,51	1,15	3,62	2,47
Caroass	45,65	44,46	1,19	1,90	4,91	3,01
NIR/LSD <sub>0,05</sub> *	0,60	0,81	0,92	0,65	0,30	0,72

\* - Najmniejsza Istotna Różnica / Least Significant difference,

\*\* - dzień wypieku / day of baking,

\*\*\* - 4. dzień po wypieku / 4<sup>th</sup> day after baking.

Na uwagę zasługuje ponadto ziarno odmiany Walec, o dużej zawartości skrobi (tab. 1), z którego otrzymano chleb o największej objętości (rys. 2). Konsekwencją małej zawartości pentozanów oraz białka była niewielka absorpcja wody przez mąkę całościarnową z tej odmiany. W efekcie miększu chleba z tej mąki wysychał i twardniał w dużym stopniu po 4 dniach przechowywania (tab. 3).

W celu uzyskania dokładniejszych informacji na temat wpływu właściwości skrobi i pentozanów oraz ich interakcji na właściwości wypiekowe będą prowadzone dalsze badania.

## Wnioski

1. Mąka całościarnowa polskich odmian żyta charakteryzowała się niską, ale różną aktywnością enzymatyczną oraz zróżnicowanymi następującymi właściwościami: składem chemicznym, absorpcją wody, właściwościami wypiekowymi i szybkością straty wilgoci oraz stopniem twardnienia miększu chleba.

2. Mąka całościarna z ziarna odmiany populacyjnej Amilo wyróżniała się największą zawartością pentozańców oraz wodochłonnością, a otrzymany z niej chleb uzyskał dużą objętość i jego miękisz w najmniejszym stopniu tracił wilgotność i zwiększał twardość podczas przechowywania.
3. Ziarno odmiany populacyjnej Kier, charakteryzujące się najmniejszą zawartością białka i średnią zawartością pentozańców, wykazało najmniejszą wodochłonność mąki całościarnej, a uzyskany z tej mąki chleb odznaczał się małą objętością oraz dużą stratą wilgoci i dużym twardnieniem miękiszu podczas przechowywania.

*Praca była prezentowana w formie posteru na 5th International Congress of Food Technology, Thessaloniki 2007.*

### Literatura

- [1] Bushuk W.: Rye: Production, Chemistry and Technology. American Association of Cereal Chemists, Incorporated St. Paul, Minnesota 1976.
- [2] Gąsiorowski H.: Żyto. Chemia i technologia. PWRiL, Poznań 1994.
- [3] Hansen H. B., Rasmussen C. V, Bach Knudsen K. E., Hansen Å.: Effects of genotype and harvest year on content and composition of dietary fibre in rye (*Secale cereale* L) grain. J. Sci. Food Agric., 2002, **83** (1), 76-85.
- [4] Hashimoto S., Shorgen M.B., Pomeranz Y.: Cereal pentosans: their estimation and significance. I. Pentosans in wheat and milled wheat products. Cereal Chem., 1987, **65**, 30-34.
- [5] ICC-Standard. Standard methods of the International Association for Cereal Science and Technology (ICC). Printed by ICC-Vienna 1995.
- [6] ISO 5530-1:1997. Mąka pszenna. Fizyczne właściwości ciasta.
- [7] Juntunen KS, Mazur WM, Liukkonen KH, Uehara M, Poutanen KS, Adlercreutz HC, Mykkänen HM.: Consumption of wholemeal rye bread increases serum concentrations and urinary excretion of enterolactone compared with consumption of white wheat bread in healthy Finnish men and women. Br. J. Nutr., 2000, **84** (6), 839-46.
- [8] Kamel B.S., Stauffer C.E.: Advances in Baking technology. Blackie Academic and Professional. London 1993.
- [9] Katina K., Arendt E., Liukkonen K.-H., Autio K., Flandera L., Poutanen K.: Potential of sourdough for healthier cereal products. Trends Food Sci. Technol., 2005, **16** (1-3), 104-112.
- [10] Król B. Grzelak K. 2006. Qualitative and quantitative composition of fructooligosaccharides in bread. Eur. Food Res. Technol., 2006, **223** (6), 755-758.
- [11] PN - ISO 3093:1996. Oznaczanie liczby opadania.
- [12] Zych J.: Wartość technologiczna odmian pszenicy i żyta. Przegl. Zboż-Młyn., 2005, **7**, 4-10.

### THE USE OF RYE WHOLEMEAL FROM DIFFERENT CULTIVARS IN BAKING

#### Summary

The aim of the study was to check the breadmaking quality of different varieties of winter rye, especially population variety Amilo, which is known for its low enzymatic activity and was not thoroughly examined in comparison to the oldest registered Polish variety Dańkowskie Żłote, and to several other new

varieties. The varieties displayed low but varying enzymatic activity and diversified chemical composition, water absorption, baking properties. Also bread loaves obtained from wholemeal flour differed in quality, moisture loss and crumb hardening. Wholemeal from population variety Amilo contained the highest level of pentosans (12%) and displayed highest water absorption (61%), the obtained bread had good volume and crumb with the lowest tendency to drying (1%) and hardening (2 kG). Population variety Kier had lowest amounts of protein (7.7%), level of pentosans lower in comparison to Amilo and lowest water absorption of wholemeal (56.4%). In this case the loaves were low in volume, quickly lost moisture (2%) and staled (4.5kG).

**Key words:** rye, bread, pentosans, water absorption, staling ☒

ELŻBIETA WOJTOWICZ, RENATA ZAWIRSKA-WOJTASIAK,  
KRZYSZTOF PRZYGOŃSKI

## WPLYW PROCESU STERYLIZACJI PARĄ WODNĄ NA ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW LOTNYCH ZAPACHOWYCH W TYMIANKU (*THYMUS VULGARIS L.*) OCENIANY METODĄ GC/MS

### Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu procesu sterylizacji parą wodną na zawartość lotnych związków zapachowych w tymianku (*Thymus vulgaris L.*). Sterylizację wykonywano zgodnie z technologią stosowaną w Oddziale Koncentratów IBPRS.

W próbach produkcyjnych tymianku, przed i po sterylizacji, oznaczono zawartość związków zapachowych. Analizę ilościową i jakościową składu olejków eterycznych z tymianku, wyizolowanych w aparacie Derynga, przeprowadzono metodą GC/MS.

Zidentyfikowano i oznaczono 17 związków lotnych tymianku: sabinen,  $\beta$ -pinen, myrcen,  $\alpha$ -terpinen, p-cymen, limonen, cyneol,  $\gamma$ -terpinen, wodzian cis-sabinenu, linalol, kamforę, borneol, 1-terpinen-4-ol, karwon, tymol, karwakrol, kariofyllen. Zawartość głównych związków lotnych w partiach surowego tymianku kształtowała się na poziomie: tymol – 4,27-10,85 mg/g, sabinen – 0,49-0,55 mg/g, p-cymen – 0,49-1,93 mg/g,  $\gamma$ -terpinen – 0,40-2,12 mg/g, linalol – 0,17-0,42 mg/g, karwakrol – 0,27-0,60 mg/g, kariofyllen – 0,32-0,69 mg/g. Natomiast zawartość tych związków w tymianku sterylizowanym mieściła się w granicach: tymol – 3,53-8,39 mg/g, sabinen – 0,52-0,53 mg/g, p-cymen – 0,08-0,20 mg/g,  $\gamma$ -terpinen – 0,06-0,15 mg/g, linalol – 0,08-0,25 mg/g, karwakrol – 0,20-0,48 mg/g, kariofyllen – 0,17-0,28 mg/g.

Stwierdzono, że proces sterylizacji tymianku spowodował straty wszystkich oznaczonych związków lotnych. Suma strat wynosiła około 44%, jednak poszczególne związki ulegały w różnym stopniu. Warto podkreślić, że stosunkowo niewielkie były straty głównego czynnego składnika aromatu – tymolu – średnio 23%.

**Słowa kluczowe:** tymianek (*Thymus vulgaris L.*), lotne związki zapachowe, sterylizacja, GC/MS

### Wprowadzenie

Przyprawy mogą stanowić źródło zakażeń wtórnych żywności zanieczyszczeniami mikrobiologicznymi, co jest konsekwencją warunków uprawy, suszenia, zbioru,

---

Mgr inż. E. Wojtowicz, dr inż. K. Przygoński Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie Oddział Koncentratów w Poznaniu, ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań, dr hab. R. Zawirska-Wojtasiak, Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

transportu i przechowywania, a liczba mikroorganizmów może dochodzić nawet do kilkuset milionów w 1 g [2, 7].

Stosuje się wiele metod wyjaławiania przypraw. Prowadzono badania nad sterylizacją przypraw w skali laboratoryjnej z zastosowaniem ozonu, dwutlenku węgla, mieszaniny etanolu i metanolu, wysokiego ciśnienia hydrostatycznego, jak również promieniowania ultrafioletowego, podczerwonego, mikrofalowego. Stosowane przez lata na skalę przemysłową metody sterylizacji przypraw tlenkiem etylenu i bromkiem metylu zostały wycofane ze względu na szkodliwe dla zdrowia i środowiska oddziaływanie tych substancji. Stosowane w skali przemysłowej metody wyjaławiania to sterylizacja parą wodną i radiacja. Zastosowanie promieniowania budzi obawy wśród konsumentów, dlatego obecnie często stosowaną metodą jest sterylizacja parą wodną.

Kryteria wyboru metody sterylizacji przypraw obejmują: brak zastrzeżeń natury zdrowotnej w stosunku do zastosowanej metody, opłacalność ekonomiczną procesu, akceptację konsumenta, a przede wszystkim jakość sensoryczną przypraw poddanych obróbce (zachowanie olejków eterycznych wrażliwych na działanie wysokiej temperatury).

Dekontaminacja metodą obróbki cieplnej i połączonej obróbki cieplno-ciśnieniowej powodowała zmiany w składzie substancji lotnych pieprzu czarnego, w tym zmniejszenie zawartości większości związków monoterpenu oraz wzrost zawartości  $\alpha$ - i  $\gamma$ -terpinenu i 1-terpinen-4-olu, a działanie wysokiego ciśnienia powodowało nasilenie tych zmian [13]. W badaniach kolendry i kminku najbardziej istotne pod względem ilościowym składniki, tj. linalol w kolendrze, a karwon w kminku, nie ulegały znaczącym zmianom [14]. W przypadku sterylizacji metodą radiacyjną badania wykazały nieznaczny wpływ tej metody na zmiany chemiczne przypraw [4, 6].

W Oddziale Koncentratów Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego opracowano i wdrożono oryginalną technologię ciągłej sterylizacji parą wodną przypraw i innych surowców pochodzenia roślinnego [16]. Metoda ta skutecznie niszczy mikroflorę, jednak brakuje informacji dotyczących jej wpływu na zawartość aromatów w przyprawach. Zagadnienie to jest istotne z punktu widzenia tak producentów, jak konsumentów żywności.

Celem pracy było określenie wpływu procesu sterylizacji parą wodną na zawartość lotnych związków zapachowych w tymianku (*Thymus vulgaris L.*).

### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiły próby tymianku przed sterylizacją i po sterylizacji z trzech różnych partii produkcyjnych (P1, P2, P3).

Izolację olejków prowadzono metodą destylacji z parą wodną w aparacie Derynga.

Analizę ilościową i jakościową składu olejków lotnych wykonano metodą chromatografii gazowej. Stosowano chromatograf gazowy Hewlett-Packard 6890 z detektorem FID. Rozdział związków przebiegał w kolumnie kapilarnej HP-5 o wymiarach 30 m, 320  $\mu\text{m}$ , 0,25  $\mu\text{m}$ . Warunki rozdziału: gaz nośny hel, przepływ 1 ml/min, programowana temperatura kolumny: 5 min w 35°C, wzrost 30°C/min do 60°C, następnie wzrost 6°C/min do 200°C i 30°C/min do 280°C. Nastrzyk próbki w systemie split 100, objętość nastrzyku 1  $\mu\text{l}$ . Stężenie poszczególnych komponentów w olejku wyznaczano w stosunku do wzorca wewnętrznego (stosowano tetradekan) i przeliczano na mg/g badanej przyprawy.

Identyfikacji lotnych związków zapachowych dokonywano poprzez porównanie indeksów retencji rozdzielanych związków z indeksami związków standardowych oraz metodą spektrometrii masowej. W tym celu stosowano chromatograf gazowy Hewlett-Packard 5890 II sprzężony z kwadrupolowym spektrometrem masowym HP 5971 wyposażonym w kolumnę MDN-5. Uzyskane widma masowe porównywano z danymi z biblioteki NIST (68000 związków).

Przeprowadzono analizę olfaktometryczną przy użyciu chromatografu gazowego Hewlett-Packard 5890 zaopatrzonego w dzielnik strumienia i port do wężowania z zastosowaniem kolumny DB-5 o wymiarach 30 m; 0,53 mm; 0,25  $\mu\text{m}$ . Warunki rozdziału: gaz nośny hel, przepływ 1ml/min, programowana temperatura kolumny: 1min w 40°C, wzrost 8°C/min do 200°C, następnie wzrost 20°C/min do 280°C i 5 min w 280°C. Objętość nastrzyku 1  $\mu\text{l}$ . Rozdzielone frakcje były oceniane węchem w kolejnych rozcieńczeniach badanego destylatu tymianku aż do zaniku ostatniego wyczuwalnego zapachu. W ten sposób uzyskano wskaźniki rozcieńczeń "FD" (dilution factor) poszczególnych frakcji. Zapachy odnoszono do indeksów retencji Kovatsa, a wyniki przedstawiono w formie aromagramów [3, 15].

## Wyniki i dyskusja

W olejkach eterycznych z prób tymianku zidentyfikowano 17 związków aromatycznych (tab. 1), znanych z piśmiennictwa jako lotne związki zapachowe tymianku [1, 5, 8, 9, 10, 11, 12].

Przykładowy chromatogram lotnych związków tymianku przedstawiono na rys. 1. Pod względem ilościowym dominowały w tymianku: tymol 60%,  $\gamma$ -terpinen (10%) i p-cymen (10%) (rys. 2).

Analiza olfaktometryczna (tab. 2, rys. 3) wykazała, że tymol jest związkiem decydującym o zapachu tymianku. Z tymianku poddanego sterylizacji uzyskano niższe wartości FD wszystkich wyczuwalnych związków zapachowych z wyjątkiem kariofyllenu, jednak najwyższy wskaźnik rozcieńczenia uzyskiwał zawsze tymol.

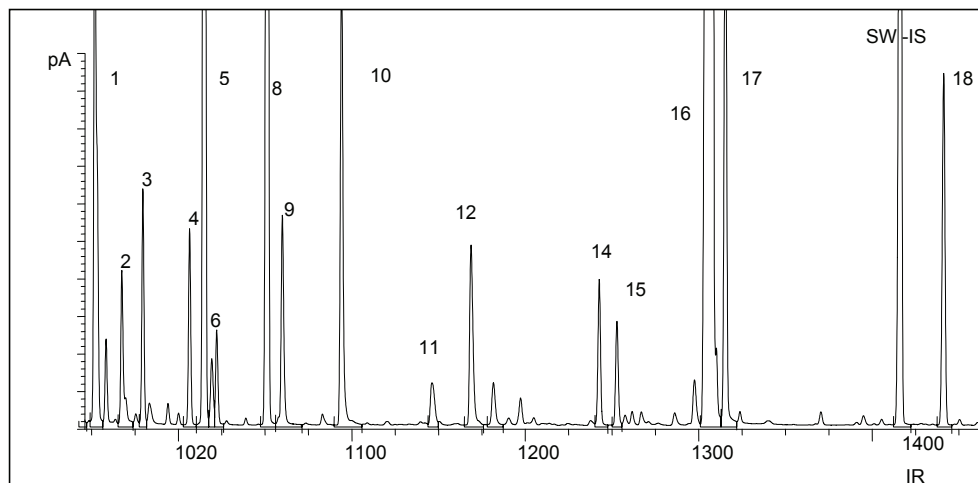
Tabela 1

Identyfikacja związków lotnych w próbach tymianku.

Identification of volatile compounds in the samples of thyme.

Lp.	Związki lotne Volatile compounds	Kolumna HP-5/ GC-FID HP-5/ GC-FID collumn		Kolumna MDN-5/ GC-MS HP-5/ GC-FID collumn	
		Indeks retencji Kovatsa Kovats' retention index (IR)	tak / nie* yes / no	Indeks retencji Kovats'a Kovats' retention index (IR)	tak / nie* yes / no
1.	sabinen / sabinene	970	+	988	+
2.	$\beta$ -pinen / $\beta$ -pinene	981	+	992	+
3.	myrcen / myrcene	1008	+	1001	+
4.	$\alpha$ -terpinen $\alpha$ -terpinene	1023	+	1027	+
5.	p-cymen / p-cymene	1033	+	1036	+
6.	limonen / limonene	1038	+	1042	+
7.	cyneol / cineole	1041	+	1050	+
8.	$\gamma$ -terpinen $\gamma$ -terpinene	1071	+	1074	+
9.	wodzian cis- sabinenu sabinene- cis-hydrate	1080	+	1116	+
10.	linalol / linalool	1113	+	1125	+
11.	kamfora / camphor	1156	+	1168	+
12.	borneol / borneol	1175	+	1185	+
13.	1-terpinen-4-ol 1-terpinene-4-ol	1185	+	1193	+
14.	karwon / carvone	1255	+	1268	+
15.	tymol / thymol	1304	+	1308	+
16.	karwakrol / carva- crol	1314	+	1316	+
17.	kariofyllen caryo- phyllene	1430	+	1438	+
18.	$\alpha$ - felandren		-	1014	+
19.	3 - karen		-	1018	+
20.	2 - karen		-	1102	+

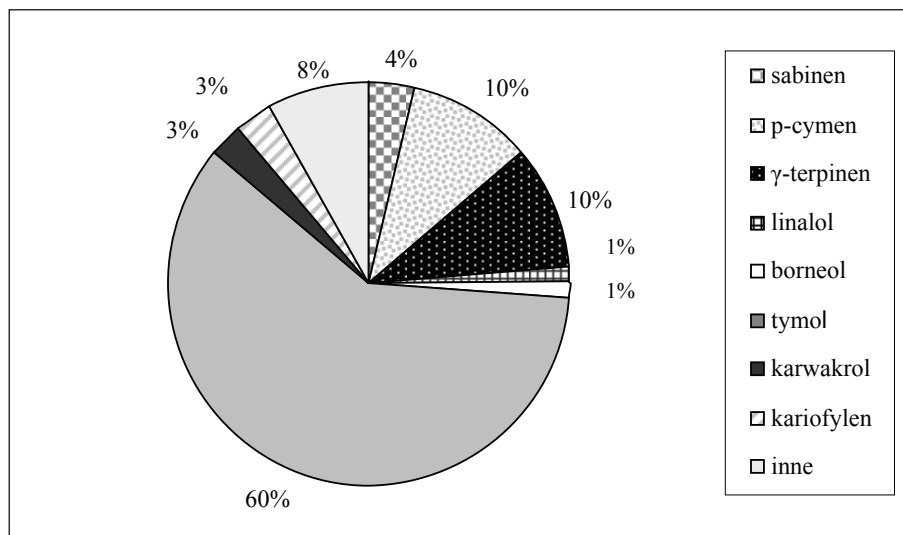
+ zidentyfikowano / identified, - nie zidentyfikowano / not identified



1. sabinen	6. limonen	11. kamfora	16. tymol
2. $\beta$ -pinen	7. cyneol	12. borneol	17. karwakrol
3. myrcen	8. $\gamma$ -terpinen	13. 1-terpinen-4-ol	18. kariofyllen
4. $\alpha$ -terpinen	9. wodzian cis-sabinenu	14. nie zidentyfikowany	
5. p-cymen	10. linalol	15. karwon	

Rys. 1. Rozdział związków lotnych w próbce tymianku przed sterylizacją ( SW – standard wewnętrzny, IR- indeks retencji Kovatsa).

Fig. 1. Separation of volatile compounds in the sample of thyme before sterilization process (IS-internal standard, IR- Kovats' retention index).



Rys. 2. Zawartość lotnych związków zapachowych w tymianku [%].

Fig. 2. The content of volatile aroma compounds in thyme.

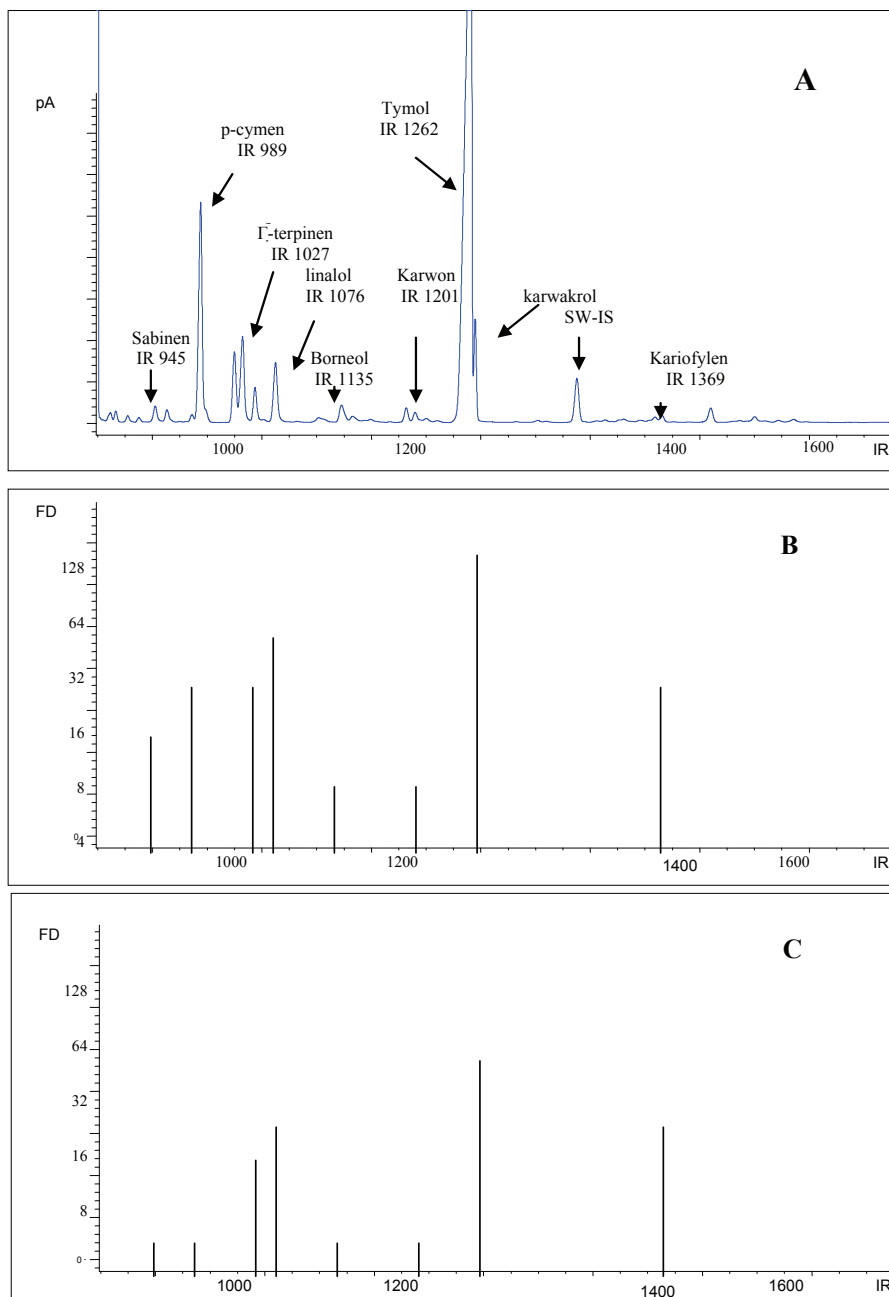


Tabela 2

Olfaktometryczne wartości wskaźnika rozcieńczenia (FD) związków zapachowych destylatu tymianku.  
Olfactometric dilution factors (FD) for aroma compounds in thyme distillate.

Lp.	Indeks retencji Kovatsa (IR) Kovats' retention index	Związki lotne Volatile compounds	Zapach Aroma	FD przed sterylizacją before sterilization	FD po sterylizacji after sterilization
1.	945	sabinen / sabinene	<i>sosnowy / pine</i>	8	4
2.	989	p-cymen / p-cymene	świeży cytrusowy fresh citrus	16	4
3.	1027	$\gamma$ -terpinen $\gamma$ -terpinene	słodki-ziółowy sweet-herbal	16	8
4.	1076	linalol/ linalool	kwiatowy flower	32	16
5.	1093	nie zidentyfikowany not identified	leśny forest	4	2
6.	1135	borneol / borneol	kamforowy / camphor	4	2
7.	1201	karwon / carvone	kminkowy / caraway	4	2
8.	1262	tymol / thymol	tymiankowy / thyme	128	32
9.	1369	kariofyllen caryophyllene	ziółowy herbal	16	16

W tab. 3. i 4. przedstawiono zawartość lotnych związków zapachowych w tymianku przed i po sterylizacji. Prowadzony proces sterylizacji spowodował spadek wszystkich oznaczanych związków lotnych, najmniejsze w przypadku sabinenu 4%, tymolu 22-27%, karwakrolu 19-22%. Większe straty obserwowano w pozostałych oznaczanych komponentach lotnych. Wynosiły one odpowiednio:  $\beta$ -pinen – 7-29%, myrcen – 59-92%,  $\alpha$ -terpinen – 77-92%, p-cymen – 83-92%, limonen – 21-75%, cyneol – 66-86%,  $\gamma$ -terpinen – 84-94%, wodzian cis-sabinenu – 70-77%, linalol – 40-69%, kamfora – 15-57%, borneol – 39-59%, 1-terpinen-4-olu – 22-42%, karwon – 71-72%, kariofyllen – 46-59%. Zawartość głównych związków lotnych w próbach produkcyjnych przedstawiono na rys. 4. Suma strat związków lotnych stanowiła około 44%, warto jednak podkreślić, że stosunkowo niewielkie były straty głównego składnika aromatu – tymolu – średnio 23%.



Rys. 3. Chromatogram rozdziálu destylatu tymianku (A) oraz aromagramy: (B) tymianek przed sterylizacją, (C) tymianek po sterylizacji (SW- standard wewnętrzny, IR-indeks retencji Kovatsa).

Fig. 3. Gas chromatogram of thyme distillate (A) and aromagrams: (B) thyme before sterilization process, (C) thyme after sterilization process (IS-internal standard, IR-Kovats' retention index).

Tabela 3

Zawartość związków lotnych w tymianku przed sterylizacją.  
Volatile compounds content in thyme before sterilization process.

Lp.	Związki lotne Volatile compounds	Indeks retencji Kovatsa (IR) Kovats' retention index	Zawartość [mg/g] / Content[mg/g]*		
			Nr partii produkcyjnej / Serial number		
			P1	P2	P3
1.	sabinen / sabinene	970	0,54	0,55	0,50
2.	$\beta$ -pinen/ $\beta$ -pinene	981	0,17	0,14	0,03
3.	myrcen / myrcene	1008	0,24	0,16	0,05
4.	$\alpha$ -terpinen / $\alpha$ -terpinene	1023	0,28	0,13	0,05
5.	p-cymen / p-cymene	1033	1,93	1,57	0,49
6.	limonen / limonene	1038	0,09	0,06	0,04
7.	cyneol / cineole	1041	0,08	0,07	0,03
8.	$\gamma$ -terpinen / $\gamma$ -terpinene	1071	2,12	1,53	0,40
9.	wodzian cis- sabinenu sabinene-cis-hydrate	1080	0,20	0,19	0,07
10.	linalol / linalool	1113	0,42	0,39	0,17
11.	kamfora / camphor	1156	0,04	0,07	0,03
12.	borneol / borneol	1175	0,12	0,20	0,05
13.	1-terpinen-4-ol/ 1-terpinene-4-ol	1185	0,07	0,06	0,04
14.	nie zidentyfikowany not identified	1230	0,12	0,12	0,04
15.	karwon / carvone	1255	0,08	0,09	0,04
16.	tymol / thymol	1304	10,85	8,55	4,27
17.	karwakrol /carvacrol	1314	0,60	0,49	0,27
18.	kariofyllen /caryophyllene	1430	0,40	0,32	0,69
Suma			18,31	14,69	7,26

\* podane wartości są średnimi z trzech powtórzeń / mean values from three repetitions.

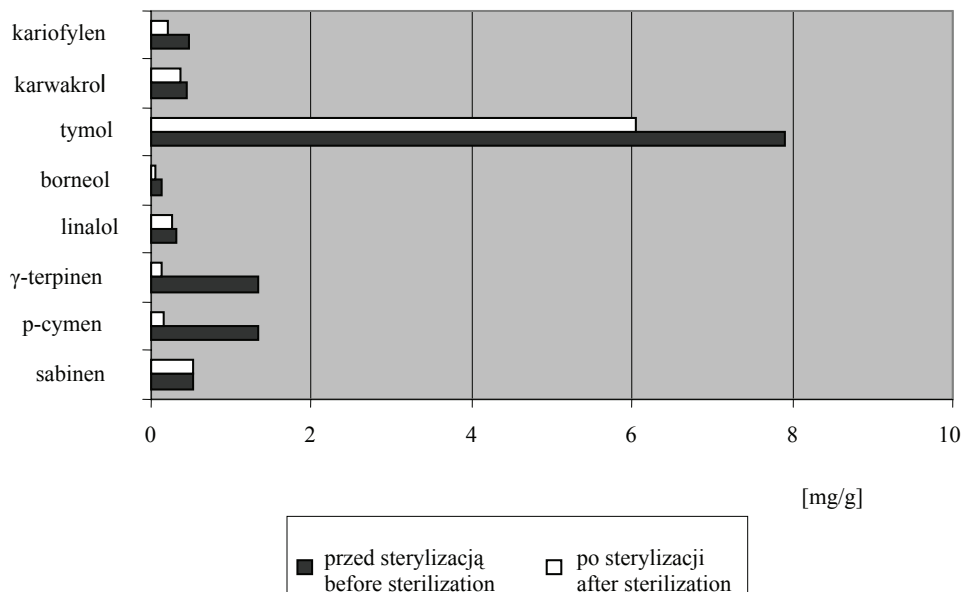
Zawartość związków lotnych w tymianku po sterylizacji.  
Volatile compounds content in thyme after sterilization process.

Lp.	Związki lotne Volatile compounds	Indeks retencji Kovats'a (IR) Kovats' retention index	Zawartość [mg/g] / Content[mg/g]*		
			Nr partii produkcyjnej / Serial number		
			P1	P2	P3
1.	sabinen / sabinene	970	0,52	0,53	0,52
2.	$\beta$ -pinen / $\beta$ -pinene	981	0,15	0,01	0,03
3.	myrcen / myrcene	1008	0,02	0,03	0,02
4.	$\alpha$ -terpinen / $\alpha$ -terpinene	1023	0,02	0,02	0,01
5.	p-cymen / p-cymene	1033	0,15	0,20	0,08
6.	limonen / limonene	1038	0,02	0,02	0,03
7.	cyneol / cineole	1041	0,01	0,02	0,01
8.	$\gamma$ -terpinen / $\gamma$ -terpinene	1071	0,14	0,15	0,06
9.	wodzian cis- sabinenu sabinene-cis-hydrate	1080	0,05	0,04	0,02
10.	linalol / linalool	1113	0,25	0,12	0,08
11.	Kamfora/ camphor	1156	0,04	0,03	0,02
12.	Borneol/ borneol	1175	0,05	0,09	0,03
13.	1-terpinen-4-ol/ 1-terpinene- 4-ol	1185	0,04	0,03	0,03
14.	nie zidentyfikowany/ not identified	1230	0,03	0,03	0,01
15.	karwon /carvone	1255	0,02	0,03	0,04
16.	tymol / thymol	1304	8,39	6,25	3,53
17.	karwakrol / carvacrol	1314	0,48	0,39	0,20
18.	kariofyllen / caryophyllene	1430	0,21	0,17	0,28
Suma			10,08	7,63	5,01

\*podane wartości są średnimi z trzech powtórzeń / mean values from three repetitions.

## Wnioski

1. Stosując analizę chromatograficzną (GC) oraz spektrometrię masową (MS) zidentyfikowano i oznaczono 17 związków zapachowych w tymianku.
2. Zawartość sumy lotnych związków zapachowych oznaczona w próbach produkcyjnych tymianku przed sterylizacją wynosiła od 7,3 do 18,3 mg/g.
3. Dominującym ilościowo związkiem w tymianku był tymol, którego zawartość stanowiła 60% sumy związków zapachowych.
4. Nie wszystkie związki lotne podlegały stratom w trakcie sterylizacji tymianku w jednakowym stopniu. Stosunkowo niewielkie były straty głównego składnika aromatu – tymolu - średnio 23%.



Rys. 4. Średnia zawartość głównych związków lotnych w tymianku przed i po sterylizacji.

Fig. 4. The average concentration of main volatile compounds in thyme before and after sterilization process.

Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.

### Literatura

- [1] Barazandeh M.M.: Essential oil composition of *Thymus fallax fisch.* from Iran, J. Essent. Oil Res., 2004, **16**, 101-102.
- [2] Benerjee M., Sarkar K.: Microbiological quality of some retail spices in India, Food Research International, 2003, **36**, 469-474.
- [3] Jirovetz L., Buchbauer G., Shafi P., Rosamna M., Geissler M.: Analysis of the composition and aroma of the essential leaf oil of *zyzygium travancorium* from south India by GC- FID, GC-MS, and olfactometry seasonal changes of composition, Chromatographia, 2001, **53**, 372-374.
- [4] Kamiński E., Wąsowicz E., Zawirska-Wojtasiak R., Czaczyk K., Trojanowska K.: Effect of irradiation dose on sensory characteristics and microbiological contamination of chosen seasonings. 1991
- [5] Lee S.J., Umano K., Shimamoto T., Lee K.G.: Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum L.*) and thyme leaves (*Thymus vulgaris L.*) and their antioxidant properties. Food Chemistry, 2005, **91**, 131-137.
- [6] Marcotte M., Jategaonkar L.: Effect of irradiation on spices, herbs and seasonings. A Review of Selected, 1993, 1-24.
- [7] McKee L.H.: Microbial contamination of spices and herbs: a review. Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie, 1995, **28**, 1-11.

- [8] Miguel M.G., Duarte F., Venancio F., Taveres R: Variation in the main components of the essential oils from the leaves and flowers of Portuguese *Thymus albicans* over a single season, J. Essent. Oil Res., 2004, **16**, 169- 171.
- [9] Nickavar B., Mojab F., Dolat-Abadi R.: Analysis of the essential oils two thymus species from Iran. Food Chem. 2005, **90**, 609-611.
- [10] Raghavan S. U.: Spices, seasonings and flavorings. Technomic Publishing Company, Inc.2000
- [11] Santos-Atti A.C., Pansera M.R., Paroul N., Serafini- Atti L., Moyna P: Seasonal variation of essential oil yield and composition of *Thymus vulgaris* L. (*Lamiaceae*) from South Brazil. J. Essent. Oil Res., 2004, **16**, 294- 295.
- [12] Sefidkon F., Dabiri M., Mirmostafa S.A.: The composition of *Thymus serpyllum* L. oil, J. Essent. Oil Res., 2004, **16**, 184- 185.
- [13] Skapska S., Kostrzewa E., Jendrzeczak Z., Bal K., Karłowski K., Fonberg- Broczek M., Porowski S., Morawski A: Wpływ wysokiego ciśnienia UHP i temperatury na zawartość lotnych składników i piperyny w pieprzu czarnym. Herba Polonica, 2002, **XLVIII**, 3, 121-129.
- [14] Skapska S., Bal K., Jendrzeczak Z., Morawski A., Fonberg-Broczek M., Windyga B., Karłowski K.: Changes in the volatiles of coriander and caraway induced by UHP- heat treatment in helium. Herba Polonica, 2004, **3/4**, 152-159.
- [15] Zawirska-Wojtasiak R.: Charakterystyka składu enancjomerów w wybranych aromatach pochodzenia naturalnego i jej wykorzystanie w kontroli autentyczności tych aromatów. Roczn. AR, Poznań 2004, zeszyt. **352**.
- [16] P 337631 - patent zgłoszony w Urzędzie Patentowym R.P: Sposób ciągłej sterylizacji przypraw i innych surowców pochodzenia roślinnego oraz urządzenie do ciągłej sterylizacji.

**INFLUENCE OF STEAM WATER STERILIZATION PROCESS ON VOLATILE AROMA COMPOUNDS CONTENT IN THYME (*THYMUS VULGARIS* L.) ESTIMATED BY GC-MS METHOD**


S u m m a r y

Influence of sterilization process on volatiles aroma compounds in thyme (*Thymus vulgaris* L.) was a theme of this research study. The sterilization was conducted according to technology used by Institute of Agricultural and Food Biotechnology.

In the samples of thyme before and after sterilization process changes of the volatile aroma compounds were examined. GC-MS method was used to identify and to determinate of the composition of essential oils.

The seventeen aroma compounds: sabinene,  $\beta$ -pinene, myrcene,  $\alpha$ -terpinene, p-cymene, limonene, cineole,  $\gamma$ -terpinene, sabinene-cis-hydrate, linalool, camphor, borneol, 1-terpinene-4-ol, carvone, thymol, carvacrol, caryophyllene were identified. The concentration of main volatile compounds in the samples of raw thyme were: thymol 4,27-10,85 mg/g, sabinene 0,49-0,55 mg/g, p-cymene 0,49-1,93 mg/g,  $\gamma$ -terpinene 0,40-2,12 mg/g, linalool 0,17-0,42 mg/g, carvacrol 0,27-0,60 mg/g, caryophyllene 0,32-0,69 mg/g. The contain in thyme after sterilization process were: thymol 3,53-8,39 mg/g, sabinene 0,52-0,53 mg/g, p-cymene 0,08-0,20 mg/g,  $\gamma$ -terpinene 0,06-0,15 mg/g, linalool 0,08-0,25 mg/g, carvacrol 0,20-0,48 mg/g, caryophyllene 0,17-0,28 mg/g.

Sterilization process of thyme caused the losses of all detected volatile compounds. Total loss was 44 %, however individual compounds lost in different degree. It is worth to observe that loss of main active compound – thymol were relatively not high , average 23%.

**Key words:** thyme (*Thymus vulgaris* L.), volatile aroma compounds, sterilization process, GC/MS 

RAFAŁ WOŁOSIAK, MICHAŁ RUDNY, ELŻBIETA SKROBEK,  
ELWIRA WOROBIEJ, BEATA DRUŻYŃSKA

## CHARAKTERYSTYKA AROMATU I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCYCH WYBRANYCH NAPARÓW UŻYWEK I ZIÓŁ

### Streszczenie

Celem pracy było porównanie składu związków przeciwutleniających oraz ich aktywności, a także dokonanie charakterystyki składników aromatu popularnych napojów o wysokiej aktywności biologicznej: kaw mielonych i rozpuszczalnej oraz innych naparów: herbaty zielonej, mate, rooibos i fongru.

Oznaczono zawartość polifenoli ogółem, ich skład i zawartość kofeiny metodą HPLC, aktywność przeciwutleniającą naparów wobec kationorodników ABTS oraz skład związków lotnych w fazie nadpowierzchniowej metodą SPME-GC-MS.

Stwierdzono, że znaczne różnice zawartości związków przeciwutleniających i wynikające z tego różnice aktywności uzyskanych naparów są w dużej mierze efektem różnic w sposobie przygotowywania naparów, gdyż nie są one tak znaczące w przypadku surowców służących do ich sporządzenia. Aktywność przeciwrodnikowa była znacznie większa w herbacie zielonej (250 mg Trolox/g s.m.) i mate (130 mg/g) niż w kawach mielonych (około 50-70 mg/g), podczas gdy kawy zdecydowanie dominowały pod względem aktywności naparów (500-700 mg Trolox/100 ml w kawach, 260 mg/100 ml w herbacie i 120 mg/100 ml w mate). W pracy wykazano ponadto, że badane kawy charakteryzują się większym bogactwem lotnych składników aromatu, szczególnie w stosunku do herbaty zielonej i rooibos (18-19 związków lotnych wobec 2-3 w naparach herbaty i rooibos).

**Słowa kluczowe:** kawa, zielona herbata, mate, rooibos, fongru, polifenole, ABTS, aromat

### Wprowadzenie

Reakcje utleniania stanowią źródło energii niezbędnej do powstania i funkcjonowania organizmów wyższych, jednak ich konsekwencją jest życie w środowisku reaktywnego gazu – tlenu oraz konieczność wytworzenia mechanizmów dezaktywacji szkodliwych, wolnorodnikowych produktów pośrednich, niekiedy uwalniających się

---

*Dr inż. R. Wołosiak, mgr inż. M. Rudny, mgr inż. E. Skropek, dr inż. E. Worobiej, dr inż. B. Drużyńska, Zakład Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa*

w komórkach organizmu. Szacuje się, że w ten sposób w ciągu roku powstaje w organizmie człowieka około 2 kg anionorodnika ponadtlenkowego [1]. W rezultacie są jedną z najpoważniejszych przyczyn zachwiania homeostazy organizmu i występowania wielu chorób. Odpowiednia podaż przeciwutleniaczy w diecie pomaga w opanowaniu wolnych rodników powstających w efekcie procesów życiowych organizmu oraz jako skutek obecności niekorzystnych czynników środowiska zewnętrznego (pestycydy i inne toksyny, dym tytoniowy itp.). Do silnych przeciwutleniaczy przedostających się z pokarmu do organizmu człowieka i pełniących swą rolę m.in. w osoczu krwi należą polifenole. Ich znaczne ilości, oprócz niektórych owoców (aronia) i przygotowanych z nich napojów (wino) odkryto w kawie (przede wszystkim izomery kwasu chlorogenowego) i herbacie, szczególnie zielonej (z przewagą katechin, zwłaszcza galusanu epigalokatechiny).

Celem niniejszej pracy było dokonanie krótkiej charakterystyki i określenie właściwości przeciwutleniających naparów przygotowanych z kaw mielonych o różnej wartości rynkowej, kawy dekofeinizowanej i rozpuszczalnej, a także naparów herbaty zielonej i analogicznych produktów pochodzących z różnych kontynentów (mate – Ameryka Południowa, rooibos – Afryka, fongru – Taiwan) przygotowanych we właściwym i specyficznym dla nich stosunku próbki do wody, tak więc odzwierciedlającym rzeczywiste właściwości takich naparów spożywanych przez konsumentów starannie przygotowujących te napoje. Ponadto celem pracy było określenie składu związków lotnych tworzących aromat naparów techniką HS-SPME-GC-MS, ponieważ wynikające z obecności tych związków właściwości sensoryczne, a nie tylko wymagające bardziej specyficznej wiedzy właściwości przeciwutleniające żywności, są czynnikiem skłaniającym niektórych smakoszy do spożywania takich naparów.

### **Material i metody badań**

Material badawczy podzielono na dwie grupy: w pierwszej analizowano kawy dostępne na polskim rynku: najtańszą dystrybuowaną przez sieć hipermarketów (kawa 1), typową kawę średniej jakości (kawa 2), drogą kawę wysokiej jakości (kawa 3), kawę dekofeinizowaną producenta ekskluzywnej kawy 3 (kawa 3 dek) i kawę rozpuszczalną producenta kawy 2 (kawa rozp). W drugiej grupie badano napary „herbat” z roślin uprawianych w różnych częściach świata: rooibos (*Aspalathus linearis*, Afryka), mate (*Ilex paraguariensis*, Am. Płd.), fongru (*Glossogyne tenuifolia*, Taiwan) oraz zielonej, ekskluzywnej herbaty Sencha China. Do naparzenia naważano po 10 g kawy mielonej, 2,5 g kawy rozpuszczalnej oraz 1 g pozostałych produktów i zalewano 100 ml wody (90°C) na 8 min. Po tym czasie całość natychmiast sączono przez sączek średni i uzyskany ekstrakt chłodzono do temperatury pokojowej. Dla potwierdzenia celowości wybranej w pracy różnicy w naważkach kaw mielonych i rozpuszczalnej w ich naparach oznaczono ekstrakt metodą refraktometryczną. W przypadku kawy przygotowane



napary odpowiadały pod względem mocy kawie zaparzonej we włoskim stylu w kafelekach lub w elektrycznych ekspresach ciśnieniowych [4], zaś w przypadku herbaty i jej lokalnych analogów z różnych stron świata (określanych w niniejszej pracy mianem „herbat”) – napojom przygotowanym w czajniczkach. Podane sposoby przyrządzania naparów miały, pomimo niewielkiej unifikacji spowodowanej względami naukowymi, odzwierciedlać parametry stosowane przez koneserów podczas przygotowywania tych napojów.

W pracy oznaczano zawartość polifenoli ogółem metodą Folina-Ciocalteau’a, przeliczając wyniki przy wykorzystaniu krzywej wzorcowej przygotowanej z roztworów kwasu chlorogenowego (kawy) i katechiny (pozostałe napary), a poszczególne frakcje związków fenolowych wraz z zawartością kofeiny metodą HPLC (kolumna Discovery C18 firmy Supelco, fazę ruchomą stanowiły 0,01 M kwas fosforowy oraz metanol w elucji gradientowej: początkowo 5% MeOH, po 10 min 50%, po 15 min 70%, po 20 min 80% i po 25 min 100%, przepływ 1 ml/min, detektor diodowy, zakres zbierania danych 190-800 nm). Jako wzorców użyto kwasu ferulowego, kofeiny, kwasu kawowego, kwasu chlorogenowego, kwasu galusowego, (+)-katechiny, (-)-epikatechiny, galusanu epigalokatechiny, rutyny, kwercetyny, mirycetyny i kemferolu firm Sigma i Fluka. Aktywność przeciworodnikową badanych naparów oznaczano wobec kationorodników ABTS, które uzyskano z kwasu 2,2'-azynobis-3-etylobenzotiazolino-6-sulfonowego (Sigma) w reakcji z nadsiarczanem potasu, wyrażając wynik w mg Troloxu (standardu przeciwutleniacza) na 100 ml naparu oraz 1 g suchej masy produktu.

Składniki aromatu adsorbowano 20 min w temp. 50°C. Używano do tego włókienek DVB/Carboxen/PDMS (Sigma). Desorpcja zachodziła 2 min przy temp. komory nastrzykowej równej 200°C. Temp. początkowa kolumny wynosiła 40°C przez 3 min, wzrastała o 5°C/min do 180°C i utrzymywana była przez 4 min. Wykorzystano kolumnę ZEBRON DB-5 MS Phenomenex, zaś gazem nośnym był hel przepływający z prędkością 1 ml/min. Temp. źródła jonów wynosiła 175°C, a zakres zbieranych jonów mieścił się w przedziale 35-350 m/z. W dalszych badaniach uwzględniono piki o powierzchni przekraczającej 300000 j.u.

Pomiary spektrofotometryczne (polifenoli ogółem, dezaktywacji rodników) przeprowadzono w czterech powtórzeniach, zaś chromatograficzne – w dwóch. Z uzyskanych wyników wyliczano wartości średnie.

## Wyniki i dyskusja

Zawartość polifenoli ogółem była znacznie wyższa w naparach badanych kaw niż w naparach pozostałych roślin (tab. 1). Wyższe ich zawartości stwierdzono w napojach przygotowanych z kaw tańszych, szczególnie kawy rozpuszczalnej, pomimo uzyskania w jej przypadku bardzo zbliżonej zawartości ekstraktu w stosunku do innych kaw (wy-

ników nie zamieszczone). W rozdziałach HPLC tych naparów zidentyfikowano jedynie izomery kwasu chlorogenowego (częściowo na podstawie danych literaturowych [3] oraz uzyskanych widm UV). Zawartość kofeiny była na dość podobnym poziomie, choć osiągała niższe wartości w kawie o średniej cenie, zarówno w wersji mielonej, jak i rozpuszczalnej. W kawie dekofeinizowanej nie stwierdzono obecności tej substancji. W pozostałej grupie naparów większe (choć około dziesięciokrotnie mniejsze niż w kawach) zawartości polifenoli ogółem uzyskano w przypadku herbaty zielonej oraz mate. W naparze uzyskanym właśnie z mate zidentyfikowano metodą HPLC prawie wszystkie związki fenolowe obecne w naparach – suma zidentyfikowanych związków wynosiła 63 mg/100 ml wobec 66 mg% polifenoli ogółem (pamiętając jednak o pewnych ograniczeniach interpretacyjnych związanych z bardzo różnymi metodami detekcji w przypadku oznaczenia polifenoli ogółem i ich składu). Z kolei w naparze herbaty zielonej zidentyfikowano dzięki posiadanym wzorcom jedynie trzy związki z grupy katechin, co w sumie z pozostałymi katechinami (określonymi ilościowo bardzo orientacyjnie na podstawie widm UV, danych literaturowych [2] i krzywych wzorcowych uzyskanych ze wzorców) pozwoliło uzyskać jedynie 26 mg/100 ml, a więc mniej niż połowę oznaczonych polifenoli ogółem. Kofeinę oznaczono w ilości rzędu 200 mg/100 ml napojów przygotowanych z kaw mielonych, nieco mniejszej w przypadku kawy rozpuszczalnej i wielokrotnie mniejszej (6 mg/100 ml) w mate. W pozostałych naparach nie stwierdzono obecności tego alkaloidu.

Po przeliczeniu zawartości polifenoli ogółem na surowiec służący do przygotowania naparów (rys. 1) wykazano, że za powyższe różnice w dużym stopniu odpowiadają różne proporcje materiału badawczego i wody przyjęte wśród smakoszy i zastosowane konsekwentnie w niniejszej pracy. Zawartość polifenoli ogółem w przypadku kaw mielonych oraz senchy i mate nie odbiegały od siebie, natomiast znacznie mniejsze zawartości oznaczono w rooibos i fongru (co miało odzwierciedlenie w naparach), zaś znacznie większą zawartość (przekraczającą 200 mg/g) w kawie rozpuszczalnej. Jest to zrozumiałe, biorąc pod uwagę fakt, że materiał ten stanowi odwodniony ekstrakt rozpuszczalnych w wodzie składników.

Porównując uzyskane w pracy wyniki z danymi literaturowymi należy stwierdzić, że występują znaczne różnice w zależności od metody ekstrakcji. Część autorów stosuje do ekstrakcji wodę w sposób zbliżony do parzenia przez konsumentów, w wielu zaś pracach eksperymentatorzy stosowali inne rozpuszczalniki, przede wszystkim metanol. Takie wyniki należy raczej kwalifikować jako odnoszące się do oznaczenia całkowitej zawartości polifenoli w liściach, a nie w ich części spożywanej przez konsumentów. W przypadku ekstrakcji wodą nie stwierdzono rozbieżności w rzędzie wielkości oznaczonych związków fenolowych [5], podczas gdy przy zastosowaniu drugiej metody różnice są znaczne [2]. W przypadku badanych kaw uzyskane wyniki znajdują odzwierciedlenie w pracy, stosujących podobne warunki ekstrakcji, Nebesnej i Budryna

[3] odnośnie polifenoli i kofeiny oznaczonych metodą HPLC, zaś zawartość polifenoli ogółem oznaczona metodą spektrofotometryczną wydaje się być zawyżona. Wynika to najprawdopodobniej z różnych modyfikacji tej mało specyficznej metody, stosowanych przez poszczególnych autorów, co skutkuje pewnymi rozbieżnościami interpretacyjnymi.

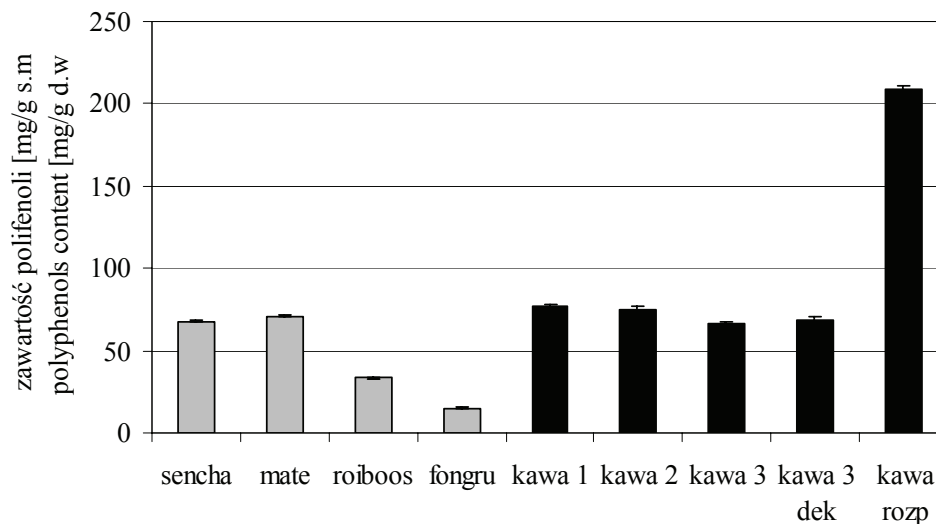
Tabela 1

Zawartość polifenoli ogółem, zidentyfikowanych związków fenolowych oraz kofeiny w badanych naparach [mg/100 ml].

Total polyphenols, identified phenolic compounds and caffeine content in the investigated infusions [mg/100 ml].

Składnik Component	Sencha	Mate	Rooibos	Fongru	Kawa 1 Coffe 1	Kawa 2 Coffe 2	Kawa 3 Coffe 3	Kawa 3 dek Coffee 3 dec	Kawa rozp. Solub coffee
Polifenole ogółem Total polyphenols	64	66	28	14	740	712	653	671	492
Kwas neochlorogenowy Neochlorogenic acid	nw*	35	nw	nw	30	54	43	39	17
Kwas kryptochlorogenowy Cryptochlorogenic acid	nw	10	nw	nw	41	67	57	51	21
Kwas chlorogenowy Chlorogenic acid	nw	12	nw	nw	68	117	105	85	28
(+)-Katechina (+)-Catechin	3	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw
(-)-Epikatechina (-)-Epicatechin	6	nw	5	3	nw	nw	nw	nw	nw
Galusan epigalokatechiny Epigallocatechin gallate	9	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw
Pozostałe katechiny (orientacyjnie) Other catechins (approx.)	8	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw
Rutyna / Rutin	nw	6	2	3	nw	nw	nw	nw	nw
Kofeina / Caffeine	nw	6	nw	nw	241	199	230	nw	165

\*nw – nie wykryto/not detected

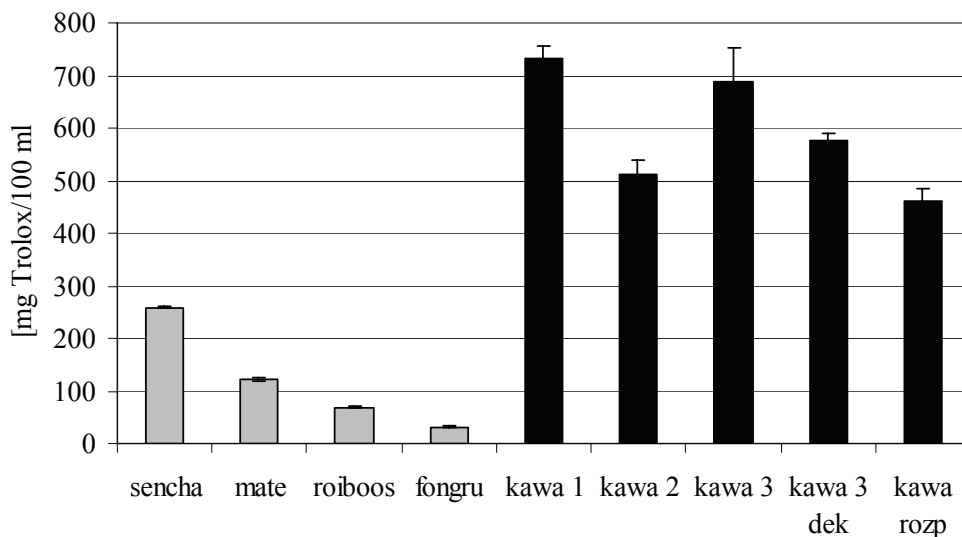


Rys. 1. Zawartość polifenoli ogółem w surowcach służących do przygotowania naparów.

Fig. 1. Total polyphenols content in the raw samples used for the infusion preparation.

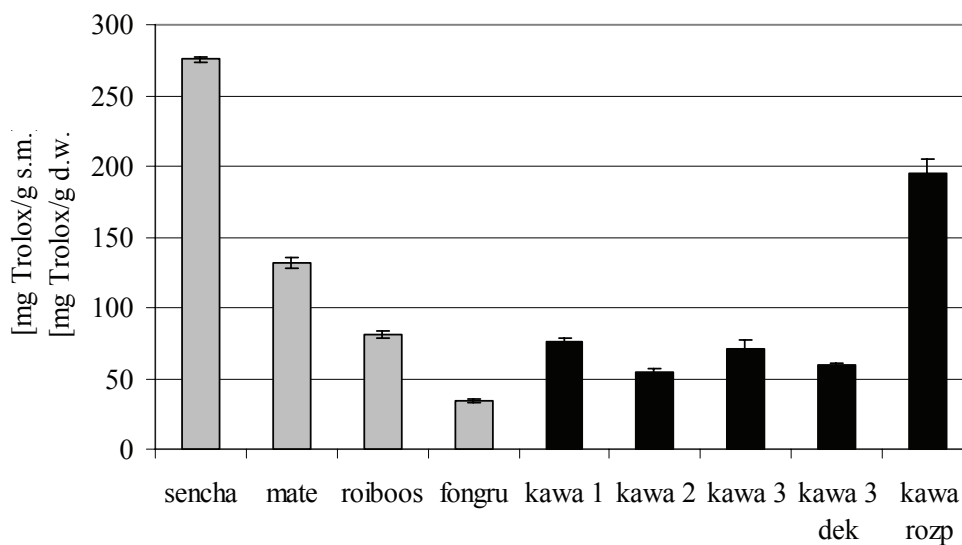
Występowanie kofeiny w ilości poniżej limitu detekcji w naparze herbaty zielonej Sencha China może wynikać ze specyficznego wpływu dodatkowej obróbki hydrotermicznej, jakiej poddawana jest taka herbata. Na fakt ten mogły wpłynąć także nieco różniące się, od stosowanych przez innych badaczy, warunki ekstrakcji. Uzyskany w niniejszej pracy napar herbaty nie należał do najmocniejszych, było to spowodowane zastosowaną proporcją suszonych liści do wody oraz obniżoną temperaturą wody. Tym bardziej uzyskanych wyników nie można porównać z danymi odnoszącymi się do całkowitej ilości kofeiny w badanym materiale, uzyskanymi w wyniku ekstrakcji innymi rozpuszczalnikami, jednak celem niniejszej pracy było określenie składu naparów przygotowanych zgodnie ze wskazaniami koneserów.

Duża dysproporcja aktywnych składników w naparach nie pozostała bez wpływu na ich właściwości przeciwutleniające (rys. 2). Kawy wykazywały tu znaczną przewagę nad pozostałymi naparami, a efektywność ich działania przeciwrodnikowego do pewnego stopnia odpowiadała zawartości polifenoli ogółem w tych napojach. Pomimo bardzo zbliżonej zawartości polifenoli, mate wyraźnie ustępowała herbacie sencha w dezaktywacji rodników. Ten efekt uwidatnia jeszcze wyraźniej po przeliczeniu właściwości przeciwutleniających na surowiec użyty do przygotowania naparów (rys. 3), gdzie sencha okazała się najlepszym źródłem ekstrahowalnych wodą związków przeciwutleniających, wyraźnie wyprzedzając kawę rozpuszczalną i trzecią z kolei mate. Kawy mielone wykazywały natomiast pojemność przeciwutleniającą na poziomie „herbaty” roiboos.



Rys. 2. Aktywność przeciwutleniająca badanych naparów w stosunku do rodników ABTS.

Fig. 2. Antioxidant activity of the infusions investigated towards ABTS radicals.



Rys. 3. Aktywność przeciwutleniająca wobec rodników ABTS w przeliczeniu na suchą masę próbki.

Fig. 3. Antioxidant activity towards ABTS radicals calculated on the samples' dry weight basis.

Wśród związków lotnych obecnych w fazie nadpowierzchniowej badanych „herbat” (tab. 2) tylko jeden związek wystąpił w przypadku wszystkich czterech naparów – limonen, charakteryzujący się cytrusowym zapachem, zaś dwa inne – tymol i nonanal –

występowały w trzech z czterech próbek. Najbardziej ubogie w lotne składniki okazały się rooibos (tymol i limonen) oraz sencha (limonen, heksanal, nonanal), a najwięcej związków wykryto w przypadku mate (14), głównie terpenów, zaś powierzchnią pików zdecydowanie wyróżniał się tu limonen. W fazie nadpowierzchniowej naparu fongru stwierdzono obecność 9 związków z wyraźnie dominującym tymolem. Wśród związków lotnych badanych kaw (tab. 3) wykryto natomiast 26 substancji, z dominującymi pochodnymi pirazyny (8) i furfurałem wraz z pochodnymi (8). Zaobserwowano ogromną różnicę w występowaniu składników aromatu nad naparami kaw mielonych, w tym dekofeinizowanej, a naparem kawy rozpuszczalnej. W przypadku tych pierwszych wykryto obecność 18-19 komponentów, zaś w fazie nadpowierzchniowej kawy rozpuszczalnej jedynie 5 (wśród nich furfural i jego octan oraz nonanal i dekanal).

Tabela 2

Powierzchnie pików [j.u.] związków lotnych zidentyfikowanych w fazie nadpowierzchniowej badanych naparów "herbat".

Peak surface [conv.u.] of the volatile compounds identified in the investigated „teas” headspace.

Nazwa związku Compound name	RT [min]	Sencha	Mate	Rooibos	Fongru
Heksanal	8,635	824073	419370	nw*	nw
Benzaldehyd	14,586	nw	332019	nw	nw
$\beta$ -Pinen	15,132	nw	nw	nw	331659
6-Metylo-5-hepten-2-on	15,175	nw	542938	nw	nw
Alkohol cyklooktylowy	15,844	nw	577039	nw	nw
$\alpha$ -Fellandren	16,058	nw	698197	nw	344700
Tymol	16,689	nw	4865710	547895	7674655
l-Limonen	16,859	2125388	11741852	5595040	1524793
$\beta$ -Fellandren	16,940	nw	1359814	nw	1477472
Linalol	19,086	nw	588016	nw	nw
Nonanal	19,315	347979	668891	nw	363927
cis-p-Mentan-3-on	21,081	nw	439695	nw	nw
2-Cykloheksen-1-on	22,183	nw	nw	nw	567123
Dekanal	22,477	nw	362451	nw	nw
Aldehyd kuminowy	23,882	nw	nw	nw	303210
Fellandral	24,954	nw	nw	nw	1502401
Cedren	28,964	nw	1112791	nw	nw
$\beta$ -Farnezen	30,484	nw	420979	nw	nw

\*nw – nie wykryto / not detected

Skład związków lotnych kaw droższych i o średniej cenie był zdecydowanie spójny, zaś odróżniała się od nich kawa najtańsza. Tylko w jej przypadku stwierdzono obecność eteru difurfurylowego oraz p-etylogwajakolu.

Tabela 3

Powierzchnie pików [j.u.] związków lotnych zidentyfikowanych w fazie nadpowierzchniowej badanych naparów kaw.

Peak surface [conv.u.] of the volatile compounds identified in the investigated coffees headspace.

Nazwa związku Compound name	RT [min]	Kawa 1 Coffee 1	Kawa 2 Coffee 2	Kawa 3 Coffee 3	Kawa 3 dek Coffee 3 dec	Kawa rozp. Solub coffee
Pirydyna	6,966	nw*	nw	nw	556821	nw
Metylopirazyna	9,605	791833	1011258	784450	622147	nw
Furfural	9,847	1441816	3947422	5253951	2008210	528477
Alkohol furfurylowy	10,512	3865672	3723284	5130618	4390309	nw
Acetylofuran	12,606	nw	480008	527947	372848	nw
2,6-Dimetylopirazyna	12,716	807568	1058264	951935	882119	nw
Etylopirazyna	12,853	nw	449842	375958	444100	nw
5-Metylofurfural	14,452	2009205	3451800	3856192	2814566	nw
Octan furfurylu	15,479	3495986	4482109	4673381	4896715	841205
2-Etylo-6-metylopirazyna	15,737	589127	749021	513680	366483	nw
2-Etylo-5-metylopirazyna	15,913	nw	611930	407928	nw	nw
2-[(Metylotio)metylo]-furan	15,791	419713	nw	nw	544798	360613
2-Etylo-3-metylopirazyna	15,912	858583	nw	nw	nw	nw
2-Formylo-1-metylopirol	16,011	606652	568941	481143	548750	nw
2-Metylo-5-propylopirazyna	18,394	nw	nw	460310	481727	nw
3-Etylo-2,5-dimetylopirazyna	18,399	884049	538323	nw	nw	nw
2-Furfurylofuran	18,562	860818	482301	417709	564401	nw
Propionian furfurylu	18,623	329644	325585	333714	400714	nw
Gwajakol	18,786	1050359	495383	400699	740535	nw
Nonanal	19,329	324474	421864	366954	497611	430421
1-Furfurylopirol	21,757	1350691	711601	540409	1208866	nw
Dekanal	22,552	nw	nw	nw	nw	304713
2-Metoksybenzenotiol	22,197	nw	394124	nw	nw	nw
p-Etylogwajakol	24,646	899598	nw	nw	nw	nw
Eter difurfurylowy	25,318	327316	nw	nw	nw	nw
2-Metoksy-4-winylofenol	25,752	2381448	564899	433218	892253	nw

\*nw – nie wykryto / not detected

## Wnioski

1. Zielona herbata, mate oraz kawy mielone zawierały podobną ilość polifenoli ogółem, a zawartość tych związków w uzyskanych naparach była w dużej mierze uzależniona od metody ich sporządzenia.
2. Najsilniej działające przeciwutleniacze zawarte były w herbacie zielonej, a następnie mate, jednak ze względu na specyfikę przyrządzania napojów wyraźnie większą aktywność stwierdzono w naparach kaw.
3. Najbogatszym źródłem lotnych składników aromatu były kawy mielone (z lekko odróżniającą się kawą najtańszą), zaś wśród pozostałych naparów mate oraz fongru.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

## Literatura

- [1] Bartosz G.: *Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2003.
- [2] Cabrera C., Gimenez R., Lopez C.: Determination of tea components with antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 4427-4435.
- [3] Nebesny E., Budryn G.: Antioxidative activity of green and roasted coffee beans as influenced by convection and microwave roasting methods and content of certain compounds. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003, **217**, 157-163.
- [4] Sanchez-Gonzales I., Jimenez-Escrig A., Saura-Calixto F.: *In vitro* antioxidant activity of coffees brewed using different procedures (Italian, espresso and filter). *Food Chem.*, 2005, **90**, 133-139.
- [5] Weiss D.J., Anderton Ch.R.: Determination of catechins in matcha green tea by micellar electrokinetic chromatography. *J. Chrom. A*, 2003, **1011**, 173-180.

## THE CHARACTERISTIC OF AROMA AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF CHOSEN INFUSIONS OF STIMULANTS AND HERBS

### S u m m a r y

The aim of the study was the comparison of antioxidative compounds composition and their activity as well as the accomplishment of aroma constituents of high biologically active popular beverages: ground and soluble coffees and other infusions: green tea, mate, rooibos and fongru. Polyphenols content, their composition and caffeine content by HPLC, antioxidant activity of the infusions towards ABTS cation radicals and volatile compounds composition in the headspace by SPME-GC-MS were determined. It was stated, that considerable differences in antioxidative compounds content and resulting differences in the activity of the infusions obtained are to a large extent an effect of the differences in the infusions preparation way, because they are not such meaningful in case of the scientific material. The antiradical activity was much higher in green tea leaves (250 mg Trolox/g d.w.) and mate (130 mg/g) than in ground coffees (approx. 50-70 mg/g), whereas coffees definitely predominated taking into consideration the activity of infusions (500-700 mg Trolox/100 ml in coffees, 260 mg/100 ml in tea and 120 mg/100 ml in mate). In the study it was also proved that the coffees investigated are characterised by bigger diversity of volatile aroma compounds, particularly in the relationship to green tea and rooibos (18-19 volatiles towards 2-3 in the infusions of tea and rooibos).

**Key words:** coffee, green tea, mate, rooibos, fongru, polyphenols, ABTS, aroma ☒



HANNA KOWALSKA, SYLWIA JADCZAK

## ODWADNIANIE OSMOTYCZNE JABŁEK W ROZTWORZE SACHAROZY I KWASU ASKORBINOWEGO

### Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu dodatku kwasu askorbinowego na kinetykę oraz skład chemiczny jabłek odwadnianych osmotycznie. Próbki w kształcie kostek (10x10x10 mm) odwadniano osmotycznie w 20, 40 i 61,5% roztworze sacharozy z dodatkiem lub bez kwasu askorbinowego w temperaturze 50 i 70°C. Czas odwadniania wynosił od 0 do 1200 min. Wykazano, że wymiana masy w znaczącym stopniu przebiegała do około 180 min odwadniania osmotycznego. Podwyższenie temperatury, dodatek kwasu askorbinowego oraz zastosowanie wyższego stężenia sacharozy powodowało większe zmniejszenie zawartości i aktywności wody. Natomiast zwiększeniu uległ ubytek masy i przyrost masy suchej substancji. Wyższa temperatura odwadniania i stężenie sacharozy wpłynęło również na zwiększenie zawartości kwasu askorbinowego w badanych jabłkach. Zwiększone stężenie roztworu osmotycznego i temperatury oraz w mniejszym stopniu obecność kwasu askorbinowego w roztworze spowodowała zwiększenie zawartości cukrów bezpośrednio redukujących i cukrów ogółem oraz zawartości kwasu jabłkowego.

**Słowa kluczowe:** jabłka, sacharoza, kwas askorbinowy, odwadnianie osmotyczne, ubytek masy, kwasowość ogólna

### Wprowadzenie

Budowa komórkowa jabłek umożliwia zmniejszenie zawartości wody w wyniku odwadniania osmotycznego oraz wprowadzenie substancji dodatkowych zawartych w otaczającym roztworze immersyjnym. Zastosowanie łagodnych parametrów odwadniania osmotycznego może być wykorzystane w technologii wytwarzania produktów o małym stopniu przetworzenia, charakteryzujących się naturalnymi walorami surowca pod względem zawartości składników odżywczych, a także właściwości sensorycznych [2, 3, 6, 7, 11]. Dodatek  $Ca^{2+}$  i  $Fe^{2+}$  w badaniach Barrery i wsp. [1] wywołał zmiany właściwości mechanicznych w tkankach jabłek poprzez wzmocnienie ich struktury. Obniżona zawartość wody wpływa na przedłużenie trwałości produktu,

---

*Dr inż. H. Kowalska, mgr S. Jadcak, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Technologii Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa*

większa koncentracja soku komórkowego i obecność substancji osmotycznej poprawiają jego jakość [7]. Wraz z podwyższeniem temperatury maleje lepkość środowiska, wzrasta szybkość reakcji chemicznych, następują zmiany fizykochemiczne, a tym samym intensyfikacja procesu osmozy i dyfuzji [6]. Jednocześnie wyższa temperatura powoduje straty składników odżywczych (np. witaminy C), zmiany struktury, niszczenie błon komórkowych, utratę selektywności i wzrost ilości substancji osmotycznej wnikażącej do wnętrza tkanki [5, 12].

Istnieje potrzeba analizy składu chemicznego i właściwości fizycznych jabłek o małym stopniu przetworzenia lub wzbogaconych w składniki mineralne i witaminy z zastosowaniem procesu osmozy.

Celem pracy było określenie wpływu kwasu askorbinowego na wymianę masy w jabłkach odwadnianych osmotycznie.

### **Material i metody badań**

Do badań użyto jabłek odmiany Idared w kształcie kostek o boku 10 mm. Jabłka odwadniano osmotycznie w roztworze sacharozy o stężeniu 20, 40 i 61,5%. Czas odwadniania wynosił od 0 do 1200 min w temp. 50°C oraz 180 min w temp. 70°C. Stosunek masy surowca do roztworu osmotycznego wynosił 1:4. Nasycanie jabłek kwasem askorbinowym prowadzono w roztworze osmotycznym z 2% dodatkiem tego kwasu.

Oznaczano masę próbki przed i po eksperymencie oraz zawartość suchej masy metodą suszarkową [10]. Zawartość cukrów bezpośrednio redukujących (c.br.), cukrów ogółem (c.og.) oznaczano metodą Luffa-Schoorla. Kwasowość ogólną jabłek w przeliczeniu na kwas jabłkowy oznaczano według Polskiej Normy [9].

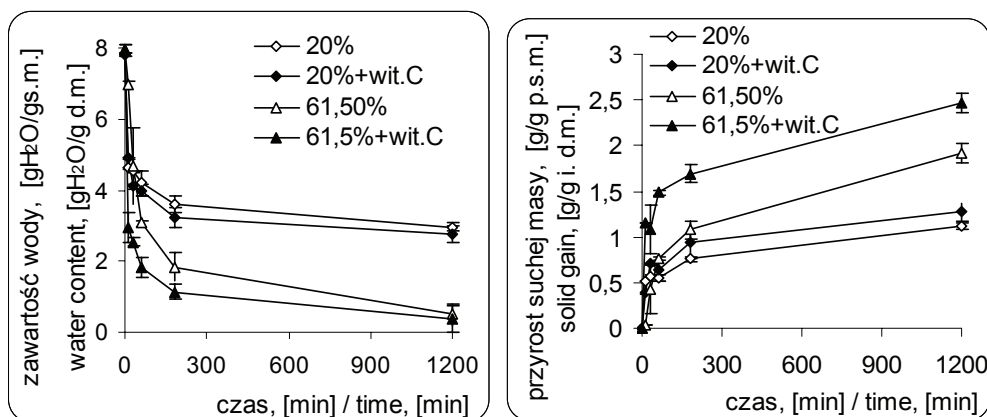
Wyliczano wartości średnie i odchylenia standardowe z trzech powtórzeń.

### **Wyniki i dyskusja**

W wyniku odwadniania osmotycznego jabłek w roztworze sacharozy o różnym stężeniu z udziałem i bez udziału kwasu askorbinowego nastąpiło znaczne zmniejszenie zawartości wody od około 7,9 g H<sub>2</sub>O/g s.s. w jabłkach surowych do około 0,5 g H<sub>2</sub>O/g s.s. w jabłkach po odwadnianiu po 1200 min (rys. 1a).

Zaobserwowano wpływ witaminy C na nieznaczne zmniejszenie zawartości wody w badanych jabłkach. Stężenie substancji osmotycznej w zakresie 20-61,5% i dodatek kwasu askorbinowego nie wpłynęły istotnie na początku procesu, do około 60 min, na uzyskanie statystycznych różnic zawartości wody w jabłkach. Wpływ tych parametrów uwidocznił się po dłuższym okresie odwadniania, tj. po 180 i 1200 min. Odwadnianie osmotyczne jabłek z jednoczesnym nasycaniem kwasem askorbinowym w temp. 50°C przez 180 min wpłynęło na zmniejszenie o 8 do 38% zawartości wody w próbkach w porównaniu z procesem nasycania bez jego udziału (rys. 1a). Zastosowanie roztworu

sacharozy o stężeniu 61,5% z dodatkiem kwasu askorbinowego lub bez niego miało wpływ na większe zmniejszenie zawartości wody w odwadnianych osmotycznie jabłkach, o 50-65%, w porównaniu z 20% roztworem.



Rys. 1. Wpływ stężenia sacharozy na: a) zawartość wody, b) przyrost suchej masy, w jabłkach odwadnianych osmotycznie w temperaturze 50°C.

Fig. 1. The effect of sucrose concentration on: a) water content, b) solids gain in osmodehydrated apples at 50°C temperature.

Nieto i wsp. [8] wykazali, że największe zmiany zawartości wody można zauważyć podczas pierwszych 2 godz. odwadniania osmotycznego. Kowalska i Gierada [4] uzyskali podobne wyniki odwadniając osmotycznie jabłka w roztworze sacharozy i syropu skrobiowego. Największe zmiany zawartości wody osiągnięto w początkowym okresie odwadniania do około 45 min.

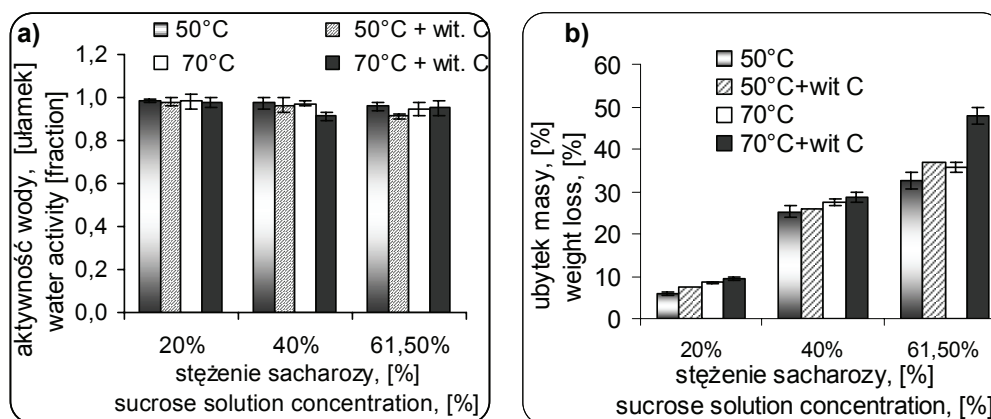
Przyrost masy suchej substancji jabłek podczas odwadniania osmotycznego w temp. 50°C w sposób statystycznie istotny uzależniony był od stężenia roztworu sacharozy i obecności kwasu askorbinowego (rys. 1b). Szczególnie widoczne różnice stwierdzono po dłuższym okresie odwadniania (180 i 1200 min) w jabłkach odwadnianych w 20 i 61,5% roztworze sacharozy. Zaobserwowano, że zastosowanie wyższych stężeń sacharozy powodowało zwiększenie przyrostu masy suchej substancji jabłek. Przy zastosowaniu 61,5% roztworu sacharozy przyrost masy suchej substancji jabłek odwadnianych przez 180 min był o około 40% większy w stosunku do odwadniania przy 20% stężeniu oraz o 80% większy w przypadku zastosowania roztworu sacharozy z kwasem askorbinowym.

W badaniach Kowalskiej i Gierady [4] wykazano wpływ witaminy C na przyrost masy suchej substancji jabłek odwadnianych w roztworze sacharozy oraz przy zastosowaniu koncentratu soku jabłkowego. Zaobserwowano zwiększanie przyrostu masy suchej substancji jabłek odwadnianych w roztworze sacharozy z witaminą C o około

30% w porównaniu z wartościami przyrostu masy suchej substancji do jabłek odwadnianych bez udziału witaminy C. Największy przyrost masy suchej substancji stwierdzono na początku procesu do około 45 min.

Na aktywność wody odwadnianych osmotycznie jabłek nieznaczny wpływ miały następujące parametry: stężenie roztworu osmotycznego, temperatura procesu oraz dodatek substancji wzbogacającej (rys. 2a). Statystycznie istotne różnice uzyskanych aktywności wody w zależności od zastosowanych parametrów odwadniania osmotycznego wykazano tylko w jabłkach odwadnianych w 20% roztworze sacharozy. Pozostałe czynniki nie wpłynęły istotnie na aktywność wody odwadnianych jabłek.

Ze względu na kilkakrotnie większy ubytek zawartości wody w porównaniu z przyrostem masy suchej substancji odwadnianych osmotycznie jabłek, nastąpiło zmniejszenie ich masy. Zmiany ubytków masy uzależnione były od stężenia substancji osmotycznej, zastosowanej temperatury odwadniania oraz obecności kwasu askorbinowego (rys. 2b). Stwierdzono wyraźne zwiększenie ubytków masy jabłek ze zwiększaniem stężenia roztworu sacharozy. Podobnie podwyższenie temperatury i obecność kwasu askorbinowego wpłynęły na uzyskanie większych wartości ubytków masy z odwadnianych osmotycznie jabłek.



Rys. 2. Wpływ temperatury i stężenia sacharozy na: a) aktywność wody, b) ubytek masy, w jabłkach odwadnianych osmotycznie przez 180 min.

Fig. 2. The effect of temperature and sucrose concentration on: a) water activity, b) mass gain in osmodehydrated apples during 180 min.

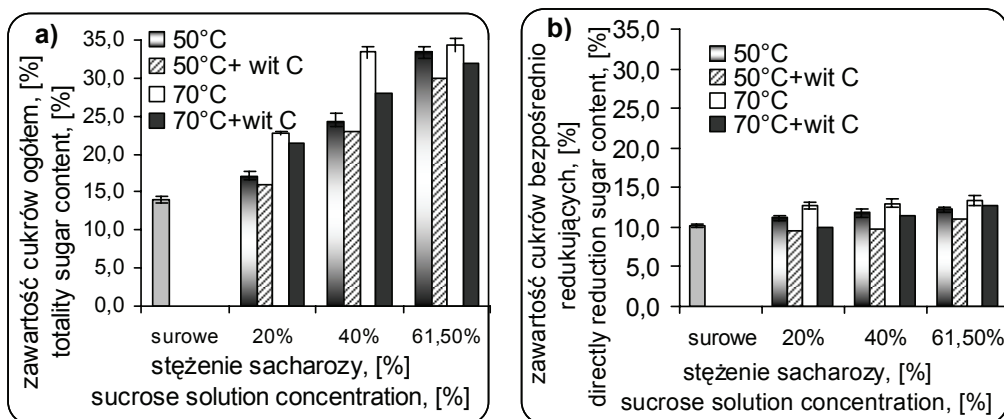
Odwadnianie jabłek przez 180 min spowodowało uzyskanie statystycznie istotnych różnic pomiędzy wartościami ubytków masy jabłek w zależności od stężenia roztworu sacharozy oraz temperatury i dodatku kwasu askorbinowego.

Zawartość cukrów w jabłkach odwadnianych osmotycznie zależała od stężenia substancji osmotycznej, temperatury procesu oraz kwasu askorbinowego. Zawartość

cukrów ogółem w jabłkach surowych wynosiła około 14%, a po 180 min odwadniania w 20% roztworze sacharozy w temp. 50°C uległa zwiększeniu do około 17%, zaś w temp. 70°C do około 23% (rys. 3a). Przy zastosowaniu 40% stężenia sacharozy w temp. 70°C oraz 61,5% w przypadku obu stosowanych wartości temperatury zawartość cukrów ogółem była ponad 2-krotnie większa w porównaniu z jabłkiem surowym i kształtowała się na zbliżonym poziomie około 34%.

Zawartość cukrów bezpośrednio redukujących w jabłkach surowych wynosiła około 10% (rys. 3b). Odwadnianie osmotyczne jabłek przez 180 min w temp. 50 i 70°C w roztworach sacharozy o stężeniu w zakresie 20 - 61,5% wpłynęło na nieznaczne około 11-13% zwiększenie zawartości cukrów bezpośrednio redukujących w porównaniu z surowcem.

Zarówno w przypadku cukrów ogółem, jak i bezpośrednio redukujących obecność kwasu askorbinowego w roztworze osmotycznym spowodowała, że zawartość tych cukrów w badanych jabłkach była mniejsza niż w odwadnianych w roztworze bez kwasu askorbinowego (rys. 3a i 3b).



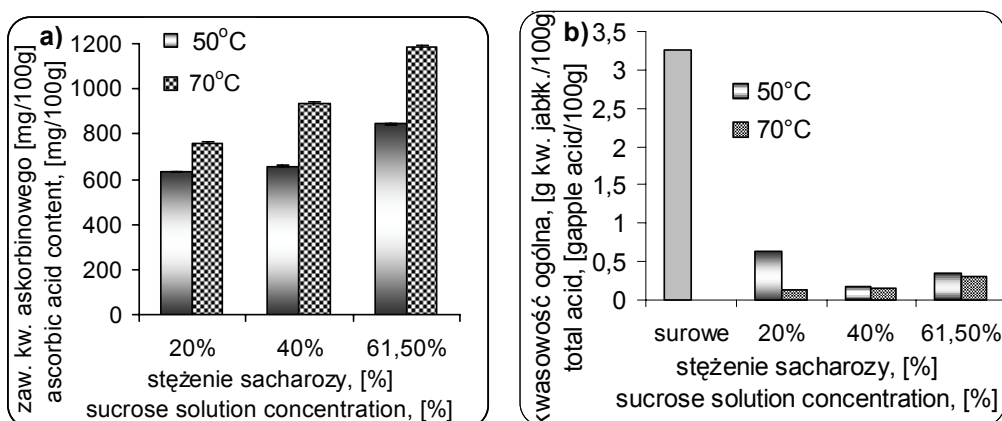
Rys. 3. Wpływ temperatury i stężenia sacharozy na: a) zawartość cukrów ogółem, b) zawartość cukrów bezpośrednio redukujących, w jabłkach odwadnianych osmotycznie przez 180 min.

Fig. 3. The effect of temperature and sucrose concentration on: a) total sugar content, b) direct sugar content in osmodehydrated apples during 180 min.

Ilość witaminy C, która wniknęła do próbki jabłka, zależała od stężenia substancji osmotycznej oraz od zadanej temperatury (rys. 4a). Jabłka surowe zawierały około 8,94 mg witaminy C w 100 g produktu. Podwyższenie stężenia roztworu osmotycznego w zakresie 20–61,5% spowodowało zwiększenie zawartości kwasu askorbinowego w odwadnianych jabłkach o około 23–27%, a podwyższenie temperatury od 50 do 70°C wpłynęło na zwiększenie o 20–42% zawartości tego kwasu.

Zmiany kwasowości jabłek zależały od stężenia substancji osmotycznej i temperatury w sposób statystycznie istotny (rys. 4b). Zawartość kwasu jabłkowego w jabł-

kach surowych wynosiła około 3,25 g/100 g. Podczas procesu odwadniania osmotycznego jabłek nastąpiło znaczne zmniejszenie zawartości kwasu jabłkowego, zależnie od stężenia roztworu osmotycznego i temperatury procesu. Stwierdzono większe zmniejszenie zawartości kwasu jabłkowego w jabłkach odwadnianych w temp. 70°C w porównaniu z niższą temperaturą. Jednocześnie w jabłkach odwadnianych w temp. 70°C zaobserwowano nieznaczne zwiększenie zawartości kwasu jabłkowego przy 61,5% stężeniu roztworu osmotycznego. W jabłkach odwadnianych w 20 i 40% roztworze sacharozy zawartość kwasu jabłkowego była zbliżona i mieściła się w zakresie 0,14–0,15 g/100 g, a w jabłkach odwadnianych w 61,5% roztworze sacharozy była około 2-krotnie większa.



Rys. 4. Wpływ temperatury i stężenia sacharozy na: a) zawartość kwasu askorbinowego, b) kwasowość ogólną, w jabłkach odwadnianych osmotycznie przez 180 min.

Fig. 4. The effect of temperature and sucrose concentration on: a) ascorbic acid content, b) total acid in osmodehydrated apples during 180 min.

## Wnioski

1. Odwadnianie osmotyczne jabłek w obecności kwasu askorbinowego wpłynęło na zintensyfikowanie wymiany masy pomiędzy próbkami jabłek a otaczającym roztworem osmotycznym. Dodatek tego kwasu wpłynął na nieznacznie większy ubytek zawartości wody, ale w sposób statystycznie istotny wpłynął na zwiększenie przyrostu suchej masy odwadnianych jabłek.
2. Odwadnianie osmotyczne wpłynęło na zwiększenie zawartości cukrów bezpośrednio redukujących oraz w większym stopniu cukrów ogółem. Zawartość cukrów w znacznym stopniu zależała od temperatury procesu oraz dodatku kwasu askorbinowego.
3. Zawartość kwasu askorbinowego w odwadnianych osmotycznie jabłkach uzależniona była od stężenia roztworu sacharozy oraz temperatury procesu. Podwyższe-

- nie temp. od 50 do 70°C spowodowało zwiększenie stopnia nasycenia jabłek tym kwasem, odwadnianych przez 180 min o około 17, 29 i 30%, odpowiednio przy zastosowaniu 20, 40 i 61,5% roztworu sacharozy, w stosunku do jabłek odwadnianych w niższej temperaturze.
4. Obecność kwasu askorbinowego w roztworze osmotycznym spowodowała wyraźne zmniejszenie zawartości kwasu jabłkowego w odwadnianych jabłkach. Nieznacznie większą kwasowością charakteryzowały się jabłka odwadniane w 61,5% roztworze sacharozy, natomiast w 20 i 40% roztworze wartości te były porównywalne.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] Barrera, C., Betoret N., Fito P.: Ca<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> influence on the osmotic dehydration kinetics of apple slices (var Granny Smith). *J. Food Eng.*, 2004, **65**, 9-14.
- [2] Czapski J., Radziejewska E.: Metody przedłużania trwałości warzyw i owoców mało przetworzonych. *Przem. Spoż.*, 2001, **1**, 16-19.
- [3] Fito P., Chiralt A., Barat J.M., Martinez-Monzo J., Martinez-Navarrete N.: Vacuum impregnation for development of new dehydrated products. *J. Food Eng.*, 2001, **49**, 297-302.
- [4] Kowalska H., Gierada K.: Nasycanie jabłek w celu otrzymania żywności wzbogaconej witaminą C. *Inżynieria Rolnicza*, 2005, **71/11**, 267-275.
- [5] Kowalska H.: Nasycanie marchwi chlorkiem wapnia podczas odwadniania osmotycznego. *Inżynieria Rolnicza*. 2006, **3/78**, 135-142.
- [6] Kowalska H.: Owoce i warzywa jako żywność minimalnie przetworzona. *Przem. Spoż.* 2006, **6**, 24-27.
- [7] Lazarides H.N., Katsanidis E., Nicolaidis A.: Mass transfer kinetics during osmotic preconcentration aiming at minimal solid uptake. *J. Food Eng.*, 1995, **25/2**, 115-166.
- [8] Nieto A.B., Salvatori D.M., Castro M., Alzamora S.M.: Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose OD: shrinkage, porosity, density and microscopic features. *J. Food Eng.*, 2003, **61**, 269-278.
- [9] PN-90/A75101/04. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczanie kwasowości ogółem.
- [10] PN-90/A-75101.03. Przetwory owocowe i warzywne. Oznaczenie zawartości suchej masy metodą wagową.
- [11] Rodrigues A.C.C., Cunha R.L., Hubinger M.D.: Rheological properties and colour evaluation of papaya during osmotic dehydration processing. *J. Food Eng.*, 2003, **59**, 129-135.
- [12] Spiess W.E.L., Behnlian D.: Osmotic treatments in food processing current state and future needs. *Drying 1998*, EP. Mujumdar A.S Preceedings of the DS. Greece 1998, vol. 7, 47.

### OSMOTIC DEHYDRATION OF APPLES IN SUCROSE AND ASCORBIC ACID SOLUTION

#### S u m m a r y

The aim of this study was to investigate quality of cold-pressed oils coming from Warsaw market. In each oil sensory and physicochemical quality were examined: spectrofotometric colour, acid value, perox-

ide value, anisidine value, Totox index, oxidative stability in Rancimat test and content of following elements such as: Fe, Cu, Cd, Pb, As, Hg and Zn .

The aim of this work was to investigate the effect of presence of ascorbic acid (C-vitamin) on kinetics of osmodehydration of apples. Apple cubes (10x10x10 mm) were osmotically dehydrated in 20, 40 and 61,5% sucrose solution either containing or not ascorbic acid at temperature 50 and 70°C. Treatment time ranged from 0 to 1200 minutes. Water content, weight loss, solids gain, water activity, ascorbic acid uptake, sugar uptake and apple acid content were analyzed. The results showed that mass transfer was the highest after 180 minutes of processing time. Higher temperature, acid ascorbic addition into osmotic solution and applying higher sucrose solution caused decrease of water content and water activity, but increase weight loss and solid gain in osmodehydrated apples. The higher temperature and concentration of solution caused increase apple acid content in apples. Higher sucrose concentration in solution and higher temperature, but less effect of ascorbic acid addition influenced higher sugar content (total and direct reduction sugar) in analyzed apples.

**Key words:** apples, sucrose, sugar and ascorbic acid content, osmodehydration, weight loss, total acid ☒



BEATA SĘKALSKA

## ZAWARTOŚĆ SZTUCZNYCH SUBSTANCJI SŁODZĄCYCH – ASPARTAMU, ACESULFAMU-K I SACHARYNIANU SODU W NAPOJACH DIETETYCZNYCH

### Streszczenie

Celem pracy była ocena zawartości sztucznych substancji słodzących: aspartamu, acesulfamu-K i sacharynianu sodu w ośmiu napojach dietetycznych (w pięciu napojach typu cola, w dwóch energetyzujących i w jednym pomarańczowym), które zakupiono na rynku lokalnym w Szczecinie w pierwszym kwartale 2006 roku. Zawartość badanych związków oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), polegającej na izokratycznym, chromatograficznym rozdziale próbki w kolumnie C18-RP z buforem fosforanowym 0,02 mol/l (pH 4,3) zawierającym 10% (v/v) acetonitrylu, jako fazą ruchomą, oraz detekcji UV.

Zawartość aspartamu, acesulfamu-K i sacharynianu sodu w badanych napojach dietetycznych była poniżej górnych granic ich dozwolonych ilości. Najwyższy poziom aspartamu (585,87 mg/l) i acesulfamu-K (186,13 mg/l) stwierdzono w napojach markowych, które nie zawierały w swoim składzie sacharynianu sodu. Natomiast wysokimi zawartościami sacharynianu sodu charakteryzowało się 75% napojów niemarkowych. Ponadto w jednym z nich nie stwierdzono obecności aspartamu, mimo że był on wymieniony jako jego składnik. W 87,5% badanych produktów zawarty był aspartam i acesulfam-K, a tylko w 50% występował sacharynian sodu.

**Słowa kluczowe:** sztuczne substancje słodzące, aspartam, acesulfam-K, sacharynian sodu, wysokosprawna chromatografia cieczowa

### Wprowadzenie

Dodatki do żywności pełnią istotną rolę we współczesnym przemyśle spożywczym. Generalnie, są one stosowane w celu otrzymania produktu o określonej jakości. Jednocześnie powinny gwarantować bezpieczeństwo zdrowotne żywności. Do związków tych zaliczamy m.in. sztuczne substancje słodzące: aspartam, acesulfam-K i sacharynian sodu. Służą one do wyrobu produktów o zredukowanej energii lub zawartości cukru z przyczyn zdrowotnych. W przemyśle spożywczym oznacza to wydłużony

okres trwałości artykułów żywnościowych w porównaniu z tymi, które zawierają cukier [10, 11].

Produkty spożywcze, do których najczęściej dodawane są substancje słodzące to napoje bezalkoholowe [8, 17, 40]. W zależności od zawartości cukru i środków słodzących dzielą się na trzy grupy. W napojach o obniżonej kaloryczności, w porównaniu z recepturą tradycyjną, cukier zastępuje się do 30% substancją słodzącą, a w napojach niskokalorycznych do 50%. Natomiast napoje dietetyczne nie zawierają w swoim składzie cukru, tylko substancje słodzące [16, 29].

Najszerze zastosowanie w produkcji żywności dietetycznej i niskokalorycznej w ciągu ostatnich kilku lat znalazł aspartam [27]. Jest to ester metylowy L-asparagino-L-feniloalaniny. Związek ten wykazuje słodycz 200 razy przewyższającą słodkość sacharozy, czystą bez metalicznego posmaku [19]. Oprócz słodzenia produktów żywnościowych, charakteryzuje się on również właściwościami utrwalania i wzmacniania aromatów owocowych zwłaszcza cytrusowych [22, 31]. Do uzyskania pożądanej słodyczy produktów potrzebne są minimalne ilości aspartamu, stąd uznawany jest on za środek słodzący bezkaloryczny, mimo iż jego wartość energetyczna wynosi 4 kcal/g [41]. Największą trwałość wykazuje aspartam w roztworach wodnych w zakresie pH 3-5, w którym nie dochodzi do rozkładu tego związku, a tym samym do utraty jego funkcji słodzącej [3, 14, 16].

Acesulfam-K to sól potasowa acetosulfamu – pochodna kwasu octowego [32]. Jest to związek słodszy od cukru 200-krotnie, który daje szybkie odczucie smaku słodkiego, zanikające powoli i utrzymujące się nieco dłużej niż sacharozy. W większych stężeniach pozostawia on gorzki i metaliczny posmak, z tego względu nie stosuje się go indywidualnie, ale w mieszaninach z innymi środkami słodzącymi [26, 34]. Z drugiej strony acesulfam-K wykazuje działanie synergiczne co oznacza, że w połączeniu z innymi substancjami słodzącymi ich łączna siła słodząca jest większa od słodkości poszczególnych substancji [4, 29]. W odróżnieniu od aspartamu, acesulfam-K odznacza się dużą stabilnością w środowisku wodnym. Nie stwierdza się zmian jego zawartości w roztworach wodnych w zakresie pH 3-5, typowym dla napojów bezalkoholowych [5, 6].

Sacharyna to pierwsza sztuczna substancja słodząca wprowadzona do produkcji żywności. Jest to imid kwasu o-sulfobenzoowego, słabo rozpuszczalny w wodzie, dlatego stosuje się jego sól sodową lub wapniową [6, 36]. W porównaniu z aspartamem i acesulfamem-K, sacharynę charakteryzuje znaczna siła słodzenia (300-500 razy słodsza od sacharozy) i niska cena. Pod tym względem zalicza się ją do bardzo ekonomicznym zamienników cukru w napojach bezalkoholowych. Wadą tej substancji słodzącej jest gorzki, metaliczny posmak, który wyczuwa się w miarę zwiększenia stężenia w roztworze [32]. Ten niekorzystny efekt minimalizuje się poprzez mieszanie sacharyny z innymi środkami słodzącymi. W roztworach wodnych o szerokim zakresie pH 3,3-7,0 sacharyna i jej sól sodowa wykazują dużą stabilność [4].

Sztuczne substancje słodzące z uwagi na ich bezkaloryczność są uważane za skuteczne środki w walce z otyłością, nadwagą, a ich stosowanie wspomaga leczenie cukrzycy i próchnicy zębów. Z drugiej strony, jak wynika z przeglądu piśmiennictwa [2, 13, 23, 28] formułowane są opinie na temat ich szkodliwego wpływu na organizmy ludzi i zwierząt.

W przypadku sacharyny wykazano jej działanie nowotworowe, ale tylko w stosunku do jednego gatunku zwierząt (szczurów) i gdy jest ona podawana w wysokich dawkach [37]. U ludzi obserwowano jedynie nieliczne przypadki zatrucia, nieżyty nerek, białkomocz i wysoki poziom mocznika we krwi, utrzymujący się przez lata, a także odczyny alergiczne [2, 25].

Z kolei aspartam w procesie trawienia rozkłada się na kwas asparaginowy, fenyloalaninę i nieznaczne ilości metanolu. Powstająca fenyloalanina nie jest metabolizowana do tyrozyny u ludzi obciążonych genetyczną chorobą fenyloketonurią, uwarunkowaną brakiem enzymu odpowiedzialnego za przemianę tego aminokwasu. U tych osób wysokie stężenia fenyloalaniny oraz jej metabolitów we krwi działają toksycznie oraz mogą prowadzić do nieodwracalnego uszkodzenia mózgu i przedwczesnej śmierci [38]. Dlatego też na każdym opakowaniu jednostkowym produktu zawierającego aspartam musi być umieszczone ostrzeżenie: „zawiera źródło fenyloalaniny” [33]. Ponadto stwierdzono, że po konsumpcji aspartamu mogą wystąpić w organizmie człowieka różne reakcje ze strony układu nerwowego, takie jak: bóle głowy, napady padaczkowe, upośledzenie percepcji, stany podniecenia, frustracji, depresji i ogólnego zaburzenia ustroju [1]. Wykazano również wpływ tej substancji słodzącej na rozwój guza mózgu tylko u jednego gatunku zwierząt – u szczurów [15, 28].

Z kolei acesulfam-K nie jest metabolizowany w organizmie człowieka i ulega wydaleniowi w niezmienionej postaci z moczem. Natomiast substancja ta może powodować uszkodzenia chromosomów, co w następstwie prowadzi do zmian genetycznych. W badaniu przeprowadzonym na myszach działanie genotoksyczne acesulfamu-K polegało na interakcji tego związku z DNA, która prowadziła do uszkodzenia komórek [23].

Ze względu na fakt stosowania w coraz większym zakresie substancji słodzących w krajowej produkcji środków spożywczych oraz na potencjalną możliwość ich toksycznego działania istnieje konieczność limitowania i monitorowania tych substancji w artykułach spożywczych.

Celem niniejszej pracy była ocena zawartości aspartamu, acesulfamu-K i sacharynianu sodu w napojach dietetycznych dostępnych na rynku szczecińskim.

### **Material i metody badań**

Material badawczy stanowiło osiem napojów dietetycznych zakupionych w handlu detalicznym w Szczecinie w pierwszym kwartale 2006 r. Produkty te, zgodnie

z informacją umieszczoną na etykietach, zawierały co najmniej dwie z badanych substancji słodzących (tab. 1).

Tabela 1

Charakterystyka materiału doświadczalnego.

Experimental sample characteristics.

Napój Beverage	Skład surowcowy Formula	K [kcal/100 ml]	Cena Price zł/l
A*	woda, CO <sub>2</sub> , karmel, aspartam, kwas fosforowy, cytrynian Na, kofeina, kwas cytrynowy, acesulfam K	0,328	4,90
B*	woda, CO <sub>2</sub> , karmel, cyklaminian Na, acesulfam K, aspartam, kwas ortofosforowy, kwas cytrynowy, aromaty, benzoosan Na, kofeina	0,2	4,30
C	woda, CO <sub>2</sub> , karmel, kwas cytrynowy, naturalne wyciągi owocowe i warzywne, aspartam, acesulfam K, sacharynian sodu, kofeina	2,4	3,87
D	woda, CO <sub>2</sub> , E330, E338, aromat naturalny, ekstrakt z orzeszków cola, E150d, E414, kofeina, E211, cyklaminian Na, sacharynian sodu, aspartam, konserwanty chemiczne	Brak danych	0,95
E*	woda, CO <sub>2</sub> , karmel, kwas fosforowy, aspartam, cytrynian Na, acesulfam K, kofeina, kwas cytrynowy	0,22	3,35
F*	woda, CO <sub>2</sub> , cytrynian Na, tauryna, glukuronolakton, acesulfam K, aspartam, kofeina, inozytol, niacyna, kwas pantotenowy, wit. B <sub>6</sub> i B <sub>12</sub> , aromaty, guma ksantanowa, karmel, ryboflawina	3,0	15,25
G	woda, kwas cytrynowy, CO <sub>2</sub> , tauryna, cytrynian Na, cyklaminian sodu, sacharynian sodu, aspartam, acesulfam K, kofeina, aromat identyczny z naturalnym i syntetyczny, karmel, niacyna, ryboflawina, kwas pantotenowy, wit. B <sub>6</sub> i B <sub>12</sub>	2,0	5,97
H	woda, kwas cytrynowy, sok owocowy, aromat, cyklaminian sodu, sacharynian sodu, aspartam, acesulfam K, guma arabska, estry glicerolu i żywicy roślinnej, benzoosan Na, czerwień Allura AC	1,0	0,78

Objaśnienia:/Explanatory notes:

K – kaloryczność napoju deklarowana przez producenta / caloricity of beverage declared by manufacturer; A, B, C, D, E – napoje typu cola / cola beverages; F, G – napoje energetyzujące / energetic beverages; H – napój pomarańczowy / an orange beverage; \* - napój markowy / a branded beverage.

Oznaczenie aspartamu, acesulfamu K i sacharynianu sodu w napojach dietetycznych wykonywano za pomocą chromatografii cieczowej zgodnie z normą PN-EN [30]. Badany napój odgazowywano w łaźni ultradźwiękowej (Ultron) przez 10 min i rozcieńczano 5-krotnie wodą dejonizowaną. Uzyskany roztwór sączone przez sączonek membranowy o wielkości porów 0,45 μm w warunkach próżni i poddawano analizie chromatograficznej (chromatograf cieczowy Perkin Elmer series 200).

W przypadku produktu, który zawierał w swym składzie naturalne wyciągi owocowe i warzywne, odbiałczano go za pomocą roztworów Carreza I ( $K_4[Fe(CN)_6] \times 3 H_2O$ ) i Carreza II ( $ZnSO_4 \times 7 H_2O$ ). Następnie odbiałczony napój sączone dwukrotnie, najpierw przez sączone bibułowy, potem w warunkach próżni, stosując sączone membranowy (wielkość porów 0,45  $\mu m$ ) i dozowano w objętości 10  $\mu l$  na szczyt kolumny chromatograficznej RP-C18 (220 x 4,6 mm, 5  $\mu m$ ). Analizę chromatograficzną substancji słodzących wykonywano stosując fazę ruchomą złożoną z buforu fosforanowego ( $KH_2PO_4$ ) (0,02 mol/l; pH 4,3) i acetonitrylu (90:10 v/v), typ elucji – izokratyczny, szybkość przepływu eluentów przez kolumnę chromatograficzną 1 ml/min, temp. pieca 30°C oraz detekcję UV (dł. fali 220 nm). Każdy badany napój analizowano w trzech powtórzeniach, a wyniki przedstawiono w postaci wartości średniej  $\pm$  odchylenie standardowe. W celu określenia precyzji oznaczenia substancji słodzących w badanych napojach dietetycznych obliczano względne odchylenia standardowe.

W kolejnym etapie badań oznaczano odzysk substancji słodzących i w tym celu z każdego badanego napoju przygotowano dwie próby rozcieńczone 5-krotnie wodą dejonizowaną. Druga próba zawierała dodatkowo znaną ilość wzorca badanej substancji słodzącej. Obliczenia odzysku wykonano zgodnie z poniżej przedstawionym wzorem.

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_D} \times 100\%$$

gdzie:

$C_F$  – zawartość substancji słodzącej w badanej próbie, do której dodano znaną ilość wzorca,

$C_P$  – zawartość substancji słodzącej w badanej próbie,

$C_D$  – ilość wzorca substancji słodzącej dodanego do badanej próby.

## Wyniki i dyskusja

W 2002 r. przeprowadzono analizę polskiego rynku produktów bezcukrowych. Wśród 141 takich artykułów stwierdzono obecność 17 napojów gazowanych oraz 8 niegazowanych. Najczęściej występującymi sztucznymi środkami słodzącymi były: aspartam (obecny w 68% badanego asortymentu) i acesulfam K (w 44%). W ponad 1/3 wszystkich produktów substancje te występowały łącznie, a tylko w 6% stwierdzono obecność sacharynianu sodu [18]. Z badań przeprowadzanych rok wcześniej wynika, że takich artykułów było 148. Nie podano jednak, jaką liczbę wśród nich stanowiły napoje. Wyniki tych badań wskazują na występowanie aspartamu w 66% badanych produktów, acesulfamu K w 43%, a sacharyny lub jej soli sodowej w 10% [9].

Szczeciński rynek bezalkoholowych napojów dietetycznych jest bardzo skromny. Stwierdzono występowanie ośmiu rodzaju napojów oznaczonych jako „light”, „sugar

free” lub „diet”. Wśród badanych produktów tylko jeden był napojem o smaku owocowym (pomarańczowym). Pozostałe to dwa napoje energetyzujące i pięć o smaku cola. Napoje ostatniego typu, wg Mazura [21], stanowią 38% sprzedaży ilościowej i 50% wartościowej wszystkich napojów, a 40% z nich produkowanych jest w wersji bezcukrowej.

Tabela 2

Zawartość aspartamu, acesulfamu-K i sacharynianu sodu w napojach dietetycznych.  
Aspartame, acesulfame-K and sodium saccharin content in dietetic beverages.

Napój Beverage	Aspartam Aspartame			Acesulfam-K Acesulfame-K			Sacharynian sodu Sodium saccharin		
	$\bar{x} \pm SD$ [mg/l]	RSD [%]	R [%]	$\bar{x} \pm SD$ [mg/l]	RSD [%]	R [%]	$\bar{x} \pm SD$ [mg/l]	RSD [%]	R [%]
A*	585,87 ± 2,78	0,47	97,5	39,37 ± 0,12	0,29	95,0	-	-	-
B*	349,33 ± 1,56	0,45	101,2	119,83 ± 0,87	0,73	95,0	-	-	-
C	91,80 ± 1,41	1,54	86,0	87,23 ± 0,21	0,24	82,0	45,10 ± 0,36	0,80	83,0
D	48,17 ± 0,58	1,12	106,0	-	-	-	65,70 ± 0,69	1,05	96,0
E*	104,3 ± 1,23	1,08	103,0	92,23 ± 0,31	0,33	98,7	-	-	-
F*	97,63 ± 0,59	0,60	84,0	186,13 ± 0,40	0,22	86,8	-	-	-
G	ns	ns	ns	27,03 ± 0,50	1,86	83,5	71,53 ± 0,21	0,29	85,3
H	34,83 ± 0,46	1,33	87,0	59,70 ± 0,46	0,77	82,5	77,13 ± 1,85	2,40	83,7

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x}$  – wartość średnia z 3 pomiarów / mean value of three measurements; SD – odchylenie standardowe / standard deviation; RSD – względne odchylenie standardowe / relative standard deviation; R – odzysk/recovery; ns – nie stwierdzono / not detected; (-) – nieobecny w napoju / absent in a beverage.

Pozostałe objaśnienia jak w tab. 1 / Other explanations as In table 1

Sacharynian sodu występował w 50% badanych napojów dietetycznych (tab. 2). Jednak najczęściej stosowanymi środkami słodzącymi były aspartam i acesulfam K. Ich obecność stwierdzono w siedmiu artykułach, co stanowi 87,5% badanego asortymentu. W sześciu napojach (75% materiału badawczego) te dwa środki słodzące występowały razem. Potwierdza to fakt, że producenci często wykorzystują efekt synergiczny tych substancji. Mieszanka aspartamu i acesulfamu K jest ok. 300 razy słodsza

od sacharozy, a każdy z nich stosowany osobno wykazuje słodkość o wartości najwyższej 200 [4].

W żadnym z ośmiu badanych w niniejszej pracy produktów nie została przekroczona dopuszczalna, maksymalna zawartość sztucznych substancji słodzących. W napoju A\* typu cola oznaczona ilość aspartamu (587,85 mg/l) stanowiła ok. 98% dopuszczalnego jego poziomu, który wynosi 600 mg/l. Producent, zgodnie z hasłem reklamowym tego produktu: „maksimum smaku, zero cukru”, chciał uzyskać słodczy jak najbardziej zbliżoną do artykułu słodzonego cukrem [31]. Spośród trzech badanych substancji słodzących aspartam ma smak najbardziej zbliżony do słodczy sacharozy. Jednocześnie jest najdroższy z tej grupy słodzików, co ma wpływ na wysoką cenę tego artykułu. Była ona bowiem najwyższa z cen badanych produktów typu cola. W napoju A\* występowały tylko dwa słodziki. Ilość drugiego - acesulfamu K (należący również do grupy drogich substancji słodzących) była mała i wynosiła jedynie 39,37 mg/l, co może tłumaczyć fakt tak wysokiej zawartości aspartamu.

Proporcje dodanych słodzików oraz ich ilość wpływają znacząco na smak napoju. Waszkiewicz-Robak i Świdorski [35] podają, że przeciętna zawartość aspartamu w napojach wynosi od 400 do 800 mg/l. Jednak najbardziej pożądaną słodczy, określaną w skali hedonicznej pomiędzy „dość słodki” a „słodki”, wykazują roztwory aspartamu o stężeniach ok. 400 mg/l. Według Krygiera [19], w napojach typu cola przeciętna zawartość aspartamu wynosi 550-680 mg/l, a w napojach pomarańczowych 550-900 mg/l. Górne wartości tych poziomów znacznie przekraczają jego dopuszczalną zawartość w tych produktach.

Maksymalna, dopuszczalna ilość acesulfamu-K w napojach bezalkoholowych wynosi 350 mg/l. Najwyższą jego zawartość 186,13 mg/l (co stanowi ok. 53% normy) oznaczono w napoju energetyzującym F\*, natomiast najniższą (27,03 mg/l) w napoju energetyzującym G.

Z kolei ilość sacharynianu sodu zbliżoną do najwyższej, dopuszczalnej jej wartości (80 mg/l) stwierdzono w dwóch produktach tj. w napoju G (71,53 mg/l, co stanowi 89,4% normy) i w napoju pomarańczowym (77,13 mg/l, tj. 96,4% normy). W porównaniu z aspartamem i acesulfamem K, sacharynę charakteryzuje najmniejsza dopuszczalna jej zawartość w napojach bezalkoholowych. Wynika to m.in. z faktu, że słodzik ten wśród badanych substancji słodzących wyróżnia się najwyższą słodkością.

Rodzaj oraz ilość środków słodzących, stosowanych jako dodatki do napojów, ma duży wpływ na cenę tych produktów. Najniższą ceną charakteryzowały się te napoje dietetyczne, w których stwierdzono najmniejszą zawartość aspartamu (w napoju D i napoju pomarańczowym). Wiele znanych firm wprowadza na rynek produkty tańsze w momencie, gdy ich dotychczasowy asortyment sprzedaje się gorzej. W ich recepturach znajdują wtedy zastosowanie słodziki tańsze, jak sacharyna, a producenci nie starają się nawet zniwelować jej gorzkiego, metalicznego posmaku [4, 7].

Napój D nie zawierał acesulfamu K, a ilość aspartamu była w nim niewielka. Natomiast oznaczona zawartość sacharynian sodu wynosiła 65,7 mg/l, która stanowiła ponad 82% obowiązującej jego normy. Cena tego napoju była bardzo niska i wynosiła 0,95 zł/l. Jednak najniższą ceną (0,78 zł/l) charakteryzował się napój pomarańczowy. Zawierał on najmniej aspartamu ze wszystkich badanych produktów, bo jedynie 34,83 mg/l. Ilość acesulfamu K (59,70 mg/l) była również niewielka. Natomiast w tym napoju stwierdzono najwyższą zawartość sacharynianu sodu, która wynosiła 77,13 mg/l.

W opinii Bogacza [7], w dietetycznych napojach o wyższej cenie najczęściej spotykanymi sztucznymi substancjami słodzącymi są aspartam i acesulfamu K, co potwierdzają wyniki niniejszego badania. Ponadto napoje markowe wyróżnia lepszy smak, gdyż w tym przypadku producenci minimalizują metaliczny posmak, pochodzący od sztucznych substancji słodzących.

Według informacji podanej na etykiecie badane produkty dietetyczne charakteryzowały się niską kalorycznością wynoszącą od 0,2 do 3,0 kcal/100 ml. Jak podaje Krygier [19], napoje słodzone tylko substancjami słodzącymi powinny wykazywać ok. 0,28 kcal/100 ml. Dla porównania: napój słodzony cukrem ma ok. 41 kcal/100 ml. Według danych firmy NurtaSweet przeciętna zawartość aspartamu w produktach wynosi ok. 500 mg/l. Ze względu na białkowy charakter tego związku, stanowi to jedynie 2 kcal i nadaje słodycz zbliżoną do artykułu słodzonego cukrem, który zawiera 400 kcal. W związku z tym jedna puszka napoju dietetycznego ma mniej niż 1 kcal [31].

Do oznaczenia zawartości substancji słodzących w napojach, szczególnie aspartamu i jego głównego produktu hydrolizy – fenyloalaniny, najczęściej stosuje się wysokosprawną chromatografię cieczową z detekcją spektrofluorometryczną. Wróbel i Wróbel [39] stosując tę metodę, w napoju „Diet cola” wykazali zawartość aspartamu na poziomie  $492,5 \pm 5,4$  mg/l. Natomiast w próbkach wzbogaconych o 200 i 400 mg wzorca, zawartość tej substancji wzrosła odpowiednio do wartości  $682,5 \pm 6,9$  mg/l i  $872,5 \pm 8,1$  mg/l. Z kolei, badając napój „Diet pepsi” badacze ci oznaczyli w nim  $494,1 \pm 6,7$  mg/l aspartamu. Po wzbogaceniu próbki 200 mg wzorca, ilość jego wzrosła do  $679,2 \pm 7,7$  mg/l, a po dodaniu 400 mg standardu do  $875,2 \pm 9,0$  mg/l. Wróbel i Wróbel [39] uzyskali wysoką precyzję swoich pomiarów RSD 1%, a oznaczony przez nich odzysk aspartamu w wyżej wymienionych produktach był w zakresie 95-98%. W badaniach własnych wartość odzysku tej substancji słodzącej w napojach dietetycznych wynosiła od 84 do 106%, a precyzja tych pomiarów uzyskała najniższą wartość RSD 0,45% w napoju B\*, a najwyższą RSD 1,54% w napoju C.

Dodatkowo Wróbel i Wróbel [39] oznaczyli zawartość aspartamu i fenyloalaniny w napojach dietetycznych (cola i pepsi), porównując metodę HPLC z detekcją spektrofotometryczną i spektrofluorometryczną. Badacze ci wykonali pięć pomiarów napoju pobranego z tej samej puszkii coli dietetycznej. Przy użyciu detekcji spektrofluorometrycznej zawartość aspartamu w tym napoju wyniosła  $492,5 \pm 5,4$  mg/l, natomiast sto-



sując detekcję spektrofotometryczną uzyskali wynik wyższy o 3,2 mg, tj.  $495,7 \pm 6,2$  mg/l. Podczas pomiarów, w których pobrali próbki z pięciu różnych puszek tego napoju uzyskali następujące wyniki: przy wykorzystaniu detekcji spektrofluorometrycznej  $494,3 \pm 9,7$  mg/l, a spektrofotometrycznej  $496,3 \pm 11,1$  mg/l.

Badacze ci oznaczali również zawartość aspartamu w pepsii dietetycznej. W analizie, w której pobierali pięć próbek z tej samej puszkii, zawartość aspartamu, analogicznie jak w przypadku coli dietetycznej, była wyższa przy użyciu detekcji spektrofotometrycznej ( $497,3 \pm 7,8$  mg/l), w porównaniu z detekcją spektrofluorometryczną ( $494,1 \pm 6,7$  mg/l). Z kolei pobierając próbki z pięciu różnych puszek tego napoju zaobserwowali oni również wyższy poziom aspartamu podczas badania z użyciem detekcji spektrofotometrycznej ( $495,1 \pm 13,3$  mg/l), niż w przypadku analizy spektrofluorometrycznej ( $492,7 \pm 2,0$  mg/l). Wróbel i Wróbel [39] wykazali, że detekcja spektrofluorometryczna charakteryzuje się wyższą precyzją w porównaniu z detekcją spektrofotometryczną oraz zwiększa ona czułość analizy i czyni ją również bardziej specyficzną i selektywną.

Z kolei Gibbs i wsp. [12] oznaczyli zawartości aspartamu w produktach żywnościowych metodą HPLC-RP (chromatograf Hewlett-Packard 1090) oraz przy użyciu chromatografii jonowymiennej (IEC) (wysokosprawny analizator aminokwasów Beckman 6300). Następnie uzyskane wyniki porównali z wartościami oznaczeń przeprowadzonych przez Mulchandani i wsp. [24] za pomocą biosensorów.

Jednym z badanych przez nich artykułów była pepsii dietetyczna, w której producent deklarował obecność 550 mg/l aspartamu. W badaniu z wykorzystaniem HPLC poziom tej substancji wynosił  $550,0 \pm 5,0$  mg/l, a w analizie za pomocą IEC  $530,0 \pm 5,0$  mg/l. W tym samym produkcie Mulchandani i wsp. [24] oznaczyli aspartam w ilości 580,0 mg/l. Wyniki Gibbs i wsp. [12] wykazały, że poziom słodzika oznaczony metodą HPLC był zgodny z deklarowanym przez producenta oraz że metoda ta jest szybka, dokładna i charakteryzuje się dużą powtarzalnością. W związku z powyższym może być stosowana w rutynowych analizach i kontrolach jakości produktów zawierających aspartam.

Kolejne substancje słodzące, acesulfam-K i sacharynian sodu oznaczyli Lehkoživova i wsp. [20] za pomocą metody izotachoforezy kapilarnej (ITP). Materiał badawczy stanowiły napoje bezalkoholowe dostępne na rynku czeskim i słowackim. Najwyższą zawartość acesulfamu-K 189,19 mg/l badacze ci uzyskali w napoju cola-cola light, a najniższą 1,65 mg/l w napoju kolča (flavour cola). Wartości względnych odchyłeń standardowych tych pomiarów mieściły się w przedziale 0,05-2,84%. W przypadku sacharynianu sodu również napój kolča (flavour cola) zawierał jego najniższą ilość 4,86 mg/l (co stanowi 6,11% normy), natomiast najwyższą zawartość tej substancji słodzącej 73,13 mg/l (tj. 91,41% normy) oznaczono w napoju senza – l'adový čaj ci-

trón (lemon ice tea). Pomiary te wykonano z precyzją, której wartości RSD były w zakresie 0,18-4,75%.

Natomiast w badaniach własnych precyzja oznaczenia acesulfamu-K i sacharynianu sodu w napojach dietetycznych uzyskała wartości RSD odpowiednio w przedziałach 0,22-1,86% i 0,29-2,40%. Wykonane odzyski tych substancji miały zbliżone wartości i wynosiły w przypadku acesulfamu-K 82,5-98,7%, a sacharynianu sodu 83-96%. Uzyskane wyniki wskazują, że metoda chromatografii cieczowej, w porównaniu z izotachoforezą kapilarną, charakteryzuje się lepszą precyzją oraz bardzo dobrą dokładnością i, jak w przypadku aspartamu, może być ona stosowana do rutynowej analizy żywności, zawierającej wyżej wymienione substancje słodzące.

### Wnioski

1. Oznaczone zawartości aspartamu, acesulfamu K i sacharynianu sodu w badanych napojach dietetycznych były poniżej górnych granic dozwolonych ich ilości.
2. Najwyższą ilość aspartamu i acesulfamu-K stwierdzono w napojach markowych, które nie zawierały w swoim składzie sacharynianu sodu.
3. Wysoka zawartość sacharynianu sodu charakteryzowała 75% badanych napojów niemarkowych. Ponadto w jednym z nich nie stwierdzono obecności aspartamu, mimo iż był wymieniony jako jego składnik.
4. Obecność aspartamu i acesulfamu-K stwierdzono w składzie 87,5% badanego asortymentu, a tylko w 50% występował sacharynian sodu.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] American Dietetic Association: Position of the American Dietetic Association: Use of Nutritive and nonnutritive sweeteners. J. Am. Diet. Assoc., 2004, **2**, 255-275.
- [2] Arnold D.L.: Toxicology of saccharin. Fundam. Appl. Toxicol., 1984, **4 (5)**, 674-685.
- [3] Bogacz A., Lewczuk A.: Intensywne substancje słodzące - szansa dla polskiego producenta i konsumenta (1). Przem. Ferm. Owoc.-Warz., 2002, **4**, 15-16.
- [4] Bogacz A., Lewczuk A.: Intensywne substancje słodzące - szansa dla polskiego producenta i konsumenta (2). Przem. Ferm. Owoc.-Warz., 2002, **5**, 14-15.
- [5] Bogacz A.: Intensywne substancje słodzące - szansa dla polskiego producenta i konsumenta (4). Przem. Ferm. Owoc.-Warz., 2002, **7-8**, 60.
- [6] Bogacz A.: Intensywne substancje słodzące - szansa dla polskiego producenta i konsumenta (5). Przem. Ferm. Owoc.-Warz., 2002, **9**, 19-20.
- [7] Bogacz A.: Napoje na słodzikach - ekonomia, marketing czy zdrowie? Przem. Ferm. Owoc.-Warz., 2002, **4**, 23.

- [8] Bogacz A.: Środki słodzące - harmonizacja prawa i zastosowań w Europie. *Przem. Spoż.*, 1996, **2**, 43-44.
- [9] Bortkun O.: Sacharydy i substancje słodzące w produkcji żywności (3). *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 2002, **5**, 16.
- [10] Chen Q., Mou S., Liu K., Yang Z., Ni Z.: Separation and determination of four artificial sweeteners and citric acid by high-performance anion-exchange chromatography. *J. Chromat. A.*, 1997, **771**, 135-143.
- [11] Chen Q., Wang J.: Simultaneous determination of artificial sweeteners, preservatives, caffeine, theobromine and theophylline in food and pharmaceutical preparations by ion chromatography. *J. Chromat. A.*, 2001, **937**, 57-64.
- [12] Gibbs B., Intez A., Mulligan C.: Simple and rapid HPLC methods for the determination of aspartame and its metabolites in foods. *J. Chromat. A.*, 1996, **752**, 372-377.
- [13] Goerss A.L., Wagner C.G., Hill W.L.: Acute effects of aspartame on aggression and neurochemistry of rats. *Life Sci.*, 2000, **67**, 1325-1329.
- [14] Homler B.E.: Properties and stability of aspartame. *Food Technol.*, 1984, **7**, 50-55.
- [15] Ishii H.: Incidence of brain tumors in rats fed aspartame. *Toxicol. Lett.*, 1981, **7**, 433-437.
- [16] Jędrzejczyk H.: Składniki recepturowe napojów bezalkoholowych na rynku polskim. *Przem. Spoż.*, 1996, **2**, 13-15.
- [17] Karczmarz A.: Napoje - nowe możliwości. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 2002, **2**, 2-3.
- [18] Krygier K., Jasiński J.: Polski rynek produktów bezcukrowych. *Przem. Spoż.*, 2002, **5**, 14-16.
- [19] Krygier K.: Możliwości stosowania sztucznego środka słodzącego aspartamu do produkcji żywności niskokalorycznej. *Przem. Spoż.*, 1992, **2**, 37-39.
- [20] Lehkoživová J., Karovičová J., Kohajdová M.S., Šimonová I.: Isotachophoretic analysis of the artificial sweeteners and time-intensity sweetness evaluation of soft drinks. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **3 (48)**, 76-85.
- [21] Mazur P.: Rynek soków i napojów w Polsce. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 2003, **9**, 11.
- [22] Modzelewska J., Mączyńska D.: Aspartam – nowy środek słodzący dopuszczony w Polsce do produkcji żywności dietetycznej. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1991, **4**, 16-17.
- [23] Mukherjee A., Chakrabarti J.: *In vivo* cytogenic studies on mice exposed to acesulfame K - a non-nutritive sweetener. *Food Chem. Toxicol.*, 1997, **35**, 1177-1179.
- [24] Mulchandani A., Male K.B., Luong J.H.T., Gibbs B.F.: Enzymatic assay technique for the determination of aspartame. *Anal. Chim. Acta*, 1990, **234**, 465-469.
- [25] Nikonorov M., Urbanek-Karłowska B.: Toksykologia żywności. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1987, s. 234-237.
- [26] Nutrinova: Sunett: bezpieczny acesulfam K Nutrinovy - Artykuł techniczny. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 2002, **6**, 20-21.
- [27] Okolska G., Skrzypek B.: Substancje słodzące zastępujące cukier w polskim przemyśle spożywczym. *Bezpieczna Żywność*, 1996, **1-2**, 24-27.
- [28] Olney J., Farber N.B., Spitznagel E., Robins L.N.: Increasing brain tumor rates: is there a link to aspartame? *J. Neuropathol. Explor. Neurol.*, 1997, **56(1)**, 107-109.
- [29] Owczarek L., Jasińska U., Mączyńska D., Zdziennicka D.: Acesulfam K oraz walory kompozycji słodzącej z jego udziałem w zastosowaniu do soków przecierowych i napojów. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 1996, **5**, 24-25.
- [30] PN-EN 12856: 2002. Artykuły żywnościowe. Oznaczenie zawartości acesulfamu-K i sacharyny. Metoda chromatografii cieczowej.
- [31] Pomianowski W.: NutraSweet, przekonajmy się, co możemy razem osiągnąć. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 1998, **4**, 3-4.
- [32] Pordąb Z.: Charakterystyka sztucznych środków słodzących. *Przeł. Gastr.*, 1996, **6**, 16-17.

- [33] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 23 kwietnia 2004 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu. Dz. U. 2004 r., Nr 94, poz. 933.
- [34] Schiffam S., Crofton V., Beeker T.: Sensory evaluation of soft drinks with various sweeteners. *Physical Behav.*, 1985, **34**, 369-377.
- [35] Waszkiewicz-Robak B., Świdorski F.: Wybrane właściwości funkcjonalne substancji intensywnie słodzących. *Przem. Spoż.*, 2000, **4**, 24-35.
- [36] Waszkiewicz-Robak B.: Słodycz pod kontrolą. *Przegl. Gastr.*, 2002, **1**, 10-11.
- [37] Whysner J., Williams G.: Saccharin mechanistic data and risk assessment: urine composition, enhanced cell proliferation and tumor promotion. *Pharmacol. Therapy*, 1996, **71(1/2)**, 225-252.
- [38] Wilska-Jeszka J.: Środki słodzące – ich charakterystyka oraz aspekty zdrowotne. *Przem. Spoż.*, 2002, **3**, 28-32.
- [39] Wróbel K., Wróbel K.: Determination of aspartame and phenylalanine in diet soft drinks by HPLC with direct spectrofluorometric detection. *J. Chromatogr. A.*, 1997, **733**, 163-168.
- [40] Zaremba R.: Dokąd zmierza europejski rynek napojów? *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 2004, **7-8**, 20.
- [41] Zdziennicka D., Jasińska U.: Produkty owocowe słodzone aspartamem. *Przem. Spoż.*, 1995, **3**, 97.

#### ARTIFICIAL SWEETENERS: ASPARTAME, ACESULFAME-K AND SODIUM SACCHARIN CONTENT IN DIETETIC BEVERAGES

##### S u m m a r y

The objective of the research was determination of artificial sweeteners: aspartame, acesulfame-K and sodium saccharin in eight dietetic beverages (five diet colas, two energetic drinks and one orange beverage) which were purchased from local market in Szczecin in the first three months of 2006. The content of the sweeteners in beverages were measured by high-performance liquid chromatography (HPLC). This procedure was based on isocratic, chromatographic separation on reversed-phase column C18 with phosphate buffer solution 0,02 mol/l (pH 4,3) containing 10 % (v/v) acetonitrile as the mobile phase, and ultraviolet (UV) absorbance detection.

Aspartame, acesulfame-K and sodium saccharin content were below the upper limits of their permitted norms for soft drinks in determined dietetic beverages. The highest levels of aspartame (585,87 mg/l) and acesulfame-K (187,13 mg/l) were detected in branded beverages, which did not contain in their composition sodium saccharin. Whereas 75% non-branded beverages were characterized by high content of sodium saccharin. Moreover, the presence of aspartame in one of them was not noticed, although the sweetener was numbered as an ingredient in this product. In about 87,5% of products under study aspartame and acesulfame-K were identified while only 50% of the ones contained sodium saccharin.

**Key words:** artificial sweeteners, aspartame, sodium saccharin, acesulfame-K, high-performance liquid chromatography ☒

PIOTR POKRZYWA, EWA CIEŚLIK, KINGA TOPOLSKA

## OCENA ZAWARTOŚCI MIKOTOKSYN W WYBRANYCH PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH

### Streszczenie

Celem niniejszej pracy było określenie zanieczyszczenia produktów spożywczych znajdujących się w obrocie na terenie woj. małopolskiego następującymi mikotoksynami: aflatoksynami B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoksyną A oraz patuliną. W 70% analizowanych próbek nie stwierdzono obecności mikotoksyn. Obecność tych związków wykazano w 74 próbkach, jednak ich stężenie w żadnym przypadku nie przekroczyło dopuszczalnych limitów. Wśród 91 próbek badanych na obecność sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> mikotoksyny stwierdzono w 21 próbkach ziół i przypraw oraz 8 próbkach rodzynek. Obecność ochratoksyny A stwierdzono w 42 ze 107 badanych próbek. W większości badanych próbek zawartość tej mikotoksyny była na niskim poziomie. Patulinę zidentyfikowano w 2 z 50 badanych próbek soku jabłkowego.

**Słowa kluczowe:** zanieczyszczenie mikotoksynami, aflatoksyny, ochratoksyna A, patulina

### Wprowadzenie

Mikotoksyny (produkty wtórnego metabolizmu grzybów strzępkowych określane potocznie mianem pleśni) zaliczane są do naturalnych zanieczyszczeń żywności i surowców wykorzystywanych do jej produkcji [2].

Ze względu na wszechobecność grzybów strzępkowych i odporności wytwarzanych przez nie mikotoksyn na większość czynników fizykochemicznych, skażeń tymi substancjami nie można całkowicie wyeliminować. Obecność mikotoksyn w żywności i płodach rolnych, a stąd ich negatywny wpływ na zdrowie człowieka, zależy od wielu czynników (m.in. klimatu, kultury rolnej, technologii przetwarzania surowców) powiązanych w różny sposób i jest w pewnych warunkach środowiskowych nie do uniknięcia [18]. Produkty rolne mogą ulec zanieczyszczeniu na etapie rozwoju rośliny na polu,

---

*Mgr inż. P. Pokrzywa, Oddział Higieny Żywności, Żywnienia i Przedmiotów Użytku, Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Krakowie, ul. Prądnicka 76, 31-202 Kraków, prof. dr hab. inż. E. Cieślak, dr K. Topolska, Małopolskie Centrum Monitoringu i Atestacji Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Akademia Rolnicza, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków*

poprzez nieodpowiedni zbiór, jak też w trakcie obróbki, przechowywania i transportu. Wiele mikotoksyn jest niewrażliwych na obróbkę cieplną, w wyniku czego są stabilne podczas standardowych procesów przygotowywania żywności i mogą pozostawać w produkcji długo nawet po zaniku pleśni [4].

Dotychczas zidentyfikowano około 400 mikotoksyn, wśród których najlepiej poznane to aflatoksyny, ochratoksyny, trichoteceny, fumonizyny, zearalenon oraz patulina [2].

Głównym producentem aflatoksyn są toksynotwórcze szczepy *Aspergillus flavus*. Do zanieczyszczenia tymi mikotoksynami produktów rolnych, m.in. orzechów ziemnych, kukurydzy czy nasion bawełny dochodzi w trakcie wegetacji roślin. Jednak największe stężenie aflatoksyn obserwuje się w artykułach rolnych w trakcie ich przechowywania w nieodpowiednich warunkach [4]. Kukurydza, orzechy ziemne, nasiona bawełny, orzechy brazylijskie i pistacje są artykułami najbardziej podatnymi na zanieczyszczenie tymi mikotoksynami [7, 8].

Ochratoksyna A (OTA) jest wytwarzana przez *Penicillium verrucosum* (w klimacie umiarkowanym i chłodnym) oraz niektóre gatunki *Aspergillus* (w cieplejszych i tropikalnych obszarach świata). Uważa się, że głównym czynnikiem powodującym zanieczyszczenie żywności i pasz jest powstawanie ochratoksyny po zbiorze [4]. Mikotoksyna ta wykrywana jest najczęściej w surowcach źle wysuszonych oraz składowanych w nieodpowiednich warunkach wilgotności i temperatury. Oprócz zbóż stwierdzono występowanie OTA w wielu innych środkach spożywczych, w tym w nasionach soi, fasoli, ciecierzycy, ziarnach surowej kawy, ziarnach kakao, winie i soku z winogron, piwie, przyprawach i przetworach mięsnych zawierających krew. Stwierdza się ją również w niektórych fermentowanych produktach, np. w sosie sojowym [2, 4]. Wysoką zawartością OTA charakteryzują się również suszone owoce: rodzynki i porzeczki [3].

Patulina jest toksycznym metabolitem wtórnym niektórych gatunków grzybów, zarówno z rodzaju *Aspergillus*, jak i *Penicillium*. W warunkach naturalnych patulinę wykrywa się najczęściej w jabłkach i soku jabłkowym, a w mniejszym stopniu w owocach z objawami brązowej zgnilizny (*brown rot*), takich jak: banany, ananasy, winogrona, brzoskwinie, morele i pomidory [4, 17]. Wykryć ją można również (choć w niewielkich ilościach) w spleśniałych kompotach i soku gruszkowym [4].

Mikotoksyny mogą wywoływać u ludzi i zwierząt efekty toksyczności o charakterze ostrym, podoстрыm lub przewlekłym, wykazują również działanie kancerogenne i teratogenne. Chociaż ostre efekty są obserwowane wyjątkowo rzadko, to długotrwałe narażenie nawet na działanie ich niskiego stężenia może powodować różne choroby przewlekłe, np. nowotwory wątroby i nowotwory nerek [1, 2, 4, 18]. Dlatego też istnieje konieczność monitorowania występowania tych związków w artykułach spożywczych.

Aktualnie obowiązującym (od 1 marca 2007 roku) w Polsce aktem prawnym w zakresie zanieczyszczenia środków spożywczych mikotoksynami jest rozporządze-

nie Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych (Dz. Urz. WE L 364 z 20.12.2006).

Celem niniejszej pracy było określenie zanieczyszczenia wybranych produktów spożywczych znajdujących się w obrocie na terenie woj. małopolskiego następującymi mikotoksynami: aflatoksynami B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoksyną A oraz patuliną.

### Material i metody badań

Material do badań stanowiły próbki produktów spożywczych pobranych w punktach handlowych województwa małopolskiego w latach 2004- 2006 roku (tab. 1).

Tabela 1

Material użyty do analiz.  
Analysed samples.

Mikotoksyna Mycotoxin	Grupa produktów Group of food products	Liczba próbek [lata] The number of samples [years]		
		2004	2005	2006*
Suma aflatoksyn (B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> ) Aflatoxins sum (B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> )	Zioła i przyprawy Herbs and spices	27	21	4
	Kukurydza i przetwory Corn and its products	0	20	2
	Owoce suszone Dried fruits	0	10	7
Ochratoksyna A Ochratoxin A	Mąka / Flour	29	9	4
	Przetwory zbożowe Cereal products	19	9	5
	Zboża / Grain	0	9	1
	Owoce suszone Dried fruits	0	10	0
	Przetwory i produkty owocowe Fruit products and its products	0	0	8
	Wino /Wine	0	0	4
Patulina Patulin	Sok jabłkowy Apple juice	21	21	8
Ogółem / Total	-	96	109	43

I półrocze / I term

Zawartość sumy aflatoksyn (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>) oraz ochratoksyny A oznaczano metodą immunoenzymatyczną przy użyciu testu RIDASCREEN® Aflatoxin Total oraz szybkiego testu RIDASCREEN® Ochratoksyna A. Poziom patuliny oznaczano metodą chromatografii HPLC, zgodnie z normą PN-EN 14177:2004.

## Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań dotyczące mikotoksyn oceniano pod wzgłędem przekroczenia najwyższych dopuszczalnych poziomów (NDP) zawartych w rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001, wielokrotnie zmienianych w przypadku mikotoksyn [9-16]. Wartości NDP podane w pracy po wprowadzeniu aktualnie obowiązującego rozporządzenia Komisji (WE) Nr 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 roku nie uległy zmianie. W związku z tym, że zawartość mikotoksyn we wszystkich badanych próbkach nie przekroczyła dopuszczalnych poziomów, otrzymane wyniki przedstawiono jako procent najwyższych dopuszczalnych poziomów (% NDP).

Wśród 91 próbek badanych na obecność sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, mikotoksyny te stwierdzono w 21 próbkach ziół i przypraw oraz 8 próbkach rodzynek. W grupie ziół i przypraw zawartość tych mikotoksyn w zakresie do 2,5 µg/kg tj. do 25% obowiązującego NDP stwierdzono w 15 próbkach: pieprzu, gałki muskatołowej, chili, imbiru oraz kurkumy, natomiast w 6 próbkach poziom tych związków wahał się w granicach od 2,6 do 5,0 µg/kg (tj. 26-50% NDP). Badania dotyczące owoców suszonych wykazały natomiast obecność aflatoksyn w 8 z 17 badanych próbek rodzynek, przy czym tylko w jednej z nich w zakresie 26-50% NDP. Z kolei poziom tych mikotoksyn we wszystkich badanych próbkach kukurydzy konserwowej (2 próbki), mąki kukurydzianej (3) i płatków kukurydzianych (14) był poniżej granicy oznaczalności metody. Wyniki badań sumy aflatoksyn przedstawiono w tab. 2.

Obecność ochratoksyny A stwierdzono w 42 ze 107 badanych próbek. W większości badanych próbek zawartość tej mikotoksyny była na niskim poziomie. W grupie: mąka i przetwory zbożowe jej obecność wykazano w 16 z 75 badanych próbek, przy czym zawierała ją tylko mąka pszenna, w przeciwieństwie do żytniej. Wśród przetworów zbożowych obecność tej mikotoksyny na poziomie stanowiącym do 25% obowiązującego NDP stwierdzono w 6 próbkach, z których aż 4 z nich stanowiła kasza jęczmienna, natomiast w granicach do 50% NDP w 2 (kaszy jęczmiennej i kaszy gryczanej). Ochratoksynę A stwierdzono w 9 z 10 badanych próbek zbóż, z czego 7 wyników mieściło się w granicach 26-50% NDP, a były to próbki pszenicy, biopszenicy i żyta. Poziom tej mikotoksyny w rodzynekach również nie przekroczył dopuszczalnego poziomu (8 wyników w zakresie do 25% NDP oraz 1 w zakresie do 50% NDP), przy czym jej obecność wykazano aż w 90% analizowanych próbek. Spośród badanych próbek przetworów i produktów owocowych oraz wina ochratoksynę A oznaczono w 8 z 12 badanych próbek. W soku winogronowym zawartość tej mikotoksyny wahała się w granicach do 25% NDP. Natomiast w jednej próbce czerwonego wina oraz w jednej wina białego stwierdzono ochratoksynę A odpowiednio na poziomie do 50 i do 75% obowiązującego NDP. Wyniki analizy zawartości ochratoksyny A w produktach spożywczych przedstawiono w tab. 3.



Tabela 2

Liczba prób produktów spożywczych, w których oznaczono zawartość sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, w podanych zakresach wartości.

The number of product samples, where the content of aflatoxins sum: B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> was determined.

Produkt Food product	Zawartość sumy aflatoksyn B <sub>1</sub> B <sub>2</sub> G <sub>1</sub> G <sub>2</sub> The content of aflatoxins sum B <sub>1</sub> B <sub>2</sub> G <sub>1</sub> G <sub>2</sub>					
	< pgo*	<2,5µg/kg ≤25% NDP	2,6-5,0 µg/kg 26-50% NDP	5,1-7,5 µg/kg 51-75% NDP	>7,5µg/kg 76-100% NDP	NDP µg/kg
Zioła i przyprawy: Herbs and spices:	31	15	6	-	-	10
Pieprz Black pepper	8	6	2	-	-	-
Gałka muszkatołowa Nutmeg	3	3	1	-	-	-
Papryka słodka Sweet pepper	9	-	1	-	-	-
Chili Chili pepper	3	2	2	-	-	-
Imbir Ginger	5	3	-	-	-	-
Kurkuma Turmeric	3	1	-	-	-	-
Suszone owoce: Dried fruits: Rodzynki / Raisins sec	9	7	1	-	-	10

Objaśnienia; / Explanatory notes:

\* <pgo - wyniki poniżej granicy oznaczalności metody / results under detection limit.

Zawartość patuliny stwierdzono w 2 z 50 badanych próbek soku jabłkowego, a uzyskane wyniki nie przekraczały dopuszczalnej zawartości tej mikotoksyny, przy czym jeden mieścił się w zakresie do 25% obowiązującego NDP, natomiast drugi pomiędzy 76-100% najwyższego dopuszczalnego poziomu.

Tabela 3

Liczba prób produktów spożywczych, w których oznaczono zawartość ochratoksyny A, w podanych zakresach wartości.

The number of product samples, where the content of ochratoxin A was determined in the following ranges.

Produkt Food product	Zawartość ochratoksyny A The content of ochratoxin A					
	< pgo*	<7,5µg/kg ≤25% NDP	0,76-1,5 µg/kg 26-50% NDP	5,1-7,5 µg/kg 51-75% NDP	>7,5µg/kg 76-100% NDP	NDP µg/kg
Przetwory zbożowe: Cereal products:	25	6	2	-	-	3
Kasza jęczmienna Barley	15	4	1	-	-	-
Kasza gryczana Buckwheat	1	1	1	-	-	-
Kasza manna Semolina	2	1	-	-	-	-
Kasza jaglana Millet	4	4	-	-	-	-
Płatki jęczmienne Barely meal	3	3	-	-	-	-
Płatki owsiane Oatmeal	-	-	-	-	-	-
Produkt Food product	< pgo*	<1,25 µg/kg	1,26-2,5 µg/kg	2,6-3,75 µg/kg	>3,76 µg/kg	NDP µg/kg
Zboża: Cereals:	10	1	2	7	-	5
Pszenica / Wheat	5	-	-	2	-	-
Biopszenica / Bio-wheat	2	1	2	2	-	-
Żyto / Rye	2	-	-	2	-	-
Jęczmień / Barley	1	-	-	1	-	-
Produkt Food product	< pgo*	<2,5 µg/kg	2,6-5,0 µg/kg	5,1-7,5 µg/kg	>7,6 µg/kg	NDP µg/kg
Suszone owoce: Dried fruits: Rodzynki Raisins sec	1	2	7	-	-	5
Produkt Food product	< pgo*	<0,5µg/kg	0,6-1,0 µg/kg	1,1-1,5 µg/kg	>1,6 µg/kg	NDP µg/kg
Przetwory i produkty owocowe: Fruit products	1	2	7	-	-	5
Sok winogronowy Grape juice	1	2	7	-	-	-
Wino: Wino białe / White wine Wino czerwone / Red wine	2	-	1	1	-	2

## Wnioski

1. Wśród 246 analizowanych w latach 2004-2006 próbek artykułów spożywczych, w 70% z nich nie stwierdzono obecności mikotoksyn (sumy aflatoksyn B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoksyny A, oraz patuliny). Jednak obecność tych związków wykazano w 74 próbkach, przy czym ich stężenie w żadnym przypadku nie przekroczyło dopuszczalnych limitów.
2. Tylko jedna próbka soku jabłkowego charakteryzowała się zawartością patuliny przekraczającą 75% NDP, natomiast jedna próbka wina białego była zanieczyszczona ochratoksyną A na poziomie 51-75% NDP. Ogólnie, zawartość mikotoksyn na poziomie od 26-50% NDP stwierdzono w 19 próbkach, w tym w 7 z nich obecne były aflatoksyny (w grupie ziola i przyprawy oraz w rodzynkach), natomiast w 12 - ochratoksyna A (w mące, przetworach zbożowych, zbożach, rodzynkach oraz winie czerwonym) i w 1 – patulina. W pozostałych próbkach zawartość mikotoksyn stanowiła do 25% NDP.
3. Produkty żywnościowe dostępne na rynku spełniają obowiązujące wymagania dotyczące zanieczyszczenia mikotoksynami i nie stwarzają zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów.

## Literatura

- [1] Bennet J.W., Klich M.: Mycotoxins. Clin. Mikrobiol. Rev., 2003, **16**, 497-516.
- [1] Czerwiecki L.: Mikotoksyny w żywności jako czynnik zagrożenia zdrowotnego. Żywność, Żywnienie a Zdrowie, 1997,**4**, 293-300.
- [3] Ochratoksyna A – poważny problem w polskiej żywności. W: Profilaktyka i higiena. Biuletyn dla pracowników działów badania żywności 2001, **2**, 1.
- [4] Pittet A.: Natural occurrence of mycotoxins in foods and feeds – an updated review. Rev. Med. Vet., 1998, **149** (6), 479-492.
- [5] Postupolski J.: Ochratoksyna A w dziennych racjach pokarmowych, surowicy krwi matki i płodu oraz w mleku kobiecym. Rozprawa doktorska, PZH, Warszawa 1999.
- [6] Postupolski J., Rybińska K., Szczęsna M., Karłowski K., Ledzion. E.: Przegląd dokumentów Unii Europejskiej dotyczących zanieczyszczenia żywności aflatoksynami. Roczniki PZH, 1999, **1**, 57-67.
- [7] Rapid Alert System for Food and Feed Annual Report 2004 <http://ec.europa.eu>
- [8] Rapid Alert System for Food and Feed Annual Report 2005 <http://ec.europa.eu>
- [9] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 466/2001 z dnia 8 marca 2001 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. (Dz. Urz. WE L 77 z 16.03.2001 ).
- [10] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 257/2002 z dnia 12 lutego 2002 r. zmieniające rozporządzenie Komisji (WE) Nr 194/97 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych oraz rozporządzenie Komisji (WE) nr 466/2001 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy dla niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. (Dz. Urz. WE L 41 z 13.02.2002)
- [11] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 1425/2003 z dnia 11 sierpnia 2003 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do patuliny (Dz. Urz. WE L 203 z 12.08.2003)


- [12] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 2174/2003 z dnia 12 grudnia 2003 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do aflatoksyn (Dz. Urz. WE L 326 z 13.12.2003)
- [13] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 455/2004 z dnia 11 marca 2004 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do patuliny (Dz. Urz. WE L 74 z 12.03.2004)
- [14] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 683/2004 z dnia 13 kwietnia 2004 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w zakresie aflatoksyn i ochratoksyny A w żywności dla niemowląt i małych dzieci. (Dz. Urz. WE L 106 z 15.04.2004)
- [15] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 123/2005 z dnia 26 stycznia 2005 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do ochratoksyny A. (Dz. U. Nr L 25 z 28.01.2005)
- [16] Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 856/2005 z dnia 4 lutego 2005 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 466/2001 w odniesieniu do toksyny *Fusarium*. (Dz. Urz. WE L 143 z 07.06.2005)
- [17] Szymczyk K., Szteke B., Goszcz H.: Występowanie patuliny w krajowych sokach jabłkowych. Roczniki PZH, 2004, **3**, 255-260.
- [18] Varga J., Péteri Z., Tábori K., Téren J., Vágvölgyi C.: Degradation of ochratoxin A and other mycotoxins by *Rhizopus* isolates. Int. J. Food Microb., 2005, **99**, 321-328.

#### THE EVALUATION OF MYCOTOXINS CONTENT IN SELECTED FOOD PRODUCT

##### S u m m a r y

The aim of this study was to evaluate the contamination of food product present on market of the Małopolska Province by mycotoxins: aflatoxins B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, ochratoxin A and patulin. [-] In 70% of analysed samples mycotoxins were absent. However, in 74 samples these compounds were present, but under permissible limits.

Among 91 analysed samples, aflatoxins were present in 21 samples of herbs and spices group, and in 8 samples of raisins sec. The presence of ochratoxin A was noted in 42 from 107 samples, but mostly on low level. Patulin was showed in 2 from 50 samples of apple juice.

**Key words:** mycotoxins contamination, aflatoxins, ochratoxin A, patulin 

AGATA SZYMKIEWICZ, LUCJAN JĘDRYCHOWSKI, ANETA WAGNER

## WPLYW OBRÓBKI TERMICZNEJ I HYDROLIZY ENZYMATYCZNEJ NA ALERGENNOŚĆ BIAŁEK GROCHU

### Streszczenie

Nasiona roślin strączkowych należą do produktów, które najczęściej są przyczyną alergii pokarmowych. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu procesu gotowania i modyfikacji enzymatycznej na alergenne właściwości białek grochu.

Stwierdzono stosunkowo wysoką odporność białek grochu na termiczną obróbkę. Proces gotowania zmniejszył ich alergenicność o ok. 25-50% w stosunku do alergenicności produktu niemodyfikowanego. Hydroliza enzymatyczna okazała się bardziej efektywna i powodowała zmniejszenie alergennych właściwości białek grochu o ok. 47-70%. Wykazano, że proces hydrolizy z wykorzystaniem trypsyny z większą skutecznością redukuje alergenicność białek grochu niż proces prowadzony przy użyciu Alkalazy.

W otrzymanych hydrolizatach oceniano również immunoreaktywność poszczególnych białek grochu (albuminy, leguminy i wicyliny), wykorzystując królicze przeciwciała klasy G, uzyskane w stosunku do wyizolowanych i oczyszczonych frakcji. Stwierdzono, że po hydrolizie enzymatycznej immunoreaktywność wicyliny pozostawała ciągle na wysokim poziomie, zwłaszcza po procesie prowadzonym przy udziale Alkalazy. Można zatem wnioskować, że mniejsza alergenicność hydrolizatów białek grochu uzyskanych przy udziale trypsyny wynika z istotnego zmniejszenia alergenicności wicyliny w toku proteolizy.

**Słowa kluczowe:** alergenicność białek grochu, hydroliza enzymatyczna, obróbka termiczna, ELISA

### Wprowadzenie

Oprócz wartościowego białka, nasiona roślin strączkowych zawierają frakcje błonnika pokarmowego, istotne podczas trawienia, jak i związki mogące odgrywać rolę czynnika profilaktycznego w odniesieniu m.in. do chorób nowotworowych [10, 12]. W nasionach tych występują również substancje niepożądane żywieniowo, pogarszające strawność pokarmu (inhibitory enzymów, fitohemaglutyniny) [22] czy alergeny [5]. Orzeszki ziemne i soja należą do produktów, będących najczęściej przyczyną alergii pokarmowej na świecie. Wyizolowane z ich nasion alergeny są zdolne do wywołania

---

*Dr inż. A. Szymkiewicz, prof. dr hab. L. Jędrzychowski, Oddział Nauki o Żywności, Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności Polskiej Akademii Nauk, ul. Tuwima 10, 10-747 Olsztyn, dr A. Wagner, NZOZ Centrum Alergologii, ul. Tuwima 22/26, 90-002 Łódź*

ogólnoustrojowej reakcji anafilaktycznej [26, 28]. Zjawisko reakcji krzyżowych pomiędzy alergenami zwiększa ryzyko uwrażliwienia się organizmu na białka innych nasion z rodziny roślin strączkowych, m.in. grochu [11, 17, 19]. Pod koniec 2004 r. opublikowano wyniki badań dotyczących alergenów wyizolowanych z frakcji wicylinowej grochu [23]. Opisano je jako Pis s 1 i Pis s 2 i umieszczono na liście bazy danych o alergenach ([www.allergen.org](http://www.allergen.org)).

Procesy technologiczne, jakim poddawana jest żywność, mogą wpływać na jej potencjał alergenny [3, 4, 13, 27]. Podjęto badania, których celem było określenie wpływu procesu gotowania i modyfikacji enzymatycznej na alergenne właściwości białek grochu.

### **Material i metody badań**

Material badawczy stanowiły nasiona grochu (*Pisum sativum* L.) odmiany Kwestor (zbiór z roku 2000) uzyskane z Poznańskiej Hodowli Roślin, Spółka z o.o. w Tullcach k. Poznania. Ziarna po obłuskaniu mielono, a otrzymaną mąkę przesiewano przez sito ( $\varnothing$  0,25 mm). Białka wydzielano z mąki na podstawie metodyki zaproponowanej przez Barnett i wsp. [2]. Ekstrakcję prowadzono przez 2 godz. 50 mM buforem Tris-HCl o pH 8, zawierającym 0,2 M NaCl. Stosunek mąki do buforu wynosił 1:10 (m/v). Uzyskaną zawiesinę wirowano 30 min (15000 g). Supernatant dializowano wobec 50 mM roztworu węglanu amonu, zamrażano, liofilizowano i przechowywano do analiz w temp.  $-20^{\circ}\text{C}$ .

#### *Metody modyfikacji białek grochu*

Nasiona grochu po namoczeniu gotowano do miękkości. Następnie nasiona (wraz z zalewą) zamrażano i liofilizowano. Białka ekstrahowano metodą stosowaną do nasion surowych.

Hydroлизę enzymatyczną prowadzono przy użyciu Alkalazy 2.4 L FG (Subtilisina Carlsberg) z firmy Novo Nordisk i trypsyny (EC 3.4.21.4) (T-7409, Sigma), w ciągu 180 min, w temp.  $50^{\circ}\text{C}$ , utrzymując pH na poziomie 8,0. Enzymy dodawano w postaci wodnych roztworów w ilości 30 mAU/g białka. W celu inaktywacji enzymów hydrolyzaty ogrzewano przez 10 min w temp.  $90^{\circ}\text{C}$ . Po schłodzeniu preparaty zobojętniano do pH 7,0, zamrażano i suszono metodą liofilizacji.

Immunoreaktywne właściwości modyfikowanych białek grochu oznaczano metodą ELISA, stosując poliklonalne przeciwciała wyprodukowane wobec poszczególnych antygenów grochu (albuminy, leguminy i wicyliny).

*Izolacja antygenów z nasion grochu i produkcja przeciwciał poliklonalnych*

Frację albuminową izolowano metodą opisaną przez Lu i wsp. [16], a następnie oczyszczano metodą chromatografii żelowej z wykorzystaniem złoża Sephadex G-75. Białka globulinowe izolowano metodą zaproponowaną przez Melo i wsp. [18], a frakcjonowano według procedury Lamberta i wsp. [15]. Frakcje leguminową i wicylinową oczyszczano stosując chromatografię jonowymienną na złożu DEAE-Sepharose Fast Flow.

Do oczyszczonych antygenów wyprodukowano poliklonalne przeciwciała w wyniku parokrotnej immunizacji królików.

Doświadczenia na zwierzętach przeprowadzono za zgodą Lokalnej Komisji Etycznej ds. Doświadczeń na Zwierzętach Laboratoryjnych, zgodnie z zasadami dobrej praktyki laboratoryjnej i wymogami prawnymi.

*Elektroforeza w żelu poliakrylamidowym w warunkach denaturujących z solą sodową siarczanu dodecydylu (SDS-PAGE)*

Rozdziały elektroforetyczne prowadzono w 12,5% żelu poliakrylamidowym o grubości 1 mm, w buforze Tris-glicyna o pH 8,3 (192 mmol/l glicyna, 25 mmol/l Tris i 0,1% SDS). Próby przygotowywano przez zmieszanie 100  $\mu$ l roztworu zawierającego 2 mg/ml białka, ze 100  $\mu$ l buforu lizującego o składzie: 125 mM Tris-HCl o pH 6,8; 2% SDS; 10% glicerolu; 5%  $\beta$ -merkaptobetanolu oraz 0,002% błękitu bromofenolowego. Próby przed naniesieniem na żel poddawano denaturacji przez gotowanie w temp. 100°C przez 5 min. Po elektroforezie żele wybarwiano 30 min w 0,1% roztworze Coomassie Brilliant Blue R-250 (SERVA) w układzie: metanol - woda - kwas octowy (5:5:2). Do odbarwiania używano roztworu: metanol - woda - kwas octowy (1:8:1). Jako wzorca mas cząsteczkowych używano Low Molecular Markers (M-3913, Sigma) o zakresie mas od  $6,5 \cdot 10^3$  do  $66 \cdot 10^3$  Da.

*Oznaczanie immunoreaktywności testem ELISA typu konkurencyjnego*

Mikropłytkę opłaszczano roztworem antygeny o stężeniu 5  $\mu$ g/ml w 0,05 M buforze węglanowym o pH 9,6 w ilości 100  $\mu$ l/studzienkę i inkubowano 12 godz. w temp. 4°C. Następnie przemywano trzykrotnie mikropłytki buforem PBS-T i blokowano puste miejsca na powierzchni adsorpcji w studzienkach 1,5% roztworem żelatyny. Po przepłukaniu mikropłytek do studzienek наносzono jednocześnie (po 50  $\mu$ l) badanych roztworów (modyfikowanych białek grochu) w odpowiednich rozcieńczeniach (lub roztworów standardów – antygeny) oraz po 50  $\mu$ l roztworów odpowiednich króliczych przeciwciał IgG, specyficznych wobec antygeny użytego do opłaszczania mikropłytki. Po godzinnej inkubacji w temp. 37°C dodawano kozią immunoglobulinę G, znakowaną peroksydazą chrzanową, skierowaną przeciw króliczej immunoglobulinie G (A-6154, Sigma) w rozcieńczeniu 1:15000. Po kolejnej godzinie inkubacji zastosowano substrat

- 10% roztwór TMB. Reakcję zatrzymywano po 30 min 2M roztworem kwasu siarkowego. Absorbancję odczytywano przy długości fali 450 nm, stosując czytnik automatyczny „Sunrise”, firmy Tecan.

Immunoreaktywność prób obliczano na podstawie krzywych standardowych, używając komputerowego programu EIA/ERIA.

#### *Oznaczanie poziomu IgE w surowicy osób z alergią pokarmową*

Surowice wykorzystane w badaniach *in vitro* otrzymano od 24 pacjentów z NZO Centrum Alergologii w Łodzi. Diagnoza w kierunku alergii pokarmowej została potwierdzona na podstawie oznaczenia w surowicy poziomu specyficznych przeciwciał klasy E (sIgE).

Oznaczenia sIgE wykonywano za pomocą gotowych zestawów odczynnikowych (produkcji Allergopharma) oraz alergenów (osadzonych na krążkach celulozowych). Oznaczenie wykonywano metodą ELISA. Substratem fosfatazy alkalicznej był p-nitrofenylofosforan. Po otrzymaniu zabarwienia odczytywano ekstynkcję przy długości fali 405/620 nm.

Oznaczanie poziomu specyficznych przeciwciał klasy E wobec białek nasion roślin strączkowych i frakcji grochu, w surowicy osób ze stwierdzoną alergią pokarmową prowadzono według poniższej procedury.

Mikropłytkę opłaszczano roztworem antygeny o stężeniu 10 µg/ml (ekstrakt białek nasion roślin strączkowych, frakcje białek grochu lub modyfikowane białka grochu) w 0,05 M buforze węglanowym o pH 9,6 w ilości 100 µl/studzienkę i inkubowano 12 godz. w temp. 4°C. Następnie blokowano puste miejsca na powierzchni adsorpcji w studzienkach 1,5% roztworem żelatyny. Po inkubacji trzykrotnym przepłukaniu do studzienek wprowadzano roztwory surowic ludzkich w rozcieńczeniu 1:5. Mikropłytki inkubowano 2 godz. w temp. 37°C. Po wypłukaniu do studzienek wprowadzano roztwór biotynylowanej koziej immunoglobuliny skierowanej wobec ludzkiej immunoglobuliny E (5069, Nordic) w rozcieńczeniu 1:1000. Inkubację prowadzono ponownie 2 godz. w temp. 37°C i po trzykrotnym przemyciu dodawano roztwór peroksydazy chrzanowej skoniugowanej z ekstrawidyną (E 2886, Sigma). Jako substrat stosowano roztwór tetrametylobenzydyny (TMB). Poziom specyficznych IgE w surowicy pacjentów wyrażano jako średnią absorbancję z trzech oznaczeń.

#### *Oznaczanie stopnia redukcji alergenicności modyfikowanych białek grochu*

Stopień redukcji alergenicności modyfikowanych białek grochu określano na podstawie oznaczenia specyficznych przeciwciał w surowicy pacjentów.

Procent utraty aktywności antygenowej białek grochu wyliczano z równania [7]:

$$A [\%] = (1 - A_M / A_N) \times 100$$

gdzie:



$A_M$  – wartość absorpcji próby modyfikowanej,

$A_N$  – wartość absorpcji próby natywnej.

### Wyniki i dyskusja

Soja i orzeszki ziemne, ze względu na wysokie spożycie, są przyczyną większości alergicznych reakcji powodowanych przez żywność w Stanach Zjednoczonych, Wielkiej Brytanii czy Japonii [6]. Z kolei soczewica, ciecierzycyca i groch są najczęściej konsumowane w krajach basenu Morza Śródziemnego i niektórych krajach Azji (Indie) [20, 21]. Z pewnością jest to główna przyczyna tego, że w Hiszpanii 10% pacjentów cierpiących z powodu alergii pokarmowych wykazuje kliniczne symptomy chorobowe po spożyciu nasion soczewicy [8]. I o ile uważa się, że kliniczna reaktywność krzyżowa pomiędzy białkami nasion strączkowych jest dość rzadka [25] (badania te dotyczą głównie nasion soi i orzeszków ziemnych), to ponad 70% osób z alergią na groch, soczewicę czy ciecierzycę reaguje pozytywnie w testach otwartej prowokacji na białka wszystkich tych nasion [14]. W Polsce przypadki alergii na białka nasion roślin strączkowych innych niż soja czy orzeszki ziemne nie są jak dotychczas zbyt częste. Być może wynika to ze słabych ich właściwości alergizujących, ale może być spowodowane również nie uwzględnianiem ich w diagnostycznych testach alergicznych.

W badaniach własnych uzyskano pozytywne wyniki dotyczące obecności specyficznych przeciwciał IgE wobec wszystkich badanych białek nasion roślin strączkowych (soi, soczewicy, grochu i fasoli) w surowicy pacjentów z objawami potwierdzonej alergii pokarmowej. Poziomy specyficznych reakcji były zróżnicowane (tab. 1). Potwierdziły również istnienie zjawiska tzw. IgE-zależnej krzyżowej reaktywności. W surowicy sześciu osób stwierdzono bowiem obecność przeciwciał specyficznych wobec wszystkich badanych białek.

Obecność specyficznych przeciwciał IgE wobec białek grochu stwierdzono w surowicy 12 osób spośród 24 przebadanych. Poziom tych przeciwciał był zróżnicowany. W dalszej części oznaczono poziom specyficznych IgE wobec oczyszczonych białek grochu. Stwierdzono, że w surowicy większości osób z podwyższonym mianem IgE wobec białek całego ekstraktu grochu, wykazano obecność specyficznych przeciwciał do wicyliny (tab. 1). Większość z tych pacjentów cierpiała z powodu alergii na orzechy ziemne (surowice nr 18, 19, 22, 23, 24). Specyficzne przeciwciała wobec białek grochu wykryto również w surowicy osób reagujących alergicznie na kakao, gluten, owoce czy białka mleka. Jest to wynikiem prawdopodobnie podwyższonego miana ogólnego IgE u wszystkich tych osób. Znacznie mniej badanych osób wykazało obecność w surowicy przeciwciał specyficznych wobec pozostałych białek grochu – leguminy, a zwłaszcza albuminy. W dwu przypadkach z podwyższonym mianem IgE wobec białek całego ekstraktu grochu nie stwierdzono specyficznych immunoglobulin do anali-

zowanych poszczególnych frakcji. Dowodzi to możliwości istnienia innych alergenowych składników grochu (tab. 1).

Tabela 1

Obecność specyficznych przeciwciał wobec białek nasion strączkowych w surowicy pacjentów ze zdiagnozowaną alergią pokarmową.

The level of specific antibodies against proteins from legumes in the sera of patients with food allergy.

Nr pacjenta Patient Nb	Zdiagnozowana przyczyna alergii pokarmowej Diagnosed cause of food allergy	Poziom specyficznej IgE w surowicy / Level of specific IgE in serum						
		białek soi antypea soybean proteins	białek soczewicy anty-lentil lentil proteins	białek fasoli antyfabo bean proteins	białek grochu antypea pea proteins	albumin-grochu antypea albumin	legumin-grochu anty pea legumin	wicyliny grochu pea vicilin
1	Pomidor / Tomato	-	-	-	-	-	-	-
2	$\alpha$ -laktoalbumina, $\beta$ -laktoglobulina $\alpha$ -laktoalbumin, $\beta$ -laktoglobulin	-	*	-	*	-	-	-
3	Żółtko jaja, seler, mąka pszena, kurczę Yolk, celery, wheat flour, chicken	+	-	*	-	-	-	-
4	Kakao / Cocoa	+++	*	*	+	-	-	+
5	Gluten / Gluten	+	++	+	+	-	-	+
6	$\alpha$ -laktoalbumina, $\beta$ -laktoglobulina, kazeina $\alpha$ -laktoalbumin, $\beta$ -laktoglobulin, casein	-	-	-	-	-	-	-
7	mleko, $\beta$ -laktoglobulina milk, $\beta$ -laktoglobulin	-	*	-	-	-	-	-
8	$\beta$ -laktoglobulina $\beta$ -laktoglobulin	-	-	-	-	-	-	-
9	Soja, kakao / Soya, cocoa	-	-	-	-	-	-	-
10	$\beta$ -laktoglobulina $\beta$ -laktoglobulin	+	-	-	-	-	-	-
11	$\alpha$ -laktoalbumina $\alpha$ -laktoalbumin,	+	+	-	-	-	-	-
12	Owoce / Fruits	+++	++	++	+	-	+	++
13	Owoce, wieprzowina, gluten, kurczak, indyk / Fruits, pork, gluten, chicken, turkey	-	-	-	-	-	-	-
14	Pomidor / Tomato	-	-	-	-	-	-	-

15	$\alpha$ -laktoalbumina, $\beta$ -laktoglobulina, kazeina $\alpha$ -laktoalbumin, $\beta$ -laktoglobulin, casein	++	-	++	+	-	-	-
16	Białko jaja, banan Egg white, banana	-	-	-	-	-	-	-
17	$\beta$ -laktoglobulina, kazeina, jaja $\beta$ -laktoglobulin, casein, eggs	-	-	-	+	-	-	+
18	Orzechy laskowe, orzechy ziemne, sezam, soja, białko jaja, ziemniaki Hazel nuts, peanuts, sesame, soya, egg white, potatoes	++	++	+	+++	+	+	++
19	Orzechy ziemne / Peanuts	+++	-	-	+	-	+	++
20	Orzechy ziemne / Peanuts	-	-	-	+	-	-	+
21	Mąka żytnia, mąka pszenna Rye flour, wheat flour	-	-	-	-	-	-	-
22	Orzechy ziemne, migdały, soja, sezam, seler, marchew, mąka żytnia / Peanuts, almonds, soya, sesame, celery, carrot, rye flour.	+	+	*	+	-	+	+
23	Orzechy ziemne, sezam, mąka żytnia i pszena, marchew Peanuts, sesame, rye flour, wheat flour	-	+	++	+	-	-	+
24	Orzechy ziemne, soja, pomidor Peanuts, soya, tomato	++	+	+	++	+	-	++

+++ - bardzo silna reakcja / very strong reaction; ++ - silna reakcja / strong reaction; + - słaba reakcja / weak reaction; \* - bardzo słaba reakcja / very weak reaction.

Nasiona grochu poddano procesowi gotowania i enzymatycznej modyfikacji za pomocą trypsyny lub Alkalazy. Stwierdzono stosunkowo wysoką odporność białek grochu na obróbkę termiczną. Proces gotowania nasion grochu tylko w nieznacznym stopniu przyczynił się do zmniejszenia alergenności białek. Poza dwoma wyjątkami, aktywność antygenowa została zredukowana o 25-43% (tab. 2). W badaniach prowadzonych w naszym zespole stwierdzono również znaczne obniżenie immunoreaktywności białek grozdku zielonego na skutek zastosowanych procesów, takich jak: gotowanie, sterylizacja, konserwowanie czy mrożenie [27]. Z dostępnej literatury wynika, że termiczna obróbka często przyczynia się do obniżenia immunoreaktywności, ale nie

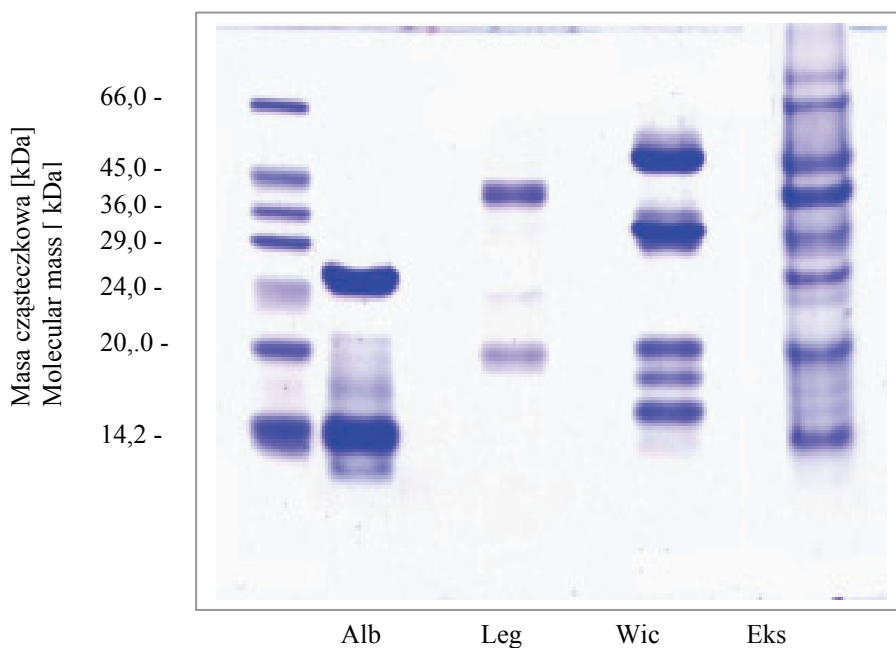
zawsze redukuje alergenicność produktu [9]. Termiczne procesy, takie jak gotowanie czy smażenie przyczyniły się na przykład do zredukowania potencjału alergizującego orzeszków ziemnych, ale zastosowanie wysokiej temperatury podczas prażenia zdecydowanie go podwyższyło [4]. Obniżenie immunogenicności wynika przede wszystkim z wpływu wysokiej temperatury na zmiany drugo- i trzeciorzędowej struktury oraz niszczenia struktury czwartorzędowej białek. Nie zawsze zmiany te zachodzą w obszarach odpowiedzialnych za reakcję ze specyficznymi przeciwciałami. Z gotowanych nasion soczewicy wyizolowano frakcje, które w dalszym ciągu były rozpoznawane przez specyficzne IgE pacjentów z objawami alergii na soczewicę [13, 24].

Tabela 2

Ocena wpływu wybranych procesów na zmiany właściwości alergicznych białek grochu.  
Influence of selected processes on allergenic properties of pea proteins.

Modyfikacja białek grochu Pea proteins modification	Utrata antygenowości modyfikowanych białek grochu [%] Antigenity loss of modified pea proteins [%]											
	Numer pacjenta / Patient Nb											
	2	4	5	12	15	17	18	19	20	22	23	24
Obróbka termiczna Thermal process	36,47	39,45	31,83	52,51	48,95	39,65	25,49	39,37	33,86	49,27	41,06	43,50
Hydroliza z użyciem trypsyny Trypsin hydrolysis	62,34	57,67	69,30	65,28	65,96	62,78	61,00	65,45	61,10	47,47	67,60	62,00
Hydroliza z użyciem Alkalazy Alcalasa hydrolysis	61,66	68,41	65,55	63,31	56,21	59,87	56,69	64,03	59,23	46,97	63,04	53,51

Przeprowadzona w pracy hydroliza enzymatyczna okazała się bardziej efektywnym procesem i spowodowała zmniejszenie alergicznych właściwości białek grochu o ok. 47-70% (tab. 2). Wykazano, że proces z wykorzystaniem trypsyny z większą skutecznością redukuje alergenicność białek grochu niż proces prowadzony przy użyciu Alkalazy. W celu wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska oceniano immunoreaktywność poszczególnych białek grochu (albuminy, leguminy i wicyliny), wykorzystując królicze przeciwciała klasy G, uzyskane w stosunku do wyizolowanych i oczyszczonych frakcji (rys. 1). Stwierdzono większą odporność poszczególnych białek grochu na trawienie Alkalazą niż trypsyną. Ich immunoreaktywność została obniżona o 78-99%



Alb – albuminy / albumins; Leg – legumina / legumin; Wic – wicylina / vicilin; Eks – ekstrakt białek grochu / extract of pea proteins.

Rys. 1. Elektroforegram oczyszczonych frakcji grochu użytych do pozyskania króliczych przeciwciał poliklonalnych.

Fig. 1. Electroforegram of purified pea fractions used for production of polyclonal rabbit antibodies.

Tabela 3

Pozostała immunoreaktywność głównych frakcji białek grochu podczas procesu hydrolizy przy użyciu Alkalazy.

Residual immunoreactivity of main pea protein fractions during Alcalase hydrolysis.

Frakcja białek grochu Pea protein fraction	Pozostała immunoreaktywność [%] / Residual immunoreactivity [%]						
	Czas hydrolizy [min] / Hydrolysis time						
	0	10	20	40	60	120	180
Albuminy / Albumins	100	50,96	24,29	9,76	5,1	2,03	0,8
Legumina / Legumin	100	75,34	46,01	17,2	10,03	7,11	5,05
Wicylina / Vicilin	100	52,96	54,09	27,83	23,42	21,99	21,64

(tab. 3 i 4). Najmniejsze zmiany następowały w obrębie frakcji wicylinowej, której immunoreaktywność, zwłaszcza po procesie prowadzonym przy udziale Alkalazy,

pozostawała ciągle na wysokim poziomie i stanowiła ok. 22% immunoreaktywności tej frakcji obliczonej w przypadku ekstraktu niepoddanego hydrolizie (tab. 3). Zastosowanie trypsyny doprowadziło do zdecydowanie większego obniżenia immunoreaktywności wicyliny w czasie proteolizy (o ok. 95%) (tab. 4). Astwood i wsp. [1] również uzyskali wysoką odporność wicylin (białek typu 7S) na trawienie i procesy technologicznej obróbki żywności.

Tabela 4

Pozostała immunoreaktywność głównych frakcji białek grochu podczas procesu hydrolizy przy użyciu trypsyny.

Residual immunoreactivity of main pea protein fractions during trypsin hydrolysis.

Frakcja białek grochu Pea protein fraction	Pozostała immunoreaktywność [%] / Residual immunoreactivity [%]						
	Czas hydrolizy [min] / Hydrolysis time [min]						
	0	10	20	40	60	120	180
Albuminy / Albumin	100	55,71	40,06	15,01	4,57	1,91	0,49
Legumina / Legumin	100	26,01	17,22	8,16	6,26	3,20	1,34
Wicylina / Vicilin	100	28,73	13,66	6,02	4,44	4,43	4,82

Przedstawione wcześniej wyniki dowodzą, że przeciwciała klasy E obecne w surowicy atopowych pacjentów reagują głównie z epitopami występującymi we frakcji wicylinowej (tab. 1). Można zatem wnioskować, że niższa alergenicność hydrolizatów białek grochu uzyskanych za pomocą trypsyny wynika z tego, że enzym ten powoduje największe zmiany w obszarze aktywnych epitopów wicyliny. W celu obniżenia alergenicności białek grochu należałoby stosować takie procesy, które będą prowadziły przede wszystkim do obniżania immunoreaktywności wicyliny. Białka typu 7S zaliczane są obecnie do silnych alergenów pokarmowych i jak dowodzą również przedstawione powyżej wyniki wymagają dalszej szczegółowej analizy.

## Wnioski

1. Bardziej efektywne obniżenie alergenicności białek grochu (o 47-70%) uzyskano w procesie enzymatycznej hydrolizy nasion aniżeli podczas gotowania.
2. Proces hydrolizy prowadzony przy użyciu trypsyny skuteczniej redukował alergenicność białek grochu niż z wykorzystaniem Alkalazy.
3. Mniejsza alergenicność hydrolizatów białek grochu uzyskanych przy udziale trypsyny wynika z istotnego zmniejszenia alergenicności wicyliny w czasie proteolizy.

*Badania wykonano w ramach projektów badawczych 2 PO6T 078 26 oraz PBZ-KBN 097/P06/2003/4.2.*

Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.

### Literatura

- [1] Astwood J.D., Silvanowich A., Bannon G.A.: Vicilins: Acase study in allergen pedigrees. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2002, **110**, 26-27.
- [2] Barnett D., Bonham B., Howden M.E.H.: Allergenic cross-reactions among legume foods – An *in vitro* study. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 1987, **79** (3), 433-438.
- [3] Besler M., Steinhart H., Paschke A.: Satbility of food alergenicity of processed foods-review. *J. Chromatography B*, 2001, **756**, 207-228.
- [4] Beyer K., Morrow E., Li X-M, Bardina L., Bannon G.A., Burks A.W., Sampson H.A.: Effects of cooking methods on peanut allergenicity. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2001, **107**, 1077-1081.
- [5] Breiteneder H., Radauer C.H.: A classification of plant food allergens. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2004, **113**, 821-830.
- [6] Bruijnzel-Koomen C.: Adverse reactions to food. Position paper of the European Academy of Allergy and Clinical Immunology, Madrid 1995.
- [7] Clemente A., Vioque J., Sánchez-Vioque R., Pedroche J., Millán F.: Production of extensive chickpea (*Cicer arietinum* L.) protein hydrolysates with reduced antigenic activity. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **4**, 3776 - 3781.
- [8] Crespo J.F., Rodriguez J., Vives R., James J.M., Reano M., Daroca P., Burbano C., Muzquiz M.: Occupational IgE-mediated allergy after exposure to lupine seed flour. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2001, **108**, 295-297.
- [9] Demonte A., Carlos I.Z., Lourenco E.J., Dutra J.E., Dutra De Oliveira J.E.: Effect of pH and temperature on the immunogenicity of glycinin (*Glycine max* L.). *Plant Foods Human Nutr.*, 1997, **50**, 63-69.
- [10] Duranti M.: Grain legume proteins and nutraceutical properties – review. *Fitoterapia*, 2006, **77**, 67-82.
- [11] Eigenmann P.A., Burks A.W., Bannon G.A., Sampson H.A.: Identification of unique peanut and soy allergen in sera adsorbed with cross-reacting antibodies. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 1996, **98**, 969-978.
- [12] Giovana Ermetice de Almeida Costa, Keila da Silva Queiroz-Monici, Soely Maria Pissini Machado Reis, Admar Costa de Oliveira: Chemical composition, dietary fibre and resistant starch contents of raw and cooked pea, common bean, chickpea and lentil legumes. *Food Chem.*, 2006, **94**, 327-330.
- [13] Ibañez D., Martínez M., Marañón F, Fernández-Caldas E., Alonso E., Laso T.: Specific IgE determinations to crude and boiled lentil (*Lens culinaris*) extracts in lentil-sensitive children and controls. *Allergy*, 1999, **54**, 1209-1214.
- [14] Ibañez D., Martínez M., Sanchez J.J., Fernández-Caldas E.: Legume: cross-reactivity. *Allergol. Immunopathol.*, 2003, **31**, 151-161.
- [15] Lambert N., Chambers S.J., Phalp M., Wright D.J.: Protocol for purification of pea storage proteins and characterization of their aggregation state. *Biochem. Soc. Trans.*, 1986, **14**, 1186-1188.
- [16] Lu B.Y., Quillien L., Popineau Y.: Foaming and emulsifying properties of pea albumin fractions and partial characterisation of surface-active components. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, **80**, 1964-1972.
- [17] Martínez S.I.M., Ibanez S., Fernandez-Caldas E.: Hypersensitivity to members of the legume family. *J. Investig Allergy Clin. Immunol.*, 2000, **10** (4), 187-199.
- [18] Melo T.S., Ferreira R.B., Teixeira A.: The seed storage proteins from *Lupinus albus*. *Phytochemistry*, 1994, **37** (3), 641-647.

- [19] Moneret-Vautrin D.A., Guerin L., Kanny G., Flabbee J., Fremont S., Morisset M.: Cross-allergenicity of peanut and lupine: the risk of lupine allergy in patients allergic to peanuts. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 1999, **104**, **4(1)**, 883-887.
- [20] Pascual C.Y., Fernandez-Crespo J., Sanchez-Pastor S., Padiar A., Diaz-Pena J.M., Martin-Muñoz F., Martin-Esteban M.: Allergy to lentils in mediterranean pediatric patients. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 1999, **103**, 154-158.
- [21] Patil S.P., Niphadkar P.V., Bapat M.M.: Chickpea: a major food allergen in the indian subcontinent and its clinical and immunochemical correlation. *Ann. Allergy Asthma Immunol.*, 2001, **87**, 140-145.
- [22] Rehman Z., Shah W.H.: Thermal heat processing effects on antinutrients, protein and starch digestibility of food legumes. *Food Chem.*, 2005, **91**, 327-331.
- [23] Sánchez-Monge R., Lopez-Torrejón G., Pascual C.Y., Varela J., Martínez-Esteban M., Salcedo G.: Vicilin and convicilin are potential major allergens from pea. *Clin. Exp. Allergy*, 2004, **34 (11)**, 1747-1753.
- [24] Sánchez-Monge R., Pascual C.Y., Diaz-Perales A., Fernández-Crespo J., Martínez-Esteban M., Salcedo G.: Isolation and characterization of relevant allergens from boiled lentils. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2000, **106**, 955-961.
- [25] Sicherer S.H., Sampson H.A., Burks A.W.: Peanut and soy allergy: a clinical and therapeutic dilemma – Review. *Allergy*, 2000, **55**, 515-521.
- [26] Sicherer S.H., Sampson H.A.: Food Allergy. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 2006, **117**, 470-475.
- [27] Szymkiewicz A., Jędrychowski L.: Evaluation of immunoreactivity of selected legume seed proteins. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 1998, **7(48)**, 539-544.
- [28] Van Putten M.C., Frewer L.J., Gilissen L.J.W.J., Gremmen B., Peijnenburg A.A.C.M., Wichers H.J.: Novel foods and food allergies: A review of the issues. *Trends Food Sci. Technol.*, 2006, **17**, 289-299.


#### INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT AND ENZYMATIC MODIFICATION ON ALERGENICITY OF PEA PROTEINS

##### S u m m a r y

The most important position among products which very often may elicit allergy takes legumins. The aim of this study was to determine the influence of thermal and enzymatic modification on allergenic properties of pea proteins.

Allergenicity of pea proteins was decreased about 25-50% after thermal process like cooking. However, enzymatic hydrolysis decreased allergenicity about 47-70%. In majority cases trypsin hydrolysis caused more reduction of allergenicity of pea proteins than Alcalase hydrolysis.

Immunoreactivity of major pea proteins (albumins, legumins, vicilins) in obtained hydrolysates were determined using specific polyclonal rabbit antibodies produced against isolated and purified pea protein fractions. Pea globulins have more resistance to Alcalase hydrolysis than trypsin one. Particularly it concerns vicilin fraction. It can be the reason of lower allergenicity of pea protein hydrolysates obtained by trypsin. Especially, the highest level of antibodies in sera patients was against pea vicilins (non modified). It may provide the highest allergenicity of vicilins among pea proteins.

**Key words:** allergenicity of pea proteins, enzymatic hydrolysis, thermal modification, ELISA 



CELINA WIECZOREK, LESŁAW B. LAHUTA

## WPŁYW NIEKTÓRYCH ZABIEGÓW KULINARNYCH NA ZMIANY POZIOMU WĘGLOWODANÓW ROZPUSZCZALNYCH W NASIONACH SOCZEWICY I CIECIERZYCY

### Streszczenie

Celem badań była analiza składu węglowodanów rozpuszczalnych w nasionach soczewicy i ciecierzycy oraz ocena wpływu wybranych zabiegów obróbki kulinarnej na zmiany zawartości tych substancji w badanych nasionach.

Nasiona soczewicy i ciecierzycy poddano obróbce technologicznej obejmującej moczenie i gotowanie. Badania fizykochemiczne obejmowały oznaczenie wodochłonności oraz zawartości suchej masy i węglowodanów rozpuszczalnych. Analizę otrzymanych wyników przeprowadzono w stosunku do nasion suchych bez obróbki kulinarnej.

Wyjściowa średnia zawartość węglowodanów rozpuszczalnych w surowych, suchych nasionach soczewicy i ciecierzycy wynosiła odpowiednio 85,3-91,4 mg/g s.m i 98,4-109,8 mg/g s.m. W soczewicy dominowały oligosacharydy z rodziny rafinozy (38-40%), a w ciecierzycy galaktozylocyklitolle (40-43%).

Straty oligosacharydów z rodziny rafinozy w procesie moczenia i gotowania wynosiły w przypadku soczewicy 84%, a ciecierzycy 51%, natomiast zmniejszenie zawartości galaktozylocyklitolli odpowiednio 66 i 30%. Moczenie w porównaniu z gotowaniem spowodowało większe wymycie węglowodanów rozpuszczalnych z nasion roślin strączkowych.

**Słowa kluczowe:** soczewica, ciecierzycza, obróbka kulinarna, węglowodany rozpuszczalne

### Wprowadzenie

Wzrasta zainteresowanie żywnością uwzględniającym ograniczenie spożycia produktów pochodzenia zwierzęcego na korzyść żywności pochodzenia roślinnego [4, 9]. Na szczególną uwagę zasługują nasiona roślin strączkowych, które postrzegane są jako źródło białka o dobrej jakości, cennych składników mineralnych, witamin z grupy B i błonnika [3, 14, 15, 16].

---

*Dr inż. C. Wieczorek, Katedra Techniki i Technologii Gastronomicznej, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159C, 02-776 Warszawa, dr L. B. Lahuta, Katedra Fizjologii i Biotechnologii Roślin, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, ul. Oczapowskiego 1A, 10-719 Olsztyn*

Rośliny strączkowe są od dawna uprawiane i wykorzystywane w żywieniu człowieka [6, 13]. Najbardziej popularnymi i najczęściej spożywanymi gatunkami roślin strączkowych w naszym kraju są: groch, fasola, bób i soja. Wśród roślin strączkowych na uwagę zasługuje znana od dawna, lecz obecnie zapomniana soczewica oraz mało rozpowszechniona w naszym kraju ciecierzycza. Gatunki te spożywane są przede wszystkim w Indiach i krajach śródziemnomorskich. Nasiona wyróżniają się dobrą wartością odżywczą i charakterystycznymi walorami smakowymi, dlatego są one godne polecenia do szerszego zastosowania w żywieniu człowieka [9, 15].

Istotnym składnikiem nasion roślin strączkowych są oligosacharydy. Znaczenie żywieniowe tych substancji jest przeciwstawne. Z jednej strony działają niekorzystnie, gdyż  $\alpha$ -galaktozydy są wzdęciogenne, prowadzące do wytworzenia gazów (głównie  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ ) na skutek braku w przewodzie pokarmowym człowieka enzymu rozkładającego galaktozydy do cukrów prostych. Z drugiej strony działanie oligosacharydów na organizm człowieka jest pozytywne, gdyż ich obecność w diecie stymuluje rozwój bifidobakterii w okrężnicy, co czyni je biologicznie aktywnymi składnikami naturalnej żywności o różnorodnym działaniu prozdrowotnym [2, 5, 10, 11].

Tradycyjna obróbka, jak moczenie, gotowanie, kiełkowanie i fermentacja, jest stosowana do ulepszenia żywieniowej wartości suchych nasion strączkowych. Udowodniono, że procesy te powodują znaczące usuwanie składników antyżywnościowych i gazotwórczych [13, 18, 21, 24]. Mimo licznych badań dotyczących oligosacharydów, brakuje aktualnych danych dotyczących zawartości węglowodanów rozpuszczalnych w suchych nasionach i wpływu zabiegów kulinarnych na stopień ich usuwania.

Celem podjętych badań było określenie składu węglowodanów rozpuszczalnych w nasionach soczewicy i ciecierzycy, pochodzących z uprawy konwencjonalnej i ekologicznej oraz przeprowadzenie analizy zmian zawartości oligosacharydów z rodziny rafinozy i wszystkich galaktozylocyklitolii w nasionach poddanych procesowi moczenia i gotowania w stosunku do nasion suchych tych roślin.

### **Material i metody badań**

Badano nasiona soczewicy (*Lens culinaris L.*) i ciecierzycy (*Cicer arietinum L.*). Suche nasiona zakupiono w jednym z warszawskich hipermarketów i w sklepie z żywnością ekologiczną.

Próbkę surowych, suchych nasion o masie 1000 g przebijano i płukano pod bieżącą wodą wodociągową. Osuszone z wody nasiona poddawano obróbce kulinarnej obejmującej moczenie i gotowanie. Nasiona moczono w temperaturze pokojowej przez 2,5 h, zalewając je wrzącą wodą destylowaną. Proporcja masy nasion do objętości wody wynosiła 1 : 4. Pozostałą po moczeniu wodę odrzucano. Namoczone nasiona gotowano do właściwej konsystencji. W tym celu odważano porcję namoczonych i osuszonych nasion o masie 1000 g i zalewano zimną wodą destylowaną, stosując proporcję

masy nasion do objętości wody 1 : 2,5. Nasiona gotowano w warunkach tradycyjnych pod normalnym ciśnieniem, przez 20 min w przypadku soczewicy i 40 min w przypadku ciecierzycy. Wodę z gotowania odrzucano.

Obróbkę technologiczną przeprowadzono dwukrotnie, stosując poszczególne gatunki ziaren z dwóch źródeł zakupu.

Oznaczenie zawartości suchej masy wykonano metodą wagową poprzez suszenie próbek w temp.  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  przez 24 h.

Wodochłonność nasion oznaczano na podstawie zmiany masy próbek po 2,5 h moczenia po zalaniu wrzątkiem.

Oznaczenie zawartości węglowodanów rozpuszczalnych wykonano w mączce sporządzonej z nasion soczewicy i ciecierzycy przed i po moczeniu oraz po gotowaniu. Mączkę przygotowano z rozdrobnionych nasion, po wysuszeniu do suchej masy i zmieleniu w młynku laboratoryjnym przez 2 min. Badanie zawartości węglowodanów rozpuszczalnych wykonano metodą chromatografii gazowej [12, 17, 23, 25]. Ekstrakcję prób wykonano metodą opisaną przez Peterbauera i wsp. [17], z ksylitolem jako standardem wewnętrznym. Rozdział chromatograficzny wykonano w kolumnie DB - 1 capillary column (J&W Scientific, USA; 15 m length, 0,25 mm internal diameter and 0.1  $\mu\text{m}$  film thickness) w chromatografii gazowej GC - 2010 (Shimadzu), wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Gaz nośny – hel, przepływ liniowy  $40 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Ogrzewanie kolumny od 160 do  $330^\circ\text{C}$  z szybkością  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Końcową temperaturę utrzymywano przez 12 min; całkowity czas rozdziału 20 min. Temperatura dozownika prób (injector)  $335^\circ\text{C}$ , detektora  $350^\circ\text{C}$ . Próby w ilości 1  $\mu\text{l}$  nanoszono metodą split (split ratio 10). Obliczenia wykonano na podstawie prostych regresji opisujących zależność stosunku pola powierzchni piku danego cukru (o różnych stężeniach) do pola powierzchni piku standardu wewnętrznego (ksylitolu dodawanego do nawazek mączki) o stałym stężeniu (100  $\mu\text{g}/\text{próbe}$ ).

Wzorce glukozy, fruktozy, D-pinitolu, *myo*-inozytolu, sacharozy, rafinozy i stachiozy pochodziły z firmy SIGMA; galaktinol z Wako Pure Chemicals Industries, Ltd. (Japan), werbaskoza z Megazyme (Wicklow, Ireland). Wzorce GPA, ciceritolu i TGPA otrzymano i oczyszczono wg metody opisanej przez Szczecińskiego i wsp. [23]. Wzorzec DGMI – otrzymano z nasion wyki ptasiej (*Vicia cracca* L.) – metodą j.w., ale strukturę określono na podstawie produktów kwaśnej hydrolizy wg metody Kuo [12]. Obliczenia GPB wykonano na podstawie wzorca GPA, natomiast identyfikację na chromatogramach – na podstawie pracy Yasui i wsp. [25].

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono z wykorzystaniem funkcji statystycznych arkusza excel, dokonując porównania wariancji dwóch próbek (test F) oraz porównania wartości średnich dwóch próbek przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

### *Badanie wodochłonności i zawartości suchej masy nasion soczewicy i ciecierzycy*

Wodochłonność nasion soczewicy i ciecierzycy, definiowana przyrostem masy próbki, charakteryzowała się znacznym zróżnicowaniem podczas zabiegu moczenia i gotowania. Nasiona wchłonęły najwięcej wody podczas moczenia. Wodochłonność nasion soczewicy i ciecierzycy po tym zabiegu wyniosła odpowiednio 85 i 66%. W czasie gotowania uwodnionych nasion nastąpił dalszy wzrost ich masy, lecz dużo mniejszy niż podczas moczenia. Ilość wody jaka została wchłonięta przez nasiona gotowane wynosiła 26% w przypadku soczewicy, a 17% w przypadku ciecierzycy. Łącznie w procesie moczenia i gotowania wodochłonność nasion wynosiła od 94 do 134%. Lepszą wodochłonnością, a tym samym większym przyrostem masy i objętości charakteryzowały się nasiona soczewicy.

Zawartość suchej masy w badanych nasionach soczewicy i ciecierzycy, niepoddanych obróbce technologicznej, była zbliżona i wynosiła odpowiednio 89,5 i 88,3%. Proces moczenia nasion spowodował zmniejszenie zawartości suchej masy, w nasionach soczewicy do 44,3%, a w ciecierzycy do 51%. W procesie gotowania moczonych nasion następował dalszy ubytek zawartości suchej masy, odpowiednio w soczewicy do 34,3%, a w ciecierzycy do 45,5%.

### *Analiza składu węglowodanów rozpuszczalnych zawartych w suchych nasionach soczewicy i ciecierzycy*

Wyjściowa zawartość węglowodanów rozpuszczalnych (Total) w surowych, suchych nasionach soczewicy była mniejsza niż w nasionach ciecierzycy (tab. 1). Nasiona ciecierzycy charakteryzowały się niższą zawartością RFO, a wyższą Gal-C w stosunku do nasion soczewicy.

Wyjściowa zawartość termostabilnych rozpuszczalnych węglowodanów z rodziny rafinozy, w suchych nasionach soczewicy i ciecierzycy wynosiła odpowiednio 45,4–46,3 mg/g s.m. i 23,0–27,5 mg/g s.m., co stanowiło odpowiednio 51–53% i 23–25% całkowitej zawartości. Amarowicz [1] podaje, że poziom oligosacharydów z rodziny rafinozy wynosi 21,8–42,6 mg/g s.m. w soczewicy, zaś w ciecierzycy 3,70–48,0 mg/g s.m. Wg Sosulskiego i wsp. [22] zawartości te są wyższe i wynoszą odpowiednio 41,2 mg/g s.m. i 54,7 mg/g s.m. W badanych nasionach dominującym oligosacharydem z rodziny rafinozy była stachioza, stanowiła ona w ciecierzycy 75–76%, a w soczewicy 63–64% sumarycznej zawartości cukrów z rodziny rafinozy. Zawartość stachiozy w nasionach soczewicy wynosiła 29,0 mg/g s.m., zatem była wyższa w stosunku do poziomu 14,7 mg/g s.m. określonego przez Sosulskiego i wsp. [22] oraz 22,0 mg/g s.m. określonego przez Schweizera i wsp. [20]. Wyniki własne odnośnie zawartości stachiozy w nasionach ciecierzycy zawierały się w zakresie 17,3–21,0 mg/g s.m.

Tabela 1

Zawartość węglowodanów rozpuszczalnych w nasionach soczewicy i ciecierzycy [mg/g s.m.].  
Soluble carbohydrates content in tested lentil and chickpea seeds [mg/g of d.m.].

Cukier Sugar	Gatunek nasion / Seeds species							
	Soczewica / Lentil				Ciecierzycy / Chickpea			
	S		E		S		E	
	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
Rafinoza	2,92	0,09	1,46	0,22	4,69	0,69	5,40	1,59
Stachioza	28,99	0,89	28,97	4,37	17,30	2,21	20,98	3,64
Werbaskoza	13,50	0,37	14,41	1,05	0,95	0,32	1,09	0,69
Sacharoza	14,28	0,59	14,74	1,76	30,80	4,26	35,34	5,86
Glukoza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fruktoza	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pinitol	0,73	0,03	0,77	0,13	1,96	0,23	1,78	0,34
Myo-inoz.	0,53	0,03	0,49	0,02	0,77	0,08	0,86	0,03
GPA	1,54	0,05	1,64	0,23	3,50	0,50	3,92	0,63
GPB	0,57	0,02	0,61	0,06	0,57	0,08	0,57	0,08
Galaktinol	1,64	0,07	1,46	0,22	1,22	0,23	1,29	0,36
Ciceritol	16,22	0,53	19,91	1,39	30,63	6,35	32,05	7,71
DGMI	2,01	0,13	2,05	0,32	1,91	0,41	2,10	0,52
TGPA	2,36 <sup>a</sup>	0,08	3,38 <sup>b</sup>	0,60	4,08	0,42	4,38	1,08
RFO	45,41	1,05	46,30	5,09	22,94	3,25	27,47	4,41
GAL-C	25,60 <sup>a</sup>	0,69	30,31 <sup>b</sup>	2,50	44,64	7,89	46,94	7,76
TOTAL	85,29	2,62	91,35	9,88	98,38	14,65	109,75	17,81
Sucha masa*	89,00 <sup>a</sup>	0,57	90,00 <sup>b</sup>	0,39	87,30	0,99	89,20	0,67

Objaśnienia: / Explanatory notes:

S - nasiona z supermarketu / seeds from supermarket; E - nasiona ze sklepu ekologicznego / seeds from ecological grocery;  $\bar{X}$  - wartość średnia obliczona z dwóch próbek / mean value calculated from two samples of seeds; SD - odchylenie standardowe / standard deviation; \* - [g/100 g nasion] / [g/100 g seeds]; wartości średnie odnoszące się do poszczególnych gatunków nasion, oznaczone literami A i B różnią się statystycznie istotnie na poziomie  $\alpha < 0,05$  / Mean values related to particular species of seeds marked with letters A and B differ statistically significantly for the level  $\alpha < 0,05$ .

Rafinoza / raffinose; stachioza / stachyose; werbaskoza / verbascose; sacharoza / saccharose; glukoza / glucose; fruktoza / fructose pinitol / pinitol; myo-inoz. - myo-inozytol / myo - inositol; GPA – galaktozylopinitol A / galactopinitol A ( $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1→2)-4-O-methyl-1D-*chiro*-inositol); GPB – galaktozylopinitol B / galactopinitol B ( $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1→2)-3-O-methyl-1D-*chiro*-inositol); ciceritol – di-galaktozylopinitol A / di-galactosyl-D-pinitol A ( $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1→6)- $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1→2)-4-O-methyl-1D-*chiro*-inositol); DGMI – di-galaktozylo-myoinozytol / di-galactosyl-myoinositol ( $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1→6)- $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1→1)-1L-*myo*-inositol); TGPA – tri-galaktozylopinitol A / tri-galactosyl- D-pinitol A -  $\alpha$ -D- galactopyranosyl-(1→6)- $\alpha$ -D galactopyranosyl-(1→6)- $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1→2)-4-O-methyl-1D-*chiro*-inositol; RFO – oligosacharydy rodziny rafinozy (rafinoza, stachioza, werbaskoza) / raffinose family oligosaccharides (raffinose, stachyose, verbascose); Gal-C – suma galaktozylocyklitolu łącznie z galaktinolem i TGPA / the sum of galactosyl cyclitols; Total – suma wszystkich badanych cukrów / the sum of soluble carbohydrates.

i były zbliżone do wartości otrzymanych przez innych autorów. Schweizer i wsp. [20] podają, że zawartość stachiozy w ciecierzycy pochodzącej z trzech różnych kontynentów (Tunezji, Indii i Peru) wynosiła od 17 do 19 mg/g s.m. Wg Sosulskiego i wsp. [22] zawartość tego cukru wynosiła 17,2 mg/g s.m. Cechą charakterystyczną nasion ciecierzycy była bardzo niska zawartość werbaskozy. W soczewicy cukier ten był drugim dominującym po stachiozie. Frais i wsp. [8], Schweizer i wsp. [20] oraz Rossi i wsp. [19] wskazują na brak werbaskozy w nasionach ciecierzycy. Zawartość rafinozy w soczewicy nie przekraczała 3 mg/g s.m., a w ciecierzycy była nieznacznie większa i wynosiła ok. 5 mg/g s.m. Schweizer i wsp. [20] twierdzą, że suche nasiona soczewicy zawierają rafinozę w ilości 5,0 mg/g s.m. nasion. Podobne wyniki otrzymali Frias i wsp. [8]. Z danych zebranych przez Amarowicza [1] wynika, że najmniejsza zawartość rafinozy w soczewicy wynosiła 1,7 mg/g s.m. Wynik własnych badań był zbliżony do podawanego przez Sosulskiego i wsp. [22]. Zawartość rafinozy w ciecierzycy wynosiła 5,1 mg/g s.m. i była mniejsza od oznaczonej przez Schweizera i wsp. [20], którzy uzyskali jej ok. 9 mg/g s.m. nasion. Wzajemne proporcje stachiozy, rafinozy i werbaskozy wskazują, że zarówno w soczewicy, jak i w ciecierzycy dominującym  $\alpha$ -galaktozydem była stachioza. Soczewica zawierała znaczną ilość wysokocząsteczkowej werbaskozy i proporcjonalnie mniej rafinozy. W nasionach ciecierzycy werbaskoza występowała w niewielkiej ilości, zaś większą zawartość wykazywała niskocząsteczkowa rafinoza.

W grupie cukrów słodzących występowała jedynie sacharoza. Jej zawartość była dwukrotnie wyższa w nasionach ciecierzycy niż w nasionach soczewicy. Wyjściowa zawartość glukozy i fruktozy w suchych nasionach soczewicy i ciecierzycy kształtowała się na bardzo niskim poziomie, niższym niż 0,04 mg/g s.m., czyli poniżej progu wykrywalności.

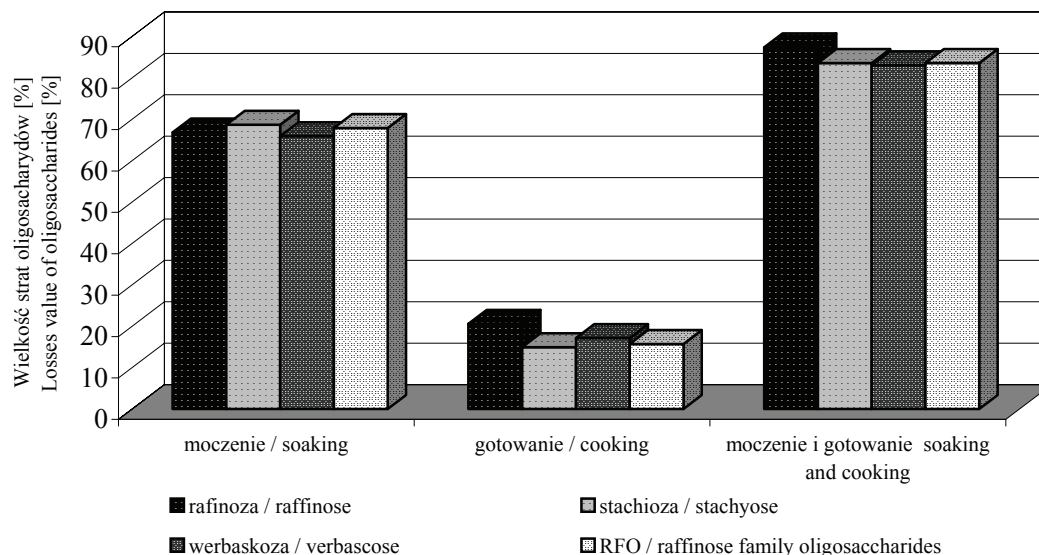
Początkowa zawartość wszystkich galaktozylocyklitolu (Gal-C) w suchych nasionach soczewicy i ciecierzycy wynosiła odpowiednio 25,6-30,3 mg/g s.m. i 44,6-46,9 mg/g s.m., stanowiąc 30-33% i 43-45% ogólnej zawartości węglowodanów rozpuszczalnych. Dominującym galaktozylocyklitolem był ciceritol, z udziałem 68-69% w nasionach ciecierzycy, a w soczewicy 63-66%. Cechą charakterystyczną nasion soczewicy była nieznacznie mniejsza zawartość GPA i TGPA w porównaniu z ciecierzycą.

Analizując skład surowych nasion pochodzących z różnych źródeł zakupu, stwierdzono zbliżoną zawartość węglowodanów rozpuszczalnych w nasionach z uprawy konwencjonalnej i z uprawy ekologicznej. Nasiona soczewicy wykazały zróżnicowanie tylko ze względu na zawartość TGPA i GAL-C, natomiast zawartość pozostałych węglowodanów nie różniła się statystycznie istotnie. Pochodzenie surowca nie zmieniło składu węglowodanów w nasionach ciecierzycy, gdyż w obydwu typach nasion zawartość wszystkich badanych cukrów nie różniła się statystycznie istotnie. Wyższą zawartością suchej masy charakteryzowały się nasiona soczewicy pochodzące

z uprawy ekologicznej w porównaniu z nasionami z uprawy konwencjonalnej. W nasionach ciecierzycy nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnej różnicy zawartości tego składnika w obydwu badanych rodzajach nasion.

*Analiza zmian zawartości węglowodanów rozpuszczalnych w nasionach soczewicy i ciecierzycy poddanych obróbce kulinarnej*

Zabieg moczenia spowodował ubytek zawartości rafinozy w nasionach soczewicy o 67%, stachiozy o 69%, werbaskoży o 66%, natomiast w przypadku ciecierzycy wartości te wynosiły odpowiednio 22, 50 i 42% (rys. 1 i 2). W największym stopniu zmniejszyła się zawartość stachiozy. Ogólna zawartość oligosacharydów z rodziny rafinozy po zabiegu moczenia nasion soczewicy pozostała na poziomie 32%, a nasion ciecierzycy 57% początkowego stężenia. Wg Frias i wsp. [7] moczenie ciecierzycy spowodowało redukcję  $\alpha$ -galaktozydów o 16-27%.

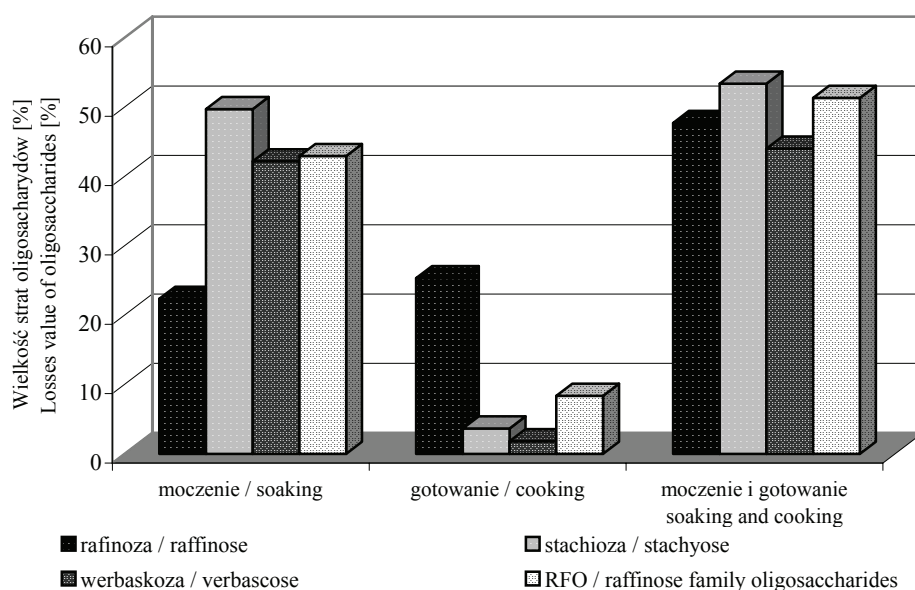


Rys. 1. Wielkość strat oligosacharydów z rodziny rafinozy w nasionach soczewicy poddanych obróbce kulinarnej.

Fig. 1. Losses value of raffinose family oligosaccharides in lentil seeds subject to culinary process.

Zabieg gotowania uwodnionych nasion soczewicy i ciecierzycy doprowadził do dalszych strat oligosacharydów z rodziny rafinozy. Nastąpiło obniżenie RFO o 16% w soczewicy i o 8% w przypadku ciecierzycy. W największym stopniu wymyciu uległa rafinoza, a jej straty w nasionach soczewicy wyniosły 21%, natomiast w ciecierzycy były większe i kształtowały się na poziomie 25%. Biorąc pod uwagę cały proces technologiczny (moczenie plus gotowanie), straty cukrowców rozpuszczalnych z rodziny

rafinozy kształtowały się następująco: w nasionach soczewicy zawartość rafinozy, stachiozy i werbaskozy zmniejszyła się o 87, 84 i 83%, w ciecierzycy odpowiednio o 48, 53 i 44%. Z nasion ciecierzycy ubyło łącznie 51% cukrowców z rodziny rafinozy, zaś z soczewicy 84%. Frias i wsp. [7] podają, że moczenie łącznie z gotowaniem ciecierzycy zmniejszyło zawartość  $\alpha$ -galaktozydów o 45-58%.



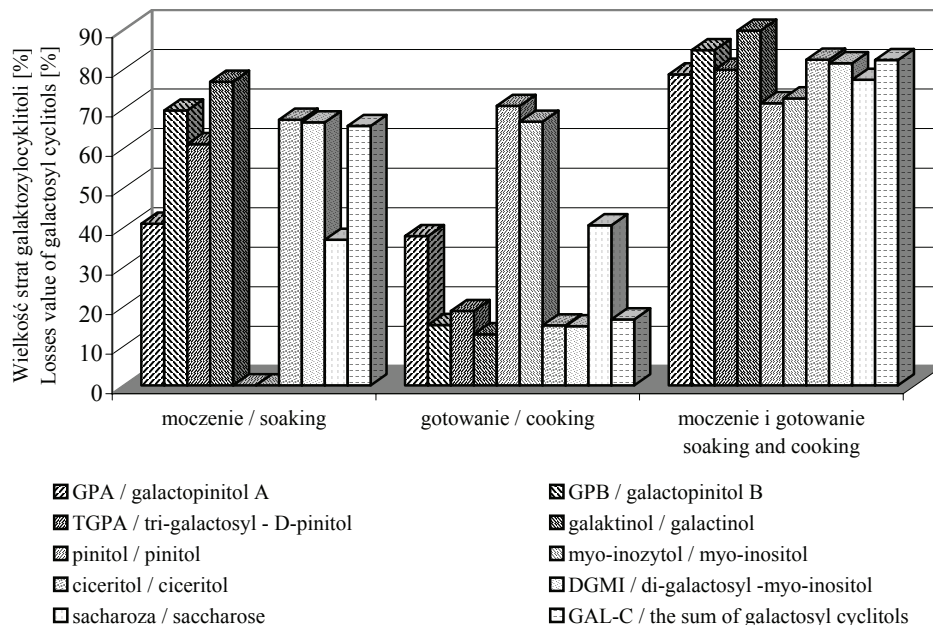
Rys. 2. Wielkość strat oligosacharydów z rodziny rafinozy w nasionach ciecierzycy poddanych obróbce kulinarnej.

Fig. 2. Losses value of raffinose family oligosaccharides in chickpea seeds subject to culinary process.

Moczenie spowodowało straty sacharozy w nasionach soczewicy i w nasionach ciecierzycy. Zawartość fruktozy i glukozy w moczonych nasionach była istotnie większa niż w suchych, surowych. Zawartość fruktozy w moczonych, a następnie gotowanych nasionach soczewicy i ciecierzycy była poniżej progu wykrywalności. Natomiast poziom glukozy w obydwu gatunkach nasion był istotnie niższy po ugotowaniu niż po moczeniu. Zabieg gotowania uwodnionych nasion doprowadził do dalszych istotnych strat sacharozy. W całym procesie technologicznym (moczenie łącznie z gotowaniem) stwierdzono istotne straty poziomu sacharozy, przy czym większe w nasionach soczewicy. Można przypuszczać, że wyższa zawartość glukozy i fruktozy w nasionach poddanych zabiegowi moczenia, w stosunku do nasion suchych, była wynikiem rozkładu cukrów złożonych do prostych pod wpływem działania enzymów hydrolizujących.



Zabieg moczenia spowodował zmniejszenie ogólnej zawartości galaktozylocyklitolu w nasionach soczewicy o 66%, a w ciecierzycy straty były niższe i wynosiły 30% (rys. 3 i 4).



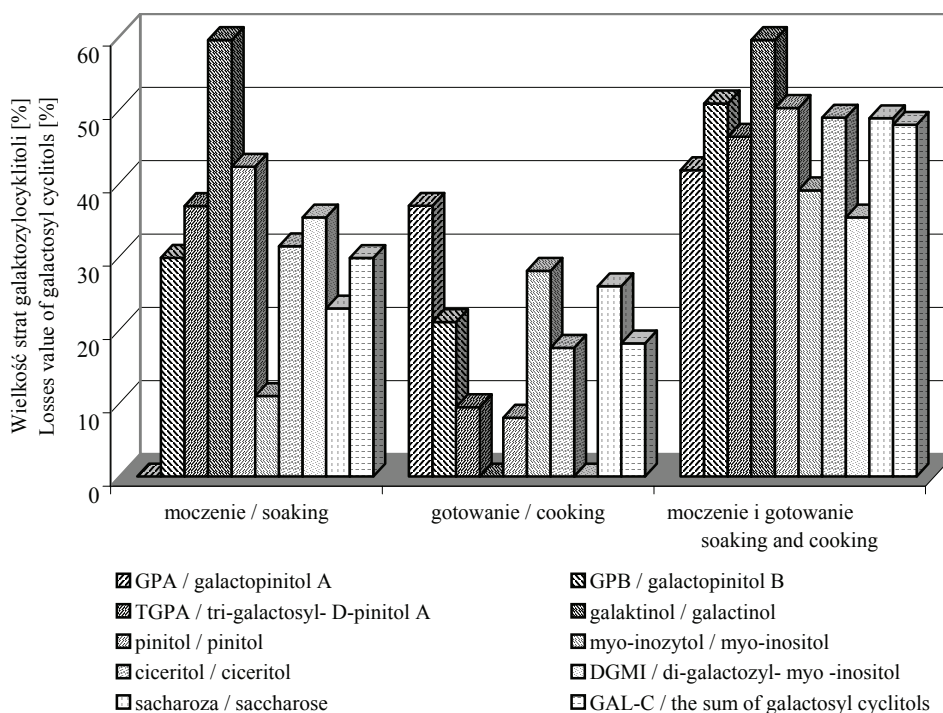
Rys. 3. Wielkość strat galaktozylocyklitolu w nasionach soczewicy poddanych obróbce kulinarnej.

Fig. 3. Losses value of galactosyl cyclitols in lentil seeds subject to culinary process.

Nasiona soczewicy wyróżniały się wysokim poziomem elucji w trakcie moczenia galaktinolu (77%) oraz TGPA (61%) i DGMI (67%), zaś w ciecierzycy węglowodanami, które w największym stopniu uległy wymyciu w trakcie moczenia były galaktinol (60%) i TGPA (37%). Z nasion ciecierzycy w najmniejszym stopniu wymyciu uległ *myo*-inozytol (11%), zaś w soczewicy GPA (40%). W nasionach ciecierzycy stwierdzono w trakcie moczenia przyrost GPA o ponad 4%, a w soczewicy zwiększyła się zawartość *myo*-inozytolu o 6% i pinitolu o 10%. W czasie gotowania nasion soczewicy w największym stopniu wymyciu uległ *myo*-inozytol - 73% oraz pinitol - 71%, straty pozostałych galaktozylocyklitolu wynosiły 15-40%. W nasionach ciecierzycy zmniejszenie zawartości poszczególnych galaktozylocyklitolu było znacznie niższe i kształtowało się na poziomie 41% w przypadku GPA bądź nie stwierdzono zmian w przypadku galaktinolu i DGMI.

W całym procesie technologicznym (moczenie plus gotowanie) strata galaktozylocyklitolu w nasionach soczewicy wynosiła 82%, a w nasionach ciecierzycy 48%. Węglowodanami, które w największym stopniu uległy wymyciu podczas moczenia i gotowania nasion soczewicy były galaktinol (89%), GPB (85%), ciceritol (82%)

i DGMI (81%), natomiast w ciecierzycy galaktinol (60%), GPB (51%) i pinitol (50%). Węglowodanami, których zawartość w najmniejszym stopniu uległa zmniejszeniu były DGMI (35%), GPA (37%), myo-inozytol (39%) w ciecierzycy i myo-inozytol (67%) w soczewicy.



Rys. 4. Wielkość strat galaktozylocyklitolu w nasionach ciecierzycy poddanych obróbce kulinarnej.  
Fig. 4. Losses value of galactosyl cyclitols in chickpea seeds subject to culinary process.

Elucja węglowodanów rozpuszczalnych związana była z rodzajem cukrowca i gatunkiem nasion (tab. 2). Z obydwu badanych gatunków nasion najtrudniej eluował się pinitol i myo-inozytol. Zabieg moczenia nie wpłynął istotnie na zawartość tych węglowodanów, dopiero połączenie zabiegu moczenia z gotowaniem istotnie zmieniło ich poziom. Nasiona soczewicy charakteryzowały się lepszą podatnością na wypłukiwanie węglowodanów w porównaniu z nasionami ciecierzycy. Z ciecierzycy bardzo wolno eluowały się  $\alpha$ -galaktozydy. Poziom rafinozy zmienił się istotnie dopiero po moczeniu i gotowaniu. Natomiast werbaskoza nie uległa istotnemu wymyciu w obydwu zastosowanych zabiegach kulinarnych.

Tabela 2

Zawartość węglowodanów rozpuszczalnych w nasionach soczewicy i ciecierzycy po obróbce kulinarnej [mg/g s.m.].

Soluble carbohydrates content in lentil and chickpea seeds after culinary treatment [mg/g of d.m.].

Cukier Sugar	Gatunek nasion / Seeds species							
	Soczewica / Lentil				Ciecierzycy / Chickpea			
	R		C		R		C	
	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD	$\bar{X}$	SD
Rafinoza	0,97 <sup>a</sup>	0,18	0,37 <sup>ab</sup>	0,02	3,92	1,11	2,64 <sup>ab</sup>	0,24
Stachioza	9,09 <sup>a</sup>	1,59	4,77 <sup>ab</sup>	0,37	9,62 <sup>a</sup>	1,46	8,92 <sup>ab</sup>	0,64
Werbaskoza	4,76 <sup>a</sup>	0,65	2,73 <sup>ab</sup>	0,15	0,63	0,02	0,69	0,22
Sacharoza	9,17 <sup>a</sup>	0,83	3,30 <sup>ab</sup>	0,35	25,50 <sup>a</sup>	4,76	16,92 <sup>ab</sup>	1,16
Glukoza	0,41 <sup>a</sup>	0,10	0,21 <sup>ab</sup>	0,23	0,81 <sup>a</sup>	0,18	0,14 <sup>ab</sup>	0,28
Fruktoza	0,30 <sup>a</sup>	0,12	0,00 <sup>b</sup>	0,00	0,35 <sup>a</sup>	0,09	0,00 <sup>b</sup>	0,00
Pinitol	0,83	0,14	0,22 <sup>ab</sup>	0,04	1,08	0,08	0,93 <sup>ab</sup>	0,27
Myo-inoz.	0,54	0,08	0,17 <sup>ab</sup>	0,00	0,91	0,14	0,50 <sup>ab</sup>	0,16
GPA	0,94 <sup>a</sup>	0,06	0,34 <sup>ab</sup>	0,14	3,89	0,52	2,34 <sup>ab</sup>	0,16
GPB	0,18 <sup>a</sup>	0,02	0,09 <sup>ab</sup>	0,01	0,40 <sup>a</sup>	0,06	0,28 <sup>ab</sup>	0,02
Galaktinol	0,36 <sup>a</sup>	0,02	0,16 <sup>ab</sup>	0,01	0,51 <sup>a</sup>	0,16	0,51 <sup>ab</sup>	0,09
Ciceritol	5,93 <sup>a</sup>	1,91	3,19 <sup>ab</sup>	0,43	21,50 <sup>a</sup>	3,89	16,00 <sup>ab</sup>	2,06
DGMI	0,68 <sup>a</sup>	0,20	0,38 <sup>ab</sup>	0,03	1,30 <sup>a</sup>	0,45	1,03 <sup>ab</sup>	0,13
TGPA	1,12 <sup>a</sup>	0,23	0,58 <sup>ab</sup>	0,12	2,67 <sup>a</sup>	0,16	2,27 <sup>ab</sup>	0,24
RFO	14,82 <sup>a</sup>	1,96	7,87 <sup>ab</sup>	0,50	14,17 <sup>a</sup>	2,48	12,25 <sup>ab</sup>	0,78
GAL-C	10,58 <sup>a</sup>	2,35	5,13 <sup>ab</sup>	0,47	32,29 <sup>a</sup>	5,00	23,86 <sup>ab</sup>	2,20
TOTAL	35,28 <sup>a</sup>	4,42	16,53 <sup>ab</sup>	1,34	73,09 <sup>a</sup>	12,55	53,17 <sup>ab</sup>	1,95
Sucha masa *	44,30 <sup>a</sup>		34,30 <sup>ab</sup>	0,49	51,00 <sup>a</sup>	1,22	45,50 <sup>ab</sup>	0,70
		0,82						

Objaśnienia: / Explanatory notes:

R: moczone nasiona surowe / soaked and raw seeds; C: moczone nasiona gotowane / soaked and boiled seeds;  $\bar{X}$ : wartość średnia z dwukrotnie przeprowadzonej obróbki kulinarnej / mean value of culinary treatment run twice; SD: odchylenie standardowe / standard deviation; \* g/100 g nasion / g/100 g seeds; Wartości średnie poszczególnych gatunków nasion oznaczone takimi samymi literami różnią się statystycznie istotnie od surowca [A] i w obrębie badanych zabiegów kulinarnych [B] na poziomie  $\alpha < 0,05$  / Mean values of particular species of seeds marked with the same letters differ statistically significantly from the raw material [A] and within examined culinary processes [B] for the level  $\alpha < 0,05$ .

## Wnioski

1. Suche nasiona soczewicy, w porównaniu z nasionami ciecierzycy, lepiej chłoną wodę, dlatego wykazują większy przyrost masy w trakcie moczenia na gorąco i gotowania w tradycyjnych warunkach, pod normalnym ciśnieniem.
2. Suche nasiona ciecierzycy, w porównaniu z nasionami soczewicy, wykazują wyższą zawartość węglowodanów rozpuszczalnych, odpowiednio 98-110 mg/g s.m. i 85-91 mg/g s.m. Dominującymi węglowodanami rozpuszczalnymi w nasionach

- soczewicy są oligosacharydy rodziny rafinozy, a w nasionach ciecierzycy przeważają galaktozylocyklitole, stanowiąc odpowiednio 38-40% i 40-43% całkowitej zawartości cukrowców rozpuszczalnych.
3. Dominującymi oligosacharydami z rodziny rafinozy w suchych nasionach soczewicy są stachioza i werbaskoza, natomiast w ciecierzycy stachioza i rafinoza. W grupie galaktozylocyklitoli przeważają ciceritol i trigalaktozylopinitol A. Głównym cukrem słodzącym jest sacharoza, natomiast poziom glukozy i fruktozy jest niższy od 0,04 mg/g s.m.
  4. Proces obróbki kulinarnej (moczenie łącznie z gotowaniem) nasion powoduje duży ubytek oligosacharydów z rodziny rafinozy i galaktozylocyklitoli, większy w nasionach soczewicy – wynoszący, odpowiednio, 84 i 82%, w porównaniu z nasionami ciecierzycy, w której wynosił on, odpowiednio, 51 i 48%.
  5. Moczenie na gorąco w porównaniu z gotowaniem w tradycyjnych warunkach powoduje skuteczniejsze usuwanie węglowodanów rozpuszczalnych z rodziny rafinozy. W przypadku galaktozylocyklitoli wielkość strat podczas moczenia związana jest z gatunkiem warzywa, natomiast straty w gotowaniu są podobne w obydwu badanych typach nasion.
  6. Wielkość strat węglowodanów rozpuszczalnych w badanych nasionach zwiększa się istotnie wraz ze zmianami wodochłonności i ekstrakcją składników suchej substancji ziaren w poszczególnych etapach obróbki kulinarnej.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] Amarowicz R.: Zawartość oligosacharydów z rodziny rafinozy w surowcach i produktach pochodzenia roślinnego. *Żyw. Człow. Metab.*, 1998, **3 (25)**, 296-304.
- [2] Amarowicz R.: Znaczenie żywieniowe oligosacharydów. *Roczn. PZH*, 1999, **1 (50)**, 89-95.
- [3] Biel W., Krum P.: Ocena wartości pokarmowej nowych odmian grochu jadalnego na podstawie zawartości makroelementów. *Żyw. Człow. Metab.*, 2003, **3-4 (30)**, 1008-1011.
- [4] Czapski J.: Owoce i warzywa – szanse czy zagrożenia. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2001, **4 (29) Supl.**, 29-39.
- [5] Darewicz M., Dziuba J., Panfil T.: Biologicznie aktywne składniki żywności funkcjonalnej w profilaktyce chorób nowotworowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, **4 (37)**, 36-47.
- [6] Dostálová J.: Strączkowe, żywność znana od dawna. *Przem. Spoż.*, 2000, **12 (54)**, 42-43.
- [7] Frias J., Vidal-Valverde C., Sotomayor C., Diaz-Pollan C., Urbano G.: Influence of processing on available carbohydrate content and antinutritional factors of chickpeas. *Eur. Food Res. Technol.*, 2000, **210 (5)**, 340-345.
- [8] Frias J., Vival-Valverde C., Kozłowska H., Tabera J., Honke J., Hedley C. L.: Natural fermentation of lentil. Influence of time, flour concentration, and temperature on the kinetics of monosaccharides, disaccharide, and  $\alpha$ -galaktosides. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44 (2)**, 579-584.

- [9] Geßlein A., Wendt J.: Position der Amerikanischen gesellschaft der Ernährungswissenschaftler (American Dietetic Association, ADA) und des Verbandes Kanadischer Ernährungswissenschaftler (Dietitians of Canada, DC): Vegetarische Ernährung. [http://vegetarierbund.de / D:\ Positionspapier ADA Vegetarische Ernährung 2003. htm](http://vegetarierbund.de/D:\Positionspapier ADA Vegetarische Ernährung 2003.htm)
- [10] Grela E.R., Czech A., Pastuszek J., Nizniowska A.: Zawartość składników włókna pokarmowego w nasionach roślin strączkowych. *Żyw. Człow. Metab.*, 2001, Supl., **2 (27)**, 820-825.
- [11] Jacórzyński B.: Oligosacharydy nasion roślin strączkowych i ich właściwości fizjologiczne. *Żyw. Człow. Metab.*, 1985, **3 (12)**, 190-196.
- [12] Kuo T.M.: Isolation and identification of galaktinol from castor oilseed meal. *JAOCs*, 1992, **69**, 569-574.
- [13] Lemaine E.: Gemüse. Knackig, frisch und gesund, Neuer Honos, Köln 2002.
- [14] Lampart- Szczapa E.: Rośliny strączkowe w żywieniu człowieka, wartość biologiczna i technologiczna. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, AR, Poznań, 1997, **446**, 61-81.
- [15] Marquard R.: III. Nutritive und antinutritive Inhaltsstoffe der Leguminosen. [http://www. genres.de/leguminosen/nutritiv.htm](http://www.genres.de/leguminosen/nutritiv.htm)
- [16] Ohr L. M.: The latest scoop on soy. *Food Technol.*, 2003, **8/57**, 87-91.
- [17] Peterbauer T., Lahuta L.B., Blöchl A., Mucha J., Jones D.A. Hedley C.L. Górecki R.J. Richter A.: Analysis of the raffinose family oligosaccharide pothway in pea seeds with contrasting carbohydrate composition. *Plant Physiol.*, 2001, **127/4**, 1764-1772.
- [18] Rao P. U., Belavady B.: Oligosaccharides in pulses. Varietal differences and effects of cooking and germination. *J. Agric. Food Chem.*, 1978, **2/26**, 316-319.
- [19] Rossi M., Germondari I., Casimi P.: Comparison of chickpea cultivares: chemical composition, nutritional evaluation, and oligosaccharide content. *J. Agric. Food Chem.*, 1984, **32 (4)**, 811-814.
- [20] Schweizer T.F., Horman I., Würsch P.: Low molecular weight carbohydrates from leguminous seeds: a new disaccharide: galactopinitol. *J. Sci. Food Agric.*, 1978, **29 (2)**, 148-154.
- [21] Silva H.C., Braga G.L.: Effect of soaking and cooking on the oligosaccharide content of dry beans (*Phaseolus vulgaris*, L.). *J. Food Sci.*, 1982, **3/47**, 924-925.
- [22] Sosulski F.W., Elkowicz L., Reichert R.D.: Oligosaccharides in eleven legumes and their air-classified protein and starch fractions. *J. Food Sci.*, 1982, **2/47**, 498-502.
- [23] Szczeciński P., Gryff-Keller A., Horbowicz M., Lahuta L.B.: Galactosylpinitols isolated from vetch (*Vicia villosa Roth.*) seds. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 2717-2720.
- [24] Vidal-Valverde C., Frias J., Valverde S.: Effect of processing on the soluble carbohydrates content of lentil. *J. Food Prot.*, 1992, **55 (4)**, 301- 304.
- [25] Yasui T., Endo Y., Ohashi H.: Infrageneric variation of the low molecular weight carbohydrate composition of the seeds of genus *Vicia* (Leguminosae). *Bot. Mag. Tokyo*, 1987, **100**, 255-272.

#### INFLUENCE OF SELECTED CULINARY PROCESSES ON ALTERATION OF SOLUBLE CARBOHYDRATES LEVEL IN LENTIL AND CHICKPEA SEEDS

##### S u m m a r y

The research objectives comprised analysis of composition of soluble carbohydrates in lentils as well as chickpea seeds and evaluation of selected culinary processes impact on content of these substances in tested seeds.

Lentil and chickpea seeds were exposed to soaking and cooking treatments. Physical and chemical tests incorporated determination of water absorption, dry matter and soluble carbohydrates content. Analysis of results was carried out in relation to dry seeds with no culinary treatment.

The initial average soluble carbohydrates content in dry and raw seeds of lentil and chickpea was 85.3-91.4 mg/g of dry matter and 98.4-109.8 mg/g of dry matter respectively. Oligosaccharides of the raffinose family (38-40%) dominated in lentil while in the chickpea domination of galactosyl cyclitols (40-43%) was observed.

Losses of raffinose family oligosaccharides in soaking and cooking processes amounted to 84% in case of lentil and 51% in case of chickpea, whereas galactosyl cyclitols were reduced by 66 and 30% respectively. Soaking in comparison to cooking process resulted in increased elution of soluble carbohydrates in seeds of leguminous plants.

**Key words:** lentil, chickpea, food treatment, soluble carbohydrates ☒

MARZENA TOMASZEWSKA, ANDRZEJ NERYNG

## WPLYW ŚRODOWISKA OBRÓBKI CIEPLNEJ ORAZ WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA NA BARWĘ GOTOWYCH PRODUKTÓW ZIEMNIACZANYCH PRZYGOTOWANYCH WEDŁUG TECHNOLOGII GWAŁTOWNEGO SCHŁADZANIA

### Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu środowiska obróbki cieplnej (para wodna pod normalnym bądź zwiększonym ciśnieniem, woda) oraz czasu przechowywania na barwę produktów przygotowanych technologią gwałtownego schładzania (cook-chill). Badany materiał stanowiły produkty typu convenience food, tj. pyzy ziemniaczane bez wypełnienia (produkt jednorodny) oraz pyzy ziemniaczane z wypełnieniem serowym (produkt dwuskładnikowy).

Zmiany barwy badanych produktów analizowano dwoma metodami sensorycznymi: metodą 5-punktową oraz skali liniowej. Instrumentalną ocenę barwy (parametry  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) wykonano przy użyciu kolorymetru Minolta CR-310.

Wyniki oceny sensorycznej wykazały, niezależnie od zastosowanej metody, że środowisko obróbki cieplnej nie różnicuje barwy badanych produktów jednorodnych i dwuskładnikowych. Stwierdzono, że jedynie instrumentalna metoda pomiaru barwy pozwoliła na wykazanie, że wariant obróbki cieplnej, zastosowany przed gwałtownym schłodzeniem, wpłynął na zmianę barwy badanych produktów. Produkty gotowane w środowisku wodnym cechowały się w czasie przechowywania mniejszą szybkością reakcji nieenzymatycznego ciemnienia w porównaniu z próbami przygotowanymi w środowisku pary wodnej.

**Słowa kluczowe:** żywność wygodna, pyzy ziemniaczane, technologia gwałtownego schładzania, barwa w systemie  $L^*$   $a^*$   $b^*$

### Wprowadzenie

Znaczące zmiany stylu życia współczesnego konsumenta, przy jednoczesnym wzroście jego świadomości zdrowotnej i żywieniowej, przyczyniły się do zwiększenia wymagań stawianych producentom żywności. Chęć zaspokojenia wszystkich oczekiwań konsumenta, tj. świeżego wyglądu – jak najmniej zmienionego w stosunku do

surowca wyjściowego, wysokiej jakości i wartości odżywczej, bezpieczeństwa mikrobiologicznego, łatwości przygotowania, a także stosunkowo niskiej ceny, stanowią dla producentów bodziec do poszukiwania nowych sposobów przetwarzania i utrwalania żywności.

Zainteresowanie producentów żywności wzbudzają zintegrowane techniki utrwalania żywności, w których wykorzystuje się jednocześnie, w określonej kolejności, kilka czynników utrwalających („hurdle technology”). Do takich technik należy technologia gwałtownego schładzania (cook-chill), polegająca na pełnej obróbce cieplnej żywności, następnie jej gwałtownym schłodzeniu i przechowywaniu, maksymalnie przez okres do 5 dni, w kontrolowanych warunkach chłodniczych (temp. 0–3°C).

Jakość gotowej żywności jest zależna od wielu czynników, w tym od warunków obróbki cieplnej. W trakcie ogrzewania surowców i półproduktów zachodzi wiele zmian, które zależą nie tylko od rodzaju żywności, ale również od metody ogrzewania. Propagowana jest zwłaszcza metoda obróbki cieplnej w środowisku pary wodnej. Podkreśla się wyższość procesu gotowania w parze wodnej nad tradycyjnym gotowaniem w wodzie, głównie ze względu na mniejsze wylugowanie składników odżywczych, m.in. witamin i związków mineralnych.

Celem pracy było określenie wpływu środowiska obróbki cieplnej (para wodna pod normalnym ciśnieniem bądź zwiększonym ciśnieniem, woda) oraz czasu przechowywania na barwę produktów przygotowanych technologią gwałtownego schładzania. Zakres pracy obejmował także porównanie zmian barwy badanych produktów w zależności od zastosowanej technologii: gwałtownego schładzania i tradycyjnej.

W pracy ograniczono się do analizy zmian barwy badanych produktów, pomijając inne wyróżniki sensoryczne, ponieważ barwa jest najwcześniej odbieranym przez konsumenta wskaźnikiem jakości produktów spożywczych.

### **Material i metody badań**

Badany materiał stanowiły produkty garmażeryjne typu convenience food tj. pyzy ziemniaczane bez wypełnienia (produkt jednorodny) oraz pyzy ziemniaczane z wypełnieniem serowym (produkt dwuskładnikowy złożony z jednorodnej osnowy i jednorodnego wypełnienia). Badane wyroby modelowe wyprodukowano w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem automatu formującego typu Rheon Cornucopia KN 100.

Badania właściwe poprzedzono badaniami wstępnymi, w trakcie których ustalono recepturę, dobrano parametry techniczne urządzenia formującego typu Rheon Cornucopia KN 100 oraz odpowiedni czas obróbki cieplnej prowadzonej przy zastosowaniu trzech różnych urządzeń: elektrycznego trzonu żeliwnego (gotowanie w naczyniu z wodą), pieca konwekcyjno-parowego (program „gotowanie w parze”) oraz steamera (gotowanie w parze w środowisku podwyższonego ciśnienia).



W doświadczeniu, do produkcji ciasta ziemniaczanego użyto następujących surowców: grys ziemniaczany, płatki ziemniaczane oraz mąka ziemniaczana w proporcji 1:1:1, a także woda i sól, których udział w stosunku do suszy ziemniaczanych wynosił odpowiednio 185 i 1,5%. Wypełnienie stanowił ser twarogowy z dodatkiem skrobiowego stabilizatora struktury (E-1442), cukru pudru i esencji spożywczej, których udział w stosunku do sera wynosił odpowiednio: 5, 25 i 0,5%.

Przyjęty schemat badań zasadniczych przedstawiono na rys. 1.

Zmiany barwy badanych produktów analizowano dwoma metodami sensorycznymi: metodą 5-punktową oraz metodą skali liniowej.

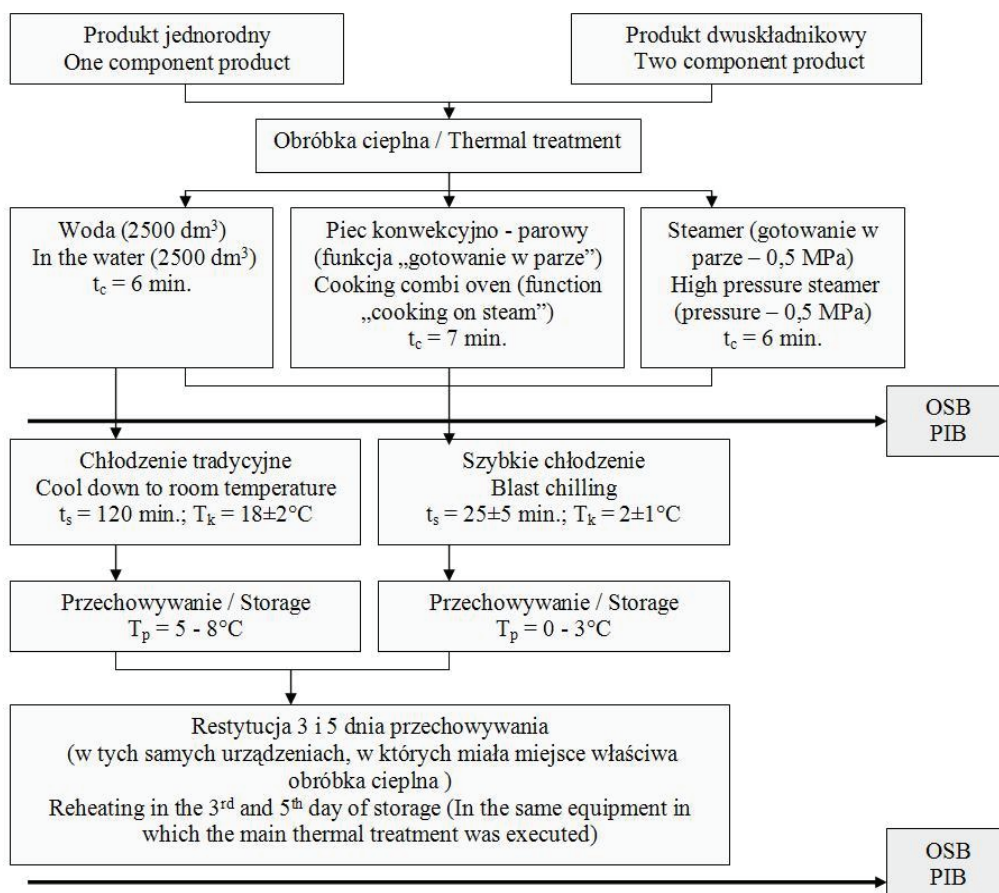
Metodą 5-punktową oceniano zarówno barwę osnowy (ciasto ziemniaczane) produktu jednorodnego i dwuskładnikowego, jak i barwę wypełnienia (masa serowa) produktu dwuskładnikowego. Charakterystykę not punktowych barwy ocenianych produktów przedstawiono w tab. 1. Ocenę przeprowadził stały, przeszkolony, dziesięcioosobowy zespół, w skład którego wchodziłi studenci i pracownicy WNoŻCziK. Oceniający wpisywał w karcie liczbę punktów (od 1 do 5), która odpowiadała jakości próby w zakresie ocenianej cechy.

Metodę skali liniowej zastosowano tylko do charakterystyki barwy materiału dwuskładnikowego. Intensywność barwy ciasta (osnowy) i barwy wypełnienia oceniano stosując niestrukturowaną skalę liniową o odpowiednich określeniach brzegowych. Przyjęto następujące określenia brzegowe: barwa ciasta ciemnoszara – jasnokremowa, barwa nadzienia kremowo-żółta – biała. Uzyskane wyniki były automatycznie przekształcane na wartości liczbowe w skali 1–10 jednostek. Ocenę, w dwóch niezależnych sesjach, przeprowadził ośmioosobowy zespół, mający kwalifikacje ocenianych – ekspertów zgodne z normą [8]. Ocenę tą metodą wykonano w Pracowni Analizy Sensorycznej, spełniającej wymagania normy [9] działającej w ramach Laboratorium Oceny Żywności i Diagnostyki Zdrowotnej, w Katedrze Dietetyki i Żywności Funkcjonalnej SGGW.

Instrumentalną ocenę barwy wykonano przy użyciu kolorymetru trójchromatycznego Minolta CR-310. Modelem opisującym barwę był system  $L^*a^*b^*$ . W zastosowanym systemie pomiarowym  $L^*$  oznacza jasność, która jest wektorem przestrzennym. Natomiast  $a^*$  i  $b^*$  są współrzędnymi trójchromatyczności, gdzie wartości dodatnie  $a^*$  odpowiadają barwie czerwonej, ujemne barwie zielonej, dodatnie  $b^*$  - żółtej, ujemne  $b^*$  - niebieskiej. Pomiar barwy produktów jednorodnych i dwuskładnikowych, w każdym wariancie obróbki cieplnej, wykonywano w dziesięciu powtórzeniach.

Doboru właściwych metod statystycznych dokonano na podstawie danych literaturowych [4, 10, 11, 12]. Do analizy wyników oceny sensorycznej metodą 5-punktową i metodą skali liniowej oraz wyników instrumentalnego pomiaru barwy zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Istotność różnic pomiędzy porówny-

wanymi grupami obliczano testem NIR (najmniejszych istotnych różnic – least significant differences) [4, 11, 12].



Rys. 1. Schemat doświadczenia.

OSB – ocena sensoryczna barwy, PIB – pomiar instrumentalny barwy,  $t_c$  – czas obróbki cieplnej [min],  $t_s$  – czas schładzania [min],  $T_k$  – temperatura końcowa schładzanego produktu [°C],  $T_p$  – temperatura przechowywania [°C].

Fig. 1. Scheme of experiment.

OSB – sensory analysis of colour, PIB – instrumental evaluation of colour,  $t_c$  – time of the thermal treatment [min],  $t_s$  – time of chilling [min],  $T_k$  – temperature of chilled product [°C],  $T_p$  – temperature of storage [°C].

Tabela 1

Charakterystyka not punktowych barwy ocenianych produktów ziemniaczanych.  
Punctual notes for colour of examined potato products.

Definicje not punktowych barwy / Definitions of punctual notes of colour				
5	4	3	2	1
Jasnokremowa osnowy oraz biała, typowa dla masy serowej wypełnienia	Jasnokremowa z lekkim odcieniem szarości osnowy oraz biała, typowa dla masy serowej wypełnienia.	Kremowo-szara osnowy oraz biało-kremowa wypełnienia	Szara osnowy, kremowa wypełnienia	Ciemnoszara, wyraźnie zmieniona barwa osnowy oraz kremowo-żółta wypełnienia

## Wyniki i dyskusja

Ocena sensoryczna przeprowadzona metodą 5-punktową wykazała, że zastosowana technologia oraz wariant obróbki cieplnej nie miały statystycznie istotnego ( $p > 0,05$ ) wpływu na barwę badanych produktów: jednorodnego i dwuskładnikowego (tab. 2).

Stwierdzono jednak tendencję, zwłaszcza po przeprowadzonej restytucji trzeciego i piątego dnia przechowywania, wyższych i zbliżonych do siebie ocen barwy produktów gotowanych w wodzie, niezależnie od sposobu schłodzenia oraz temperatury przechowywania. Niższe noty za barwę otrzymały natomiast produkty gotowane w środowisku pary wodnej, tj. w steamerze i w piecu konwekcyjno-parowym. Zgodnie z definicjami not punktowych (tab. 1) oznacza to, że masa ziemniaczana prób gotowanych w środowisku pary wodnej cechowała się nieznacznie większym nasyceniem barwą szarą, w porównaniu z próbami gotowanymi w wodzie.

Testem NIR wykazano, że jedynie w przypadku produktów dwuskładnikowych gotowanych w środowisku pary wodnej (steamer i piec konwekcyjno-parowy) zmiany barwy w trakcie przechowywania miały charakter istotny ( $p < 0,05$ ).

Analizując oceny barwy produktów jednorodnych w kolejnych dniach doświadczenia (dzień 3. i 5.) stwierdzono, że noty badanego wyróżnika ostatniego dnia przechowywania były wyższe w stosunku do not w trzecim dniu doświadczenia. Wynik ten sugeruje poprawę barwy ciasta ziemniaczanego badanych produktów jednorodnych w końcowym etapie doświadczenia. Testem NIR dowiedziono jednak, że różnice pomiędzy ocenami barwy uzyskanymi trzeciego i piątego dnia przechowywania nie były statystycznie istotne (tworzyły grupę jednorodną). Natomiast wzrost ocen barwy produktów jednorodnych w końcowym etapie przechowywania był zapewne konsekwencją trudności w ilościowej ocenie analizowanego wyróżnika przez zespół oceniający.

Tabela 2

Wyniki oceny barwy (wg metody 5-punktowej) produktów ziemniaczanych: jednorodnych i dwuskładnikowych [pkt].

Results of evaluated colour (according to 5-point scale method) for one and two component of potato products [scores].

Technologia Technology	Tp [°C]	Rodzaj obróbki cieplnej Kind of thermal treatment	Produkt jednorodny One component product			Produkt dwuskładnikowy Two component product		
			dzień day „0”	dzień day „3”	dzień day „5”	dzień day „0”	dzień day „3”	dzień day „5”
Technologia gwałtownego schładzania Cook – chill method	0 - 3	steamer high pressure steamer	4,3aA	3,6aA	3,7aA	4,9aA	4,1aB	4,2aB
		piec konwekcyj- ny cooking combi oven	4,4aA	3,6aB	3,7aAB	4,8aA	4,0aB	4,2aB
		woda in the water	4,5aA	3,8aA	4,2aA	4,7aA	4,6bA	4,5aA
Technologia tradycyjna Traditional technology	5 - 8	woda in the water	4,6aA	3,8aB	4,4aAB	4,7aA	4,4ab A	4,3aA

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Tp – temperatura przechowywania [°C] / temperature of storage [°C],

a - b – wartości oznaczone w kolumnach różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha = 0,05$ ) / values with different letters in columns differ significantly ( $\alpha = 0.05$ );

A - B – wartości oznaczone w wierszach różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha = 0,05$ ) / values with different letters in verses differ significantly ( $\alpha = 0.05$ ).

Średnie wartości [j.u.] intensywności barwy osnowy i wypełnienia uzyskane na podstawie metody skali liniowej przedstawiono w tab. 3.

Na podstawie wyników oceny barwy metodą skali liniowej stwierdzono, że zastosowany wariant obróbki cieplnej nie różnicował ( $p > 0,05$ ) próbek ze względu na barwę ciasta ziemniaczanego (osnowa). W przypadku masy serowej test NIR wskazał natomiast, że tylko w dniu produkcji wypełnienie prób przygotowanych w piecu konwekcyjno-parowym było znacznie ( $p < 0,05$ ) bardziej kremowo-żółte w porównaniu z masą serową próby przygotowanej w steamerze. Ocena metodą skali liniowej, przeprowadzona trzeciego oraz piątego dnia przechowywania bezpośrednio po restytucji,

nie wykazała różnic między próbami ze względu na barwę wypełnienia (tab. 3). Również czas przechowywania nie wpłynął ( $p > 0,05$ ) na barwę ciasta ziemniaczanego oraz masy serowej.

Tabela 3

Wyniki oceny barwy (wg metody skali liniowej) produktów ziemniaczanych dwuskładnikowych .  
Results of evaluated colour (according to linear scaling method) for two component potato products.

Technologia Technology	Tp [°C]	Rodzaj obróbki cieplnej Kind of thermal treatment	Barwa osnowy Colour of potato paste			Barwa wypełnienia Colour of stuffing		
			dzień day „0”	dzień day „3”	dzień day „5”	dzień day „0”	dzień day „3”	dzień day „5”
Technologia gwałtownego schładzania Cook - chill method	0 - 3	steamer high pressure steamer	5,44a A	5,71a A	6,07a A	6,59a A	7,08a A	6,44a A
		piec konwekcyjny cooking combi oven	4,99a A	5,86a A	6,03a A	5,03b A	6,43a A	6,60a A
		woda in the water	5,81a A	5,37a A	6,11a A	6,29a bA	5,73a A	6,76a A
Technologia tradycyjna Traditional technology	5 - 8	woda in the water	5,81a A	6,14a A	6,24a A	6,29a bA	6,43a A	6,98a A

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Tp – temperatura przechowywania [°C] / temperature of storage [°C],

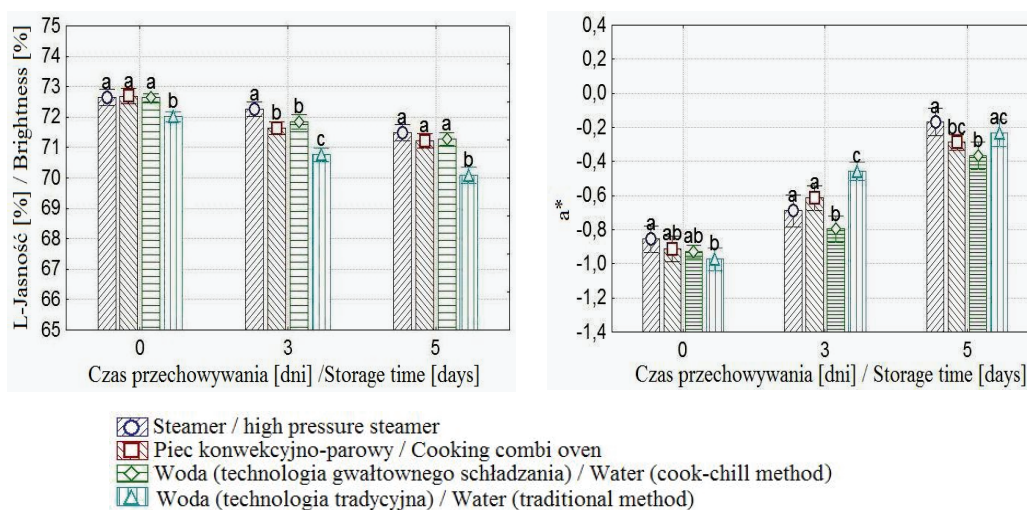
a - b – wartości oznaczone w kolumnach różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha = 0,05$ ) / values with different letters in columns differ statistically significantly ( $\alpha = 0.05$ );

A - B – wartości oznaczone w wierszach różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha = 0,05$ ) / values with different letters in verses differ statistically significantly ( $\alpha = 0.05$ ).

Wizualna ocena barwy jest względna, bowiem zależy od wielu czynników, np. od składu spektralnego światła, charakterystyki powierzchni produktu oraz od czułości wzroku oceniającego [14]. Dlatego też, w opisywanym doświadczeniu przeprowadzono instrumentalny pomiar barwy, wykazujący przewagę nad oceną wizualną ze względu na mniejszą dyspersję wyników oraz większą powtarzalność.

Zmiany wartości współrzędnych  $a^*$  i  $b^*$  są ściśle skorelowane ze zmianami składowej  $L^*$  [1]. Szczególna współzależność jest obserwowana zwłaszcza pomiędzy składowymi  $L^*$  i  $a^*$ . Jednoczesny spadek wartości  $L^*$  i wzrost współrzędnej  $a^*$  jest przejawem reakcji nieenzymatycznego bądź enzymatycznego ciemnienia produktów spożywczych [5, 6].

W niniejszym doświadczeniu, zarówno w przypadku masy ziemniaczanej produktów jednorodnych, jak i dwuskładnikowych, malejącym wartościom składowej  $L^*$  w czasie przechowywania odpowiadały wzrastające wartości współrzędnej  $a^*$ . Wielkość oraz charakter różnic określonych instrumentalnie parametrów  $L^*$  i  $a^*$  masy ziemniaczanej produktów jednorodnych i dwuskładnikowych, przedstawiono na rys. 2 i 3.



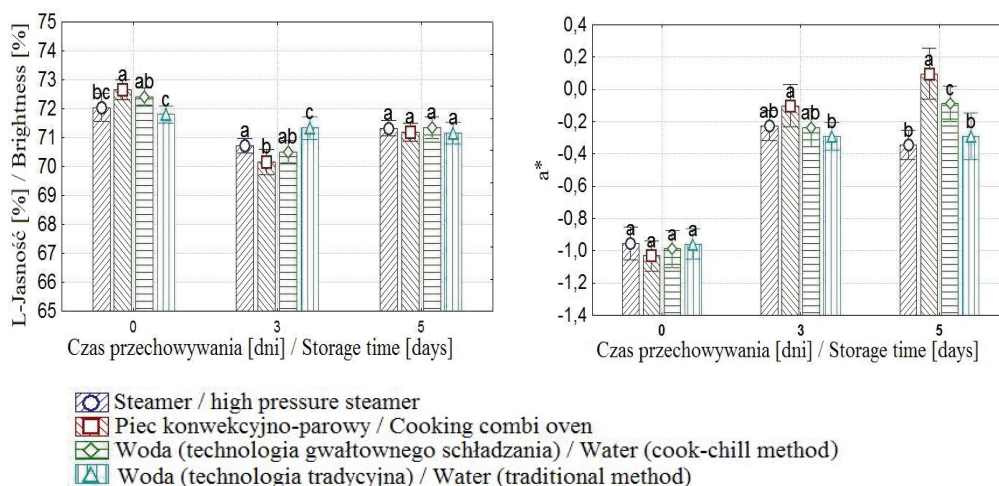
Rys. 2. Wartości parametrów  $L^*$  i  $a^*$  masy ziemniaczanej produktów jednorodnych  
a - c – słupki oznaczone różnymi literami w obrębie tego samego dnia oceny, różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha = 0,05$ ).

Fig. 2. Values of  $L^*$  and  $a^*$  parameters of potato pasta for one component products  
a - c – bars with different letters in the same day of evaluation differ statistically significantly ( $\alpha = 0.05$ ).

Barwa przetworów ziemniaczanych zależy od intensywnej reakcji enzymatycznych przemian fenoli, reakcji kwasu chlorogenowego z żelazem i reakcji karbonyloaminowych [2].

Reakcje enzymatycznych przemian fenoli, prowadzące do pociemnienia produktu, wydają się nie mieć większego znaczenia przy omawianiu jasności masy ziemniaczanej badanych produktów jednorodnych i dwuskładnikowych, albowiem zabiegi stosowane w procesie produkcji suszy ziemniaczanych, takie jak: blanszowanie, sulfatacja i suszenie, prowadzą do inaktywacji enzymów z grupy fenolaz, katalizujących reakcje enzymatycznego ciemnienia [3, 7, 13]. Zatem w niniejszym doświadczeniu zmiany barwy ciasta ziemniaczanego w czasie przechowywania spowodowane były procesem nieenzymatycznego ciemnienia. Proces ten polega na tworzeniu się podczas

gotowania kompleksów kwasu chlorogenowego z żelazem. Powstały kompleks, w obecności tlenu, po ugotowaniu produktu powoduje szare jego zabarwienie.



Rys. 3. Wartości parametrów L\* i a\* masy ziemniaczanej produktów dwuskładnikowych  
a - c – słupki oznaczone różnymi literami w obrębie tego samego dnia oceny, różnią się statystycznie istotnie ( $\alpha$  0,05).

Fig. 3. Values of L\* and a\* parameters of potato pasta for two component products  
a - c – bars with different letters in the same day of evaluation differ statistically significantly ( $\alpha$  = 0.05).

Na podstawie uzyskanych wyników instrumentalnego pomiaru barwy (parametry L\* i a\*) stwierdzono, że proces nieenzymatycznego ciemnienia masy ziemniaczanej pogłębiał się wraz z czasem przechowywania. Stwierdzono, że masa ziemniaczana próby gotowanej w wodzie, a następnie gwałtownie schłodzonej, zarówno w przypadku produktów jednorodnych, jak i dwuskładnikowych, cechowała się w trakcie kolejnych dni doświadczenia wysokimi wartościami składowej L\* oraz niższymi wartościami współrzędnej a\* w stosunku do pozostałych prób.

Najbardziej dynamiczną zmianą wartości parametrów L\* i a\* (spadek L\* i wzrost a\*) w czasie trwania doświadczenia, charakteryzowały się:

- wśród produktów jednorodnych próba przygotowana technologią tradycyjną oraz w piecu konwekcyjno-parowym,
- wśród produktów dwuskładnikowych próba przygotowana w piecu konwekcyjno-parowym.

Zatem, na podstawie zmian składowych L\* i a\* w czasie przechowywania badanych produktów można stwierdzić, że próby gotowane tuż przed gwałtownym schłodzeniem w wodzie, cechowały się znacznie mniejszą szybkością reakcji nieenzyma-

tycznego ciemnienia, w porównaniu z próbkami przygotowanymi w piecu konwekcyjno-parowym.

### Wnioski

1. Stwierdzono, że niezależnie od zastosowanej metody oceny sensorycznej (skala 5-punktowa i skala liniowa) środowisko obróbki cieplnej (para wodna, woda) nie różnicuje istotnie barwy badanych produktów jednorodnych i dwuskładnikowych. Różnice między ocenianymi próbkami były niedostrzegalne dla ludzkiego oka.
2. Instrumentalna ocena barwy wykazała, że produkty gotowane tuż przed gwałtownym schłodzeniem w wodzie cechowały się w trakcie przechowywania mniejszą szybkością reakcji nieenzymatycznego ciemnienia, w porównaniu z próbkami przygotowanymi w środowisku pary wodnej.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] Ahmed J.: Rheological behaviour and colour changes of ginger paste during storage. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 2004, **39**, 325-330.
- [2] Boruch M., Nowakowska K.: *Technologia spożywczych suszy ziemniaczanych*. Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 1996.
- [3] Czarniecka-Skubina E., Sałek M.: Zmiany barwy produktów żywnościowych podczas przygotowania potraw. W: *Podstawy technologii gastronomicznej – pod red. S. Zalewskiego*. WNT, Warszawa 1997, s. 96-123.
- [4] Luszniwicz A., Słaby T.: *Statystyka z pakietem komputerowym STATISTICA™PL. Teoria i zastosowanie*. Wyd. C.H. BECK, Warszawa 2001.
- [5] Mastrocola D., Lerici C.R.: Colorimetric measurements of enzymatic and non-enzymatic browning in apple purees. *Int. J. Food Sci.*, 1991, **3**, 219-229.
- [6] Monsalve-González A., Barbosa-Cánovas G.V., Cavalieri R.P., McEvily A.J., Iyengar R.: Control of browning during storage of apple slices preserved by combined methods, 4-hexylresorcinol as anti-browning agent. *J. Food Sci.*, 1993, **58**, 797-800.
- [7] Piasecki M.: *Półprodukty i produkty ziemniaczane – problemy technologiczne i żywieniowe*. Wyd. Nauk. Oddz. Wielkopolskiego PTTŻ, Poznań 1992.
- [8] PN-ISO 8586-2:1996. *Analiza sensoryczna – Ogólne wytyczne wyboru szkolenia i monitorowania oceniających – Eksperti*.
- [9] PN-ISO 8589: 1998. *Analiza sensoryczna – Ogólne wytyczne dotyczące projektowania pracowni analizy sensorycznej*.
- [10] Sobczak M.: *Statystyka*. PWN, Warszawa 1997.
- [11] Stanisław A.: *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach medycyny*. Tom I. Wyd. StatSoft Polska, Kraków 2001.
- [12] Stupnicki R.: *Biometria – krótki zarys*. Wyd. Margos, Warszawa 2000.



- [13] Świderski F., Kolanowski W.: Susze owocowe, warzywne i ziemniaczane jako składniki żywności wygodnej. W: Żywność wygodna i żywność funkcjonalna – pod red. F. Świderskiego. WNT, Warszawa 1999, s. 191-203.
- [14] Wilska-Jeszka J.: Barwniki. W: Chemia żywności. Skład, przemiany i właściwości żywności. – pod red. Z.E. Sikorskiego. Wyd. III., WNT, Warszawa 2000, s. 431-458.
- [15] Zalewski S.: Ocena przydatności odmian warzyw na przykładzie ziemniaków. W: Podstawy technologii gastronomicznej. – pod red. S. Zalewskiego. WNT, Warszawa 1997, s. 257-273.


**THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ENVIRONMENT AND STORAGE  
CONDITIONS ON COLOUR OF READY POTATO PRODUCTS PREPARED ACCORDING  
TO COOK-CHILL METHOD**

S u m m a r y

The aim of this study was to investigate the influence of the kind of thermal treatment (on steam in the environment of normal and increased pressure, in the water) and time of storage on colour of some type of convenience food prepared according to cook-chill method. Potato noodles without filling (one component products) and potato noodles with cheese filling (two component products) were material of investigations.

The 5-point scale method and the linear scaling method were used in sensory evaluation of colour. Additionally, colour parameters ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) of potato paste were measured using a Minolta CR-310 colorimeter.

Results of sensory analysis (according to 5-point scale method and to linear scaling method) indicated that colour does not differentiate of evaluated products. The kind of thermal treatment used before rapid chilling has significant influence on colour parameters of one and two component products which were measured instrumentally. Noodles which were treated in the water demonstrated lower rate of nonenzymatic browning reaction in comparison to samples prepared in steam environment.

**Key words:** convenience food, potato noodles, cook-chill method in the,  $L^*a^*b^*$  system 

URSZULA GAWLIK-DZIKI

## ZMIANY POZIOMU ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWIUTLENIAJĄCYCH PŁYNÓW UZYSKANYCH PO TRAWIENIU *IN VITRO* CHLEBA PSZENNEGO

### Streszczenie

Chleb otrzymany z mąki pszennej handlowej typu 500, o wilgotności 15%, poddano trawieniu w warunkach *in vitro*. Badania obejmowały określenie zmian zawartości związków fenolowych ogółem oraz flawonoidów i fenolokwasów uwalnianych podczas trawienia chleba *in vitro*, określenie ich zdolności do neutralizowania wolnych rodników, siły redukcji, zdolności do chelatowania jonów Fe(II) oraz zdolności do hamowania peroksydacji lipidów.

W miarę postępu procesu trawienia wzrastała ogólna zawartość związków polifenolowych (od 0,34 do 0,62 mg/ml) oraz flawonoidów (od 0,13 do 0,21 mg/ml). Najwyższą zawartością fenolokwasów (174,45 µg/ml) charakteryzowała się próba otrzymana po trawieniu symulowaną śliną. Zdolność do neutralizowania wolnych rodników DPPH wzrastała od 9,8% (po I etapie trawienia) do 19,6% (po III etapie trawienia), natomiast zdolność do redukcji malała w miarę postępu trawienia. Podobną zależność stwierdzono badając zdolność do chelatowania jonów Fe(II), która malała od 51,2% (po I etapie) do 22,3% (po III etapie). Zdolność do hamowania peroksydacji lipidów była najwyższa po trawieniu symulowanym płynem jelitowym (72,69%). Aktywność przeciwrodnikowa była uzależniona od zawartości związków fenolowych. Stwierdzono zależność pomiędzy zawartością flawonoidów a zdolnością do hamowania peroksydacji lipidów oraz zdolnością do chelatowania a zawartością fenolokwasów.

**Słowa kluczowe:** chleb pszenny, aktywność przeciwutleniająca, polifenole, trawienie *in vitro*

### Wprowadzenie

Produkty pochodzące z ziarna zbóż są znaczącym składnikiem diety człowieka. Przeciętny Polak spożywa około 100 kg chleba rocznie (najwięcej w Europie). Obecnie coraz częściej zwraca się uwagę na zdrowotne i dietetyczne aspekty żywienia. Zboża są bogatym źródłem polifenoli, a wśród nich szczególnie liczną grupę stanowią kwasy hydroksycynamonowe [5]. Związki te budzą zainteresowanie jako termostabilne naturalne substancje o wielokierunkowym działaniu przeciwutleniającym. Najwięcej poli-

fenoli jest zlokalizowanych w zewnętrznej części warstwy aleuronowej i okrywie oraz w zarodku ziarna [16]. Są one najczęściej kowalencyjnie związane z polimerami ściany komórkowej i mogą być uwalniane podczas kwaśnej hydrolizy. W ziarnach zbóż występuje również frakcja rozpuszczalnych fenolokwasów, które można wyekstrahować mieszaniną rozpuszczalników o różnej polarności [5]. Biologiczne funkcje polifenoli zależą od ich przemian w przewodzie pokarmowym i struktury chemicznej powstałych metabolitów.

W niniejszej pracy podjęto próbę określenia zmian biodostępności i właściwości przeciwutleniających związków biologicznie czynnych w pieczywie pszennym w trakcie trawienia w ludzkim przewodzie pokarmowym.

### Material i metody badań

Materiałem do badań był chleb otrzymany z mąki pszennej handlowej typu 500, o wilgotności 15%, otrzymany metodą wypieku bezpośredniego (jednofazowego) [8]. Trawienie w symulowanym układzie *in vivo* prowadzono następująco:

Etap I – 10 g chleba rozdrabniano i przenoszono ilościowo do zlewki. Do prób dodawano 30 ml symulowanej śliny (w 1 dcm<sup>3</sup> wody destylowanej rozpuszczono 2,38 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,19 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> i 8 g NaCl. Roztwór doprowadzono do pH = 6,75 i dodano  $\alpha$ -amylazę (E.C. 3.2.1.1.), uzyskując preparat enzymatyczny o aktywności 200 U/ml) [15] i wytrząsano 10 min w temp. 37°C.

Etap II – próby otrzymane po I etapie trawienia doprowadzono do pH = 1,2 używając 5 M HCl i dodawano 30 ml symulowanego płynu gastrycznego (0,32% roztwór pepsyny w 0,03M NaCl o pH = 1,2). Próby wytrząsano 120 min w temp. 37°C.

Etap III – po trawieniu płynem gastrycznym próby doprowadzono do pH = 6 za pomocą 0,1 M NaHCO<sub>3</sub> i dodawano 30 ml mieszaniny zawierającej ekstrakt z żółci i pankreatynę (0,05 g pankreatyny i 0,3 g ekstraktu z żółci (Sigma-Aldrich, USA) rozpuszczono w 35 ml 0,1M NaHCO<sub>3</sub>) [3]. Tak przygotowane ekstrakty poddawano procesowi trawienia *in vitro* w ciągu 60 min.

Równolegle wykonano próbę wzorcową (wodny wyciąg z chleba). Wyniki analiz tego wyciągu i prób po I etapie trawienia nie różniły się istotnie, dlatego jako wzorzec odniesienia przyjęto próby otrzymane po trawieniu symulowaną śliną.

Badania obejmowały oznaczenie zawartości związków fenolowych ogółem [13] oraz flawonoidów [1] i fenolokwasów [4] uwalnianych podczas trawienia chleba *in vitro*, określenie ich zdolności do neutralizowania wolnych rodników [2], siły redukcji [11], zdolności do chelatowania jonów Fe(II) [7] oraz zdolności do hamowania katalizowanego przez hemoglobinę utleniania kwasu linolowego [10]. Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

## Wyniki i dyskusja

Związki fenolowe były uwalniane stopniowo podczas trawienia w symulowanych warunkach *in vitro*. Najmniejsze stężenie polifenoli stwierdzono w próbach otrzymanych po I etapie trawienia. Zawartość związków fenolowych wyraźnie wzrastała po II etapie trawienia, natomiast po trawieniu symulowanym płynem jelitowym nie stwierdzono istotnych zmian ich zawartości (tab.1) Trawienie spowodowało również zmiany zawartości flawonoidów, przy czym największy wzrost ich zawartości stwierdzono po III etapie. Najwięcej fenolokwasów zostało uwolnionych z chleba pszennego podczas trawienia symulowaną śliną. Po II etapie trawienia zaobserwowano zmniejszenie ich zawartości. Po zalkalizowaniu płynu trawiennego (III etap trawienia) zawartość wolnych fenolokwasów wzrosła prawie dwukrotnie.

Tabela 1

Zawartość związków fenolowych w płynach pozostałych po trawieniu *in vitro* chleba pszennego.  
Content of phenolic compounds in liquids released during *in vitro* digestion of wheat bread.

Etap trawienia <i>in vitro</i> Stage of <i>in vitro</i> digestion	Zawartość związków fenolowych ogółem Total phenolics content [mg/ml]	Zawartość flawonoidów Total flavonoids content [mg/ml]	Zawartość fenolokwasów Total phenolic acids content [μg/ml]
I	0,34	0,12	174,45
II	0,60	0,14	15,55
III	0,63	0,20	30,32

Objaśnienia: / Explanatory notes:

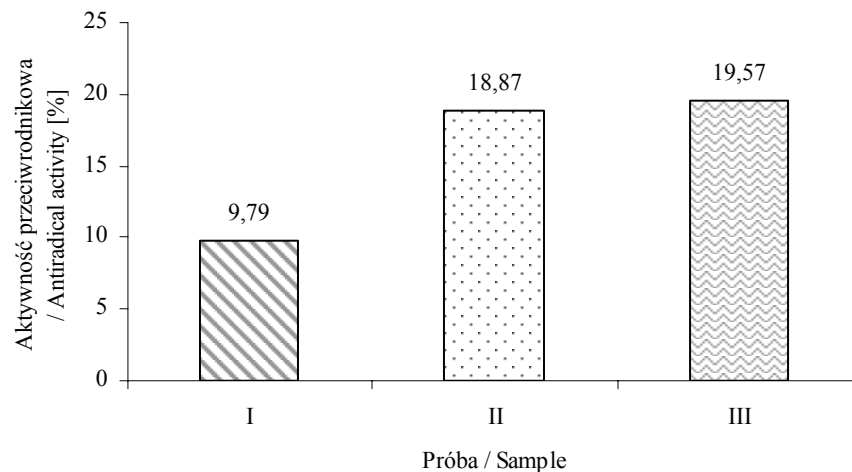
I - płyn po trawieniu symulowaną śliną / liquid after simulated saliva digestion,

II - płyn po trawieniu symulowanym płynem gastrycznym / liquid after simulated gastric fluid digestion,

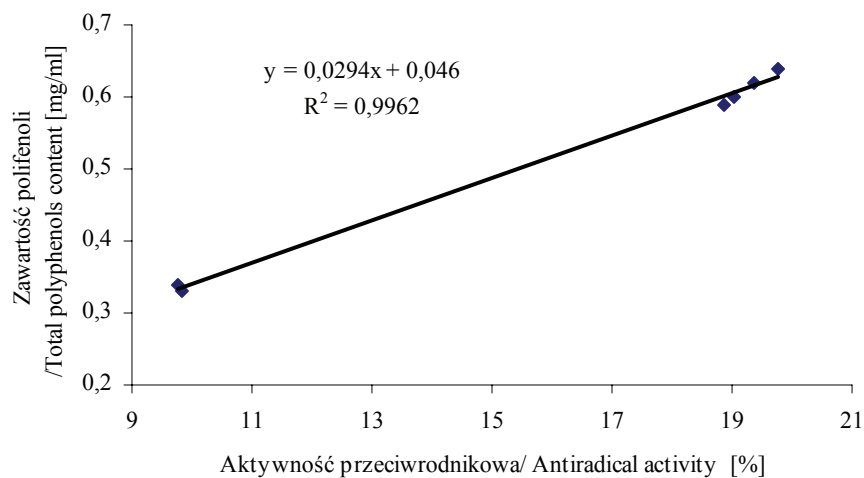
III- płyn po trawieniu symulowanym płynem jelitowym / liquid after simulated intestinal fluid digestion.

Po trawieniu symulowaną śliną, płynem gastrycznym i płynem jelitowym chleba pszennego otrzymano próby o nieznaczonej aktywności przeciwrodnikowej. Aktywność przeciwrodnikowa wzrastała podczas inkubacji z roztworem DPPH i osiągała maksimum po 60 min. Najwyższą zdolnością do neutralizacji wolnych rodników charakteryzowała się próba otrzymana po trawieniu chleba symulowanym płynem gastrycznym (rys. 1).

Badając związek pomiędzy etapem trawienia, poziomem związków fenolowych i aktywnością przeciwrodnikową prób stwierdzono istnienie wprost proporcjonalnej zależności pomiędzy poziomem polifenoli a zdolnością do neutralizacji wolnych rodników (rys. 2)



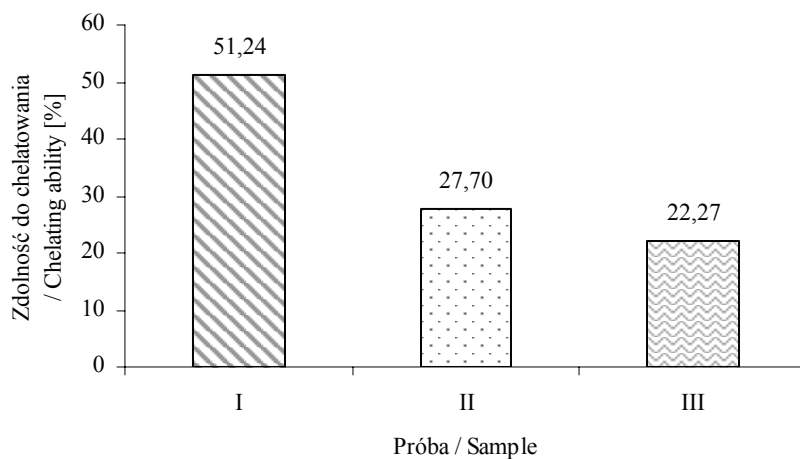
Rys. 1. Aktywność przeciwrodnikowa płynów pozostałych po trawieniu *in vitro* chleba pszennego.  
Fig. 1. Antiradical activity of liquids after *in vitro* digestion of wheat bread.  
Objaśnienia jak w tab.1./ Explanatory notes as in Tab.1.



Rys. 2. Zależność pomiędzy zdolnością do neutralizacji wolnych rodników a zawartością związków fenolowych.  
Fig. 2. Relationship between antiradical activity and phenolic compounds content.

Znaczącą rolę w katalizie procesów oksydacyjnych prowadzących do powstawania rodników hydroksylowych i peroksydowych podczas reakcji Fentona odgrywa obecność jonów metali przejściowych. Procesy te można opóźnić poprzez chelatowanie i dezaktywację jonów żelaza. Płyny otrzymane po trawieniu *in vitro* chleba pszen-

nego wykazały zdolność do chelatowania jonów Fe(II). Była ona najwyższa po I etapie trawienia i zmniejszała się po II i III etapie (rys. 3).

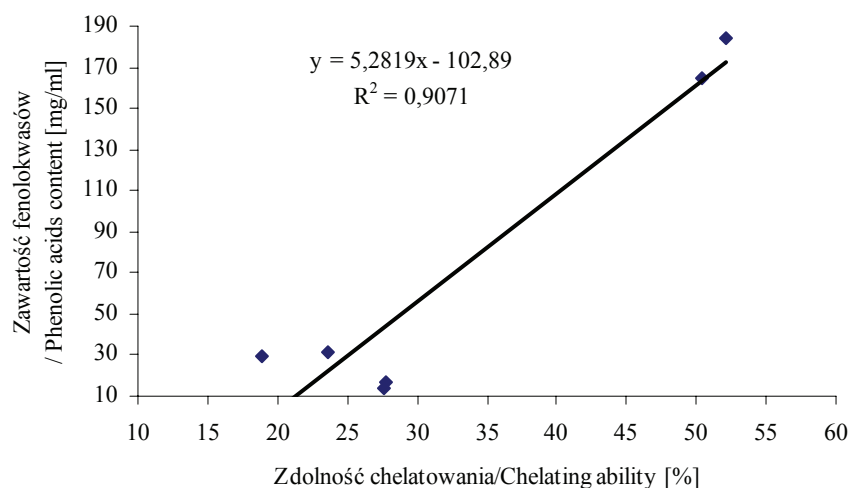


Rys. 3. Zdolność do chelatowania płynów pozostałych po trawieniu *in vitro* chleba pszennego.

Fig. 3. Metal-chelating ability of liquids after *in vitro* digestion of wheat bread.

Objaśnienia jak w tab. 1./ Explanatory notes as in Tab. 1.

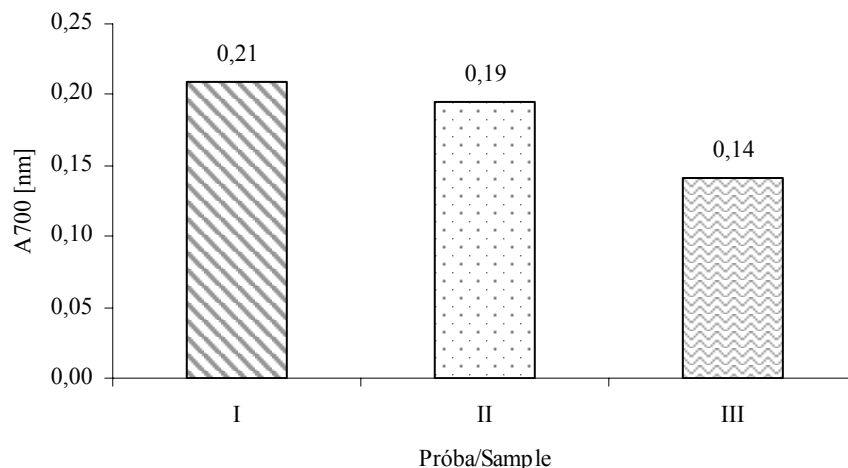
Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy zawartością fenolokwasów a zdolnością do chelatowania badanych prób (rys. 4).



Rys. 4. Zależność pomiędzy zdolnością do chelatowania a zawartością fenolokwasów.

Fig. 4. Relationship between metal-chelating ability and phenolic acids content.

Według wielu badaczy [8, 11] właściwości redukujące związku mogą być miernikiem jego aktywności przeciwutleniającej. Zdolność do redukcji Fe(III) jest powszechnie uważana za wyznacznik zdolności do oddawania elektronu. Analizując zdolność do redukcji badanych prób stwierdzono, że była ona niewielka i nieznacznie malała po każdym etapie trawienia (rys. 5).



Rys. 5. Zdolność do redukcji płynów pozostałych po trawieniu *in vitro* chleba pszennego.

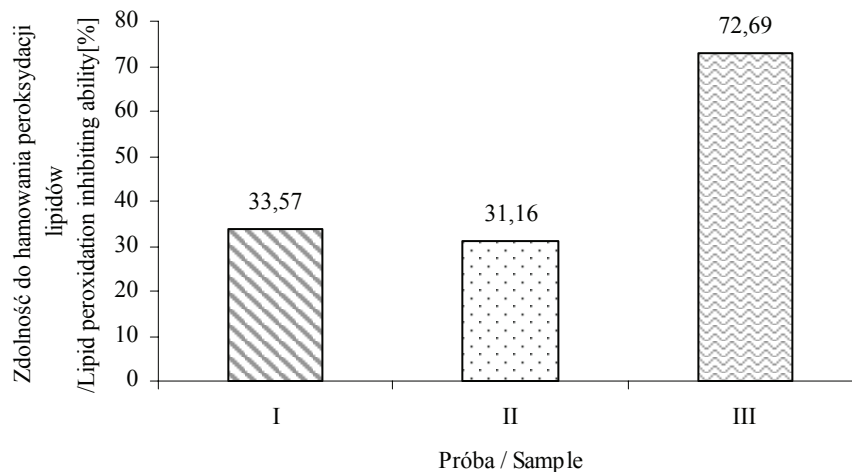
Fig. 5. Reducing power of liquids after *in vitro* digestion of wheat bread.

Objaśnienia jak w tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

Niezwykle ważnym aspektem ochrony jest zabezpieczenie lipidów przed zmianami oksydacyjnymi [12]. W niniejszej pracy określono zdolność do hamowania katalizowanego przez hemoglobinę utleniania kwasu linolowego. Stwierdzono, że badane próby charakteryzowały się znaczącą aktywnością. Trawienie płynem jelitowym spowodowało ponaddwukrotny wzrost zdolności do hamowania peroksydacji lipidów w porównaniu z próbami otrzymanymi po I i II etapie trawienia (rys. 6).

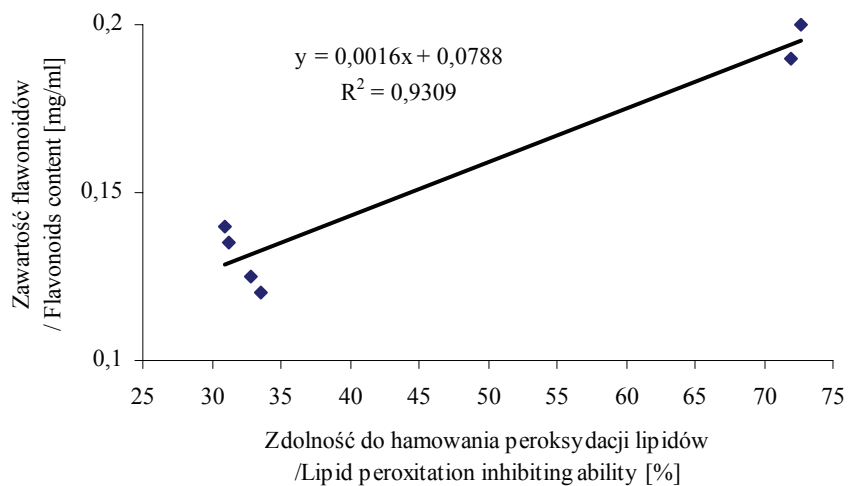
Zdolność do hamowania peroksydacji lipidów była uzależniona od zawartości flawonoidów w badanych próbach (rys. 7).

Biologiczne funkcje polifenoli zależą od ich przemian w przewodzie pokarmowym i struktury chemicznej powstałych metabolitów. Prawdopodobnie końcowym etapem przemian kwasów fenolowych jest ich połączenie z kwasem glukuronowym lub siarkowanie, natomiast w przypadku flawonoli i flawanoli modyfikacja polega na metylacji. Zarówno glikozydy, jak i aglikony są wchłaniane w organizmach ludzi i zwierząt [6]. 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 [15]. Istnieje



Rys. 6. Zdolność do hamowania peroksydacji lipidów przez płyny pozostałe po trawieniu *in vitro* chleba pszennego.

Fig. 6. Ability of inhibition of lipid peroxidation by liquids after *in vitro* digestion of wheat bread. Objasnienia jak w tab. 1./ Explanatory notes as in Tab. 1.



Rys. 7. Zależność pomiędzy zdolnością do hamowania peroksydacji lipidów a zawartością flawonoidów.

Fig.7. Relationship between ability of inhibition of lipid peroxidation and flavonoids content.

niewiele danych dotyczących metabolizmu flawonoidów u ludzi. Związki te są metabolizowane w wątrobie i przez florę bakteryjną okrężnicy. Istnieją dane potwierdzające o-metylację, siarkowanie i podstawianie kwasem glukuronowym grup hydroksylowych flawonoidów w wątrobie. W okrężnicy ma miejsce rozszczepienie pierścienia aroma-



tycznego. Produkty dalszej degradacji, kwasy fenolowe, mogą być absorbowane i są wykrywane w moczu zwierząt [9].

### Wnioski

1. Proces trawienia chleba pszennego spowodował uwolnienie związków polifenolowych z badanych prób, przy czym największa ich ilość uwolniona została po trawieniu symulowanym płynem gastrycznym. Trawienie symulowanym płynem jelitowym spowodowało znaczący wzrost zawartości flawonoidów, natomiast najwyższe stężenie fenolokwasów stwierdzono po trawieniu symulowaną śliną.
2. Płyny otrzymane po trawieniu *in vitro* pieczywa pszennego wykazywały niewielką zdolność do neutralizacji wolnych rodników. Aktywność przeciwrodnikowa wzrastała po II i III etapie trawienia i była skorelowana z zawartością związków fenolowych.
3. Zdolność do chelatowania Fe(II), skorelowana z zawartością fenolokwasów w badanych próbach, była najwyższa po I etapie trawienia i malała w miarę postępu procesu, podobnie jak zdolność do redukcji.
4. Wszystkie badane próby wykazały zdolność do ochrony lipidów przed utlenieniem, która była uzależniona od zawartości flawonoidów. Najwyższą aktywność stwierdzono w próbie po III etapie trawienia.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] Bahorun T., Gressier B., Trotin F., Brunet C., Dine T., Luyckx M., Vasseur J., Cazin M., Cazin J.-C., Pinkas M.: Oxygen species scavenging activity of phenolic extracts from hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparations. *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 1996, **46(II)**, **11**, 1086-1089.
- [2] 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.
- [3] Elles M., Blaylock M.J., Huang J.W., Gussman C.D.: Plants as a natural source of concentrated mineral nutritional supplements. *Food Chem.*, 2000, **71**, 181-18.
- [4] Farmakopea Polska, t. V, P. T. Farm., Warszawa 1999.
- [5] Gallardo C., Jimenez L., Garcia-Conesa M.-T.: Hydroxycinnamic acid composition and *in vitro* antioxidant activity of selected grain fractions. *Food Chem.*, 2006, **99**, 455-463.
- [6] Grajek W. (pod red): *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty technologiczne, molekularne i analityczne.* WNT, Warszawa 2007.
- [7] Guo J-T., Lee H-L., Chiang S-H., Lin H-I., Chang C-Y.: Antioxidant properties of the extracts from different parts of broccoli in Taiwan. *J. Food Drug Anal.*, 2001, **9/2**, 96-101.
- [8] Hinneburg I., Dorman H.J.D., Hiltuen R.: Antioxidants activities of extracts from selected culinary herbs and spices. *Food Chem.*, 2006, **97**, 122-129.

- [9] Hollman P.C.H., Katan M.B.: Absorption, metabolism and health effects of dietary flavonoid in man. *Biomed. Pharmacol.*, 1997, **51**, 305-310.
- [10] Kuo J.M., Yeh D-B., Sun Pan B.: Rapid photometric assay evaluating antioxidative activity in edible plant material. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 3206-3209.
- [11] Oyaizu M.: Studies on products of browning reaction – Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Jap. J. Nutr.*, 1986, **44**, 307-315.
- [12] Santanam N., Ramachandran S., Parthasarathy S.: Oxygen radicals, antioxidants and lipid peroxidation. *Sem. Rep. End.*, 1998, **16**, 275-280.
- [13] Singleton V.L., Rossi J.A.: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Etnol. Vitic.*, 1965, **16**, 144-158.
- [14] Tan Y.T. F., Khiang Pen K., Al-Manbali O.: Simultaneous determination of monophluorophosphate and fluoride. *AAPS Pharm Sci Tech*, 2000, **1(3)**, article 24.
- [15] 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.
- [16] Zhou K., Yu L.: Antioxidant properties of bran extracts from Trego wheat grown at different locations. *J Agric Food Chem.*, 2004, **52**, 1112-1117.

#### CHANGES OF THE PHENOLIC COMPOUNDS LEVEL AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF LIQUIDS OBTAINED AFTER *IN VITRO* DIGESTION OF WHEAT BREAD

##### S u m m a r y

Bread obtained from wheat flour was digested in *in vitro* conditions. Changes of content of total phenolic compounds, flavonoids and phenolic acids released during *in vitro* digestion, determination of their ability to free radical scavenge, metal – chelating ability, reducing power and ability to inhibition of lipid peroxidation were evaluated.

During the *in vitro* digestion the content of total phenolics and flavonoids was increased from 0.34 to 0.62 mg/ml and from 0.13 to 0.21 mg/ml, respectively. The highest content of phenolic acids (174.45 µg/ml) was obtained in fluid after simulated saliva digestion. Ability of DPPH radical scavenging was increased from 9.8% (after simulated saliva digestion) to 19.6% (after simulated intestinal fluid digestion), whereas reducing power decreased during *in vitro* digestion. Similar relationship was obtained in the study of metal-chelating ability, which was decrease from 51.2% (after I stage) to 22.3% (after III stage). The highest ability of lipid peroxidation inhibition was obtained in sample after simulated intestinal fluid digestion (72.69%). Antiradical activity was correlated with total phenolic compounds content. Significant correlations between total flavonoids content and ability to inhibition of lipid peroxidation and with phenolic acids content and metal-chelating ability was found.

**Key words:** wheat bread, antioxidant activity, polyphenols, *in vitro* digestion ☒

IWONA URBAŃSKA, EWA CZARNIECKA-SKUBINA

## CZĘSTOTLIWOŚĆ SPOŻYCIA PRZEZ MŁODZIEŻ PRODUKTÓW SPOŻYWCZYCH OFEROWANYCH W SKLEPIKACH SZKOLNYCH

### Streszczenie

Celem badań była ocena asortymentu produktów żywnościowych znajdujących się w 25 sklepikach szkolnych oraz częstotliwości ich spożycia przez młodzież szkolną.

Asortyment produktów spożywczych w badanych sklepikach szkolnych był duży, lecz zbliżony. Dominowały głównie słodzone napoje gazowane, takie jak: coca-cola, sprite, fanta, oranżada oraz wyroby cukiernicze, słone przekąski, a także dania typu fast food. Brak było w nim produktów zalecanych przez specjalistów ds. żywienia, tj. prozdrowotnych przekąsek i produktów, które mogłyby stanowić drugie śniadanie. Młodzież miała więc ograniczoną możliwość wyboru produktów, stąd najczęściej kupowano i spożywano napoje gazowane, batony, ciastka, czekolady i cukierki. Takie zachowania żywieniowe znacznej części badanej młodzieży należy uznać za nieprawidłowe, choć w części wymuszone ograniczoną ofertą towarową. Niezbędna jest więc edukacja prozdrowotna zarówno młodzieży, jak i ich rodziców oraz zmiana asortymentu w sklepikach szkolnych.

**Słowa kluczowe:** sklepiki szkolne, asortyment towarowy, młodzież, częstotliwość spożycia

### Wprowadzenie

Sposób żywienia stanowi jeden z podstawowych czynników warunkujących stan zdrowia ludzi oraz ich dobre samopoczucie [2]. Jest on szczególnie istotny w przypadku młodzieży szkolnej. Prawidłowe żywienie jest bowiem kluczem do optymalnego wzrostu i rozwoju dzieci. Wiele badań wskazuje na istnienie ścisłego związku pomiędzy stanem odżywienia w dzieciństwie, a zdrowiem człowieka dorosłego, dlatego tak ważne jest prawidłowe żywienie dzieci, ponieważ zwyczaje żywieniowe kształtują się jeszcze przed okresem dojrzewania [2, 10, 13]. Niestety statystyki światowe są niepokojące, w USA przynajmniej 1 dziecko na 5 ma nadwagę. Od 1970 roku wzrosła dwukrotnie liczba dzieci z nadwagą, w tym prawie 8% to 4–5-latkowie [14]. W celu po-

---

*Mgr inż. I. Urbańska, dr inż. E. Czarniecka-Skubina, Zakład Technologii Gastronomicznej i Higieny Żywności, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-767 Warszawa.*

prawy tej sytuacji w USA wprowadza się programy edukacyjne promujące prozdrowotne zachowania dzieci i młodzieży.

Okolo 100 tys. amerykańskich szkół bierze udział w programie „National School Lunch Program”, którego celem jest wprowadzenie do sprzedaży w szkołach żywności prozdrowotnej (np. soków warzywnych i owocowych, wody mineralnej, niskotłuszczowych snacków, chudego mleka, owoców i warzyw) [15]. Ponadto w celu podniesienia wiedzy żywieniowej i zmiany nawyków żywieniowych dzieci i młodzieży w kierunku zdrowego odżywiania wdraża się m.in. takie programy, jak „School Breakfast Program” (Śniadaniowy Program Szkolny) [5]. Ograniczeniem wprowadzanych do szkół programów jest preferowanie przez dzieci i młodzież żywności typu fast food, soft drinków i słonych przekąsek, przygotowywanie szkolnych posiłków i ich serwowanie na ograniczonej powierzchni, niedostateczny czas posiłku, a także brak standardów edukacyjnych w szkolnej gastronomii [5].

Wielu specjalistów ds. żywienia wskazuje na konieczność usunięcia ze szkół automatów, w których sprzedawana jest żywność o minimalnej wartości żywieniowej, w tym różnego rodzaju napoje gazowane [1]. Podobna opinia panuje również wśród nauczycieli i rodziców. W badaniach Kubik i wsp. [11] 90% nauczycieli i rodziców opowiadało się za wprowadzeniem do sklepików szkolnych prozdrowotnych przekąsek oraz napojów i zakazem sprzedaży żywności i napojów o niskiej wartości żywieniowej. Uczeń mający w szkole dostęp do tego rodzaju żywności może uważać, że prawidłowe żywienie to tylko teoria i nie jest ono popierane przez szkołę, a co więcej nie jest ważne dla jego zdrowia [16].

Dzieci i młodzież zdobywają podstawy wiedzy o żywieniu w domu poprzez obserwację zachowań innych domowników, a także dzięki informacjom przekazywanym w sposób zamierzony przez rodziców [7, 17]. Według Jeżewskiej-Zychowicz [6] zwyczajne żywieniowe rodziny mają statystycznie istotny wpływ na poziom wiedzy żywieniowej młodzieży. Dalsza edukacja w tym zakresie odbywa się w szkole, gdzie na zajęciach lekcyjnych, a także poprzez posiłki oferowane w szkole i działalność szkolnego sklepiku można wpływać na zachowania żywieniowe uczniów.

Celem niniejszych badań była ocena asortymentu produktów spożywczych oferowanych w sklepikach szkolnych oraz określenie częstotliwości spożycia tych produktów przez młodzież szkolną.

### **Material i metody badań**

Ocenę asortymentu produktów spożywczych przeprowadzono w 25 wybranych sklepikach szkolnych (w szkołach podstawowych, gimnazjach i liceach) na terenie Warszawy, na podstawie spisu sprzedawanych produktów. Natomiast częstotliwość spożycia różnego rodzaju przekąsek, słodczy, dań fast food, które zazwyczaj stanowią asortyment polskich sklepików szkolnych, określono na podstawie badań ankietowych

przeprowadzonych wśród 1300 uczniów wybranych warszawskich szkół średnich (liceów i techników). Badania wykonano od stycznia do marca 2006 roku. Uzyskano 1006 prawidłowo wypełnionych kwestionariuszy ankiet.

Kwestionariusz ankiety składał się z dwóch części. W pierwszej zawarto pytania dotyczące spożywania przekąsek pomiędzy głównymi posiłkami (śniadaniem, obiadem i kolacją), jak również ich rodzaju i częstotliwości spożycia (codziennie, kilka razy w tygodniu, kilka razy w miesiącu, raz w miesiącu, sporadycznie, wcale). Druga część ankiety dotyczyła charakterystyki respondentów: płci, wieku, rodzaju szkoły, do której uczniowie uczęszczają. Badania ankietowe przeprowadzono metodą wywiadu bezpośredniego, co zapewniło 100% zwrotność ankiet. Pytania w kwestionariuszu ankiety miały charakter zamknięty.

W badaniu wzięło udział 56,9% dziewcząt i 43,1% chłopców, głównie w wieku 16-18 lat (93,1%), w większości uczących się w liceach ogólnokształcących. Charakterystykę badanej populacji przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Charakterystyka badanej populacji.  
Characteristic of the population.

Cechy populacji Features of the population	Grupa Group	n	[%]
Ogółem / Total	---	1006	100
Płeć Gender	Dziewczęta / Girls	572	56,9
	Chłopcy / Boys	434	43,1
Wiek Age	16 lat / 16 years	257	25,5
	17 lat / 17 years	365	36,3
	18 lat / 18 years	315	31,3
	19 lat / 19 years - 21 lat / 21 years	69	6,9
Rodzaj szkoły Kind of school	Liceum ogólnokształcące/ Secondary school	943	93,7
	Technikum zawodowe/ Technical school	63	6,3

Analizę statystyczną uzyskanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem pakietu statystycznego "Statistica" PL dla Windows v.5.5. Do analizy zastosowano test  $\chi^2$  z poprawką Yatesa. Występowanie statystycznie istotnych różnic badano przy  $p < 0,05$ .

## Wyniki i dyskusja

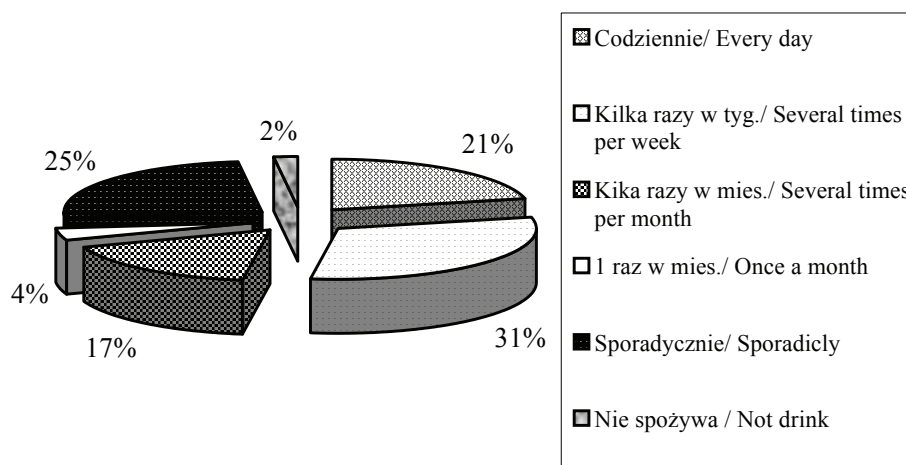
### *Częstotliwość spożycia produktów spożywczych*

Spośród badanej młodzieży, aż 84% osób zadeklarowało, że spożywa różnego rodzaju przekąski pomiędzy głównymi posiłkami (śniadaniem, obiadem i kolacją).

Wśród młodzieży akademickiej regularnie spożywa przekąski pomiędzy posiłkami prawie co trzecia studentka i około 43% studentów [3]. Niepokojące jest bardzo częste picie przez młodzież słodzonych napojów gazowanych, takich jak: coca-cola, sprite, fanta, oranżada (rys. 1).

Codziennie bądź kilka razy w tygodniu napoje te pije aż 52,2% badanej młodzieży, przy czym częściej spożywają te produkty chłopcy. Uzyskane rezultaty badań potwierdzają wyniki Komosińskiej i wsp. [8]. Według tych autorów 47% chłopców i 36% dziewcząt raz dziennie lub częściej pije słodzone napoje gazowane, a chłopcy istotnie częściej sięgają po te napoje. Wydaje się, że wzrost spożycia napojów typu cola spowodowany jest zwiększoną dostępnością w szkołach tego rodzaju sortymentu. Mimo, że w innych krajach postanowiono wycofać ze sklepików szkolnych słodzone napoje gazowane, w polskich szkołach są one nadal dostępne. Należy tu nadmienić, że napoje tego rodzaju zawierają fosforany, które utrudniają przyswajanie wapnia przez organizm.

Częstotliwość spożycia słodzonych napojów  
gazowanych przez młodzież  
Frequency of sweet sparkling beverages consumption by youths



Rys. 1. Częstość spożycia słodzonych napojów gazowanych przez młodzież.

Fig. 1. Frequency of sweet sparkling beverages consumption by youths.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono również niepokojący fakt częstego spożywania batonów, ciastek, czekolad i cukierków (tab. 2). Znaczna część młodzieży spożywa je kilka razy w tygodniu bądź kilka razy w miesiącu (ponad 60%). Wydaje się, że między innymi przyczyną może być ich łatwa dostępność w sklepikach

szkolnych. W badaniach przeprowadzonych przez Komosińską i wsp. [8] wykazano, że prawie połowa (48%) młodzieży spożywa cukierki i czekoladę co najmniej raz dziennie, a co trzecia osoba ciastka i ciasta, przy czym częstość spożywania słodczy nie zależy od płci. Inni autorzy [4] podają również, że 20% dziewcząt i 36,6% chłopców wykazuje nawyk codziennego spożywania słodczy i wyrobów cukierniczych. Wysokie spożycie słodczy związane jest z niewiedzą na temat skutków nadmiernej konsumpcji tego rodzaju wyrobów [6]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono natomiast, że młodzież sporadycznie spożywa chipsy (41,8% badanych), paluszki słone (45,2% badanych) oraz orzeszki (61,2%).

Tabela 2

Częstość spożycia wybranych przekąsek i słodczy przez młodzież.  
Consumption frequency of chosen snacks and sweets by youth.

Produkt Product	Częstość spożycia Frequency	Ogół n=1006	Dziewczeta / Girls n=572	Chłopcy / Boys n=434	Zależność częstości spożycia produktu od* płci / Gender
		%	%	%	
Chipsy Chips	A	3,8	2,2	1,6	NS
	B	14,6	7,0	7,7	0,0184
	C	27,2	14,6	12,5	NS
	D	9,5	5,8	3,8	NS
	E	41,8	25,2	16,7	NS
	F	3,1	2,2	0,9	NS
Paluszki Salt sticks	A	1,6	0,8	0,8	NS
	B	8,2	4,5	3,7	NS
	C	22,5	12,0	10,4	NS
	D	17,4	9,4	7,9	NS
	E	45,2	26,8	18,4	NS
	F	5,2	3,3	1,9	NS
Orzeszki Nuts	A	1,0	0,5	0,5	NS
	B	5,1	1,8	3,3	0,00232
	C	14,0	6,9	7,2	NS
	D	12,9	6,3	6,6	0,04807
	E	61,2	37,7	23,5	0,00022
	F	5,8	3,8	2,0	NS
Batony Chocolate bars	A	11,9	6,4	5,6	NS
	B	32,6	19,3	13,3	NS
	C	31,3	16,5	14,8	NS
	D	4,8	2,8	2,0	NS
	E	16	9,6	6,3	NS
	F	3,4	2,3	1,1	NS

c.d. tab. 2

Czekolady Chocolate	A	10,9	6,3	4,6	NS
	B	31,5	17,8	13,7	NS
	C	32,1	18,3	13,8	NS
	D	10,4	5,3	5,1	NS
	E	13,0	7,5	5,5	NS
	F	2,1	1,7	0,4	0,04233
Lody (sezonowo) Ice cream (in seasons)	A	1,8	0,9	0,9	NS
	B	10,4	5,1	5,4	NS
	C	28,1	15,9	12,2	NS
	D	17,4	9,2	8,1	NS
	E	38,2	23,1	15,1	NS
	F	4,1	2,7	1,4	NS
Ciastka Cookies	A	7,9	4,2	3,8	NS
	B	30,3	16,8	13,5	NS
	C	33,7	19,8	13,9	NS
	D	8,4	4,9	3,5	NS
	E	16,1	9,2	6,8	NS
	F	3,6	2,0	1,6	NS
Cukierki Sweets	A	7,5	5,1	2,4	NS
	B	25,9	13,6	12,3	NS
	C	27,9	16,2	11,7	NS
	D	11,4	5,8	5,7	NS
	E	22,6	13,3	9,2	NS
	F	4,7	2,9	1,8	NS
Inne słodczyce Other sweets	A	13,6	7,4	6,3	NS
	B	18,9	10,1	8,8	NS
	C	21,2	11,5	9,6	NS
	D	6,2	3,2	3,0	NS
	E	23,7	13,5	10,1	NS
	F	16,6	11,1	5,4	0,00321

A - codziennie / every day, B - kilka razy w tygodniu / a few times a week, C - kilka razy w miesiącu / a few times a month, D - raz w miesiącu / once a month, E - sporadycznie / sporadic, F - nie spożywa / no eat, \* NS – zależność nieistotna statystycznie / dependence not statistically significant,  $p < 0,05$  – zależność istotna statystycznie / dependence statistically significant

Dania typu fast food są spożywane przez młodzież zazwyczaj kilka razy w miesiącu (około 20 - 30% badanych osób), z wyjątkiem kebabów, kurczaków i hamburgerów, które przez około 50% badanych spożywane są sporadycznie. Największą popularnością cieszą się frytki, na co wskazują również badania innych autorów [8]. Zachowania żywieniowe młodzieży zależą od płci. Chłopcy istotnie częściej spożywają potrawy typu „fast-food” (frytki, kebaby, hamburgery) (tab. 3).

Noble i wsp. [12] wskazali na preferencje młodzieży co do spożywania takich dań, jak: frytki, kielbaski, fasola, hamburgery, paluszki rybne, pizza i spaghetti.



Tabela 3

Częstość spożycia wybranych dań fast food przez młodzież.  
Consumption frequency of chosen fast food dishes by youth.

Danie Dish	Częstość spożycia Frequency	Ogół Total n=1006	Dziewczeta Girls n=572	Chłopcy Boys n=434	Zależność spożycia dań od płci / gender p < 0,05
		[%]	[%]	[%]	
Pizza Pizza	A	0,9	0,7	0,2	NS
	B	5,1	1,6	3,5	0,0003
	C	27,7	13,2	14,5	0,0003
	D	25,2	14,8	10,3	NS
	E	38,8	25,3	13,5	0,00003
	F	2,3	1,3	1,0	NS
Hamburgery Hamburgers	A	0,7	0,3	0,4	NS
	B	6,9	1,8	5,1	0,000001
	C	20,4	8,5	11,8	0,000001
	D	12,2	6,5	5,8	NS
	E	51,7	33,9	17,8	0,000001
	F	8,1	5,9	2,3	0,00573
Frytki French frites	A	0,9	0,4	0,5	NS
	B	8,1	3,1	5,1	0,00043
	C	31,1	15,6	15,5	0,0047
	D	15,6	9,2	6,5	NS
	E	39,2	25,4	13,8	0,00007
	F	5,1	3,3	1,8	NS
Kurczaki Chickens	A	1	0,6	0,4	NS
	B	6,9	2,3	4,6	0,0007
	C	22,7	11,2	11,4	0,01413
	D	14,2	8,0	6,3	NS
	E	46,9	29,0	17,9	0,00318
	F	8,3	5,8	2,6	0,0245
Kebaby Kebabs	A	1,3	0,4	0,9	NS
	B	4,5	0,6	3,9	0,000001
	C	13,8	4,9	8,9	0,000001
	D	9,6	4,1	5,5	0,00458
	E	61,1	40,0	21,1	0,000001
	F	9,7	6,9	2,9	0,00608

Objaśnienia jak w tab. 1 / Explanatory notes as in Tab. 2.

*Ocena asortymentu produktów spożywczych w sklepikach szkolnych*

Asortyment produktów spożywczych w badanych sklepikach szkolnych był szeroki (tab. 4), jednak niedostosowany do realizacji zasad prawidłowego odżywiania, zalecanych przez specjalistów ds. żywienia.

W szkołach podstawowych i gimnazjach oferowany asortyment był zazwyczaj mniejszy niż w liceach. Składał się głównie z napojów gazowanych, takich jak: coca-cola, sprite, fanta, oranżada, a także z soków i napojów w kartonach oraz zwykle 1–2 rodzajów wody mineralnej. W wielu szkołach najszersza oferta dotyczyła batonów, czekolady, chipsów, paluszków, lizaków, cukierków, lodów oraz ciastek. Słodycze ze względu na wysoką zawartość cukru, a często także tłuszczu dostarczają dużej ilości energii. Jest to zwykle około 250 kcal, co pokrywa zapotrzebowanie energetyczne dzieci i młodzieży w około 10 do 13%, a zapotrzebowanie na tłuszcz w około 20%. Ponadto tego typu produkty cechuje duża zawartość izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych i soli kuchennej, a niewielka NNKT oraz błonnika [9]. W sklepikach wielu szkół prawie w ogóle nie było produktów, które mogłyby stanowić drugie śniadanie czy kształtować prozdrowotne zachowania uczniów. Tylko w jednej szkole była możliwość zakupu np. mleka smakowego czy kakao (tab. 4). W niewielu szkołach w ofercie były owoce (jabłka, mandarynki, banany), a także produkty, takie jak: kanapki, tosty, kebaby, gorący kubek, hot-dogi, zapiekanki, hamburgery. Niewłaściwe wydaje się umieszczanie w ofercie tych sklepików kawy i napojów energetyzujących (o zawartości kofeiny 30 mg/100 ml).

Zachętą do zakupu wszystkich produktów, również tych o małej wartości odżywczej, była ich niska cena, w granicach od 0,5 do 5 zł. Produkty te były dostępne dla większości uczniów, nawet w szkole podstawowej, którzy dysponują mniejszym kieszonkowym. Informacje takie uzyskano na podstawie sondażu przeprowadzonego wśród rodziców niektórych uczniów biorących udział w badaniu. Niekorzystnym zjawiskiem wydaje się fakt rozpakowywania słodyczy z opakowań zbiorczych i sprzedawania ich na sztuki, bez informacji o terminie przydatności do spożycia. W konsekwencji może to prowadzić do sprzedawania młodzieży produktów przeterminowanych, a jednocześnie, ze względu na niską cenę, stanowi zachętę do zakupu słodyczy, takich jak: żelki, gumy do żucia, cukierki.

W 76% sklepików był duży wybór napojów gazowanych, od 2 do powyżej 6 sortymentów w opakowaniach o różnej pojemności (od 330 ml do 1 l). Soki i woda mineralna były dostępne w około 60% wszystkich sklepików, a mleko i kakao można było kupić tylko w jednej z badanych szkół. W ofercie sklepików w dużym wyborze były produkty o znikomej wartości odżywczej, takie jak: ciastka (w 76% badanych szkół), chipsy i paluszki oraz sezonowo lody. We wszystkich stwierdzono duży wybór (powyżej 6 sortymentów) batonów czekoladowych. Równocześnie w sklepikach szkolnych brakowało produktów, które mogłyby stanowić drugie śniadanie. Tylko kanapki można

było kupić w połowie (52%) badanych sklepików, ale w skromnym wyborze (1-2 rodzaje). Jedynie w dwóch szkołach wybór był większy i sprzedawano również owoce, takie jak: mandarynki, jabłka i banany.

Tabela 4

Asortyment artykułów żywnościowych w wybranych sklepikach szkolnych.  
Assortment of food articles in chosen schools shops.

Asortyment Assortment		Wielkość asortymentu Amount of assortments							Zakres cen* Range of price [zł]
		Liczba sklepików (n= 25) Number of school shops							
		0	1	2	3	4	5	>6	
Napoje Drinks	soki / juices	8	3	5	4	3	1	1	0,7- 2,0
	napoje gazowane / sparkled drinks	6	-	6	2	4	3	4	0,5 - 3,8
	Nestea / Nestea	16	6	2	1	-	-	-	1,3 - 3,0
	woda mineralna / mineral water	9	3	8	2	1	1	1	1,0 - 2,0
	napoje owocowe / fruit drinks	17	2	3	2	-	-	1	0,9 - 2,0
	Powerade / Powerade	23	2	-	-	-	-	-	3,0 - 3,2
	herbata gorąca / hot tea	21	3	-	-	1	-	-	1,0 - 1,5
	kawa / coffee	19	4	1	-	1	-	-	1,0 - 2,0
czekolada / hot chocolate	22	3	-	-	-	-	-	1,0 - 2,0	
mleko smakowe, kakao flavoured milk, cocoa	24		1	-	-	-	-	1,0 - 1,2	
Słodycze Sweets	batony / chocolate bars	-	2	2	1	-	1	19	0,35 - 3,2
	czekolady / chocolates	22	1	-	1	1	-	-	0,5 - 3,0
	lody / ice cream	15	2	1	1	2	1	3	0,5 - 1,5
	ciastka / cookies	6	2	5	5	1	2	4	0,8 - 2,0 (do 3,5)
	cukierki / sweets	15	3	6	-	-	-	1	0,3 - 1,7 (do 5)
	lizaki / lollipops	7	9	9	-	-	-	-	0,3 - 0,8
	gumy do żucia / chewing gum	10	7	2	2	1	1	2	0,3 - 2,4
	sezamki / sesame	22	3	-	-	-	-	-	0,7 - 1,3
	chałwa / halva	24	1	-	-	-	-	-	1,1
	želki / gelled candies	17	6	1	1	-	-	-	0,2 - 2,7
	wata cukrowa, popcorn candyfloss, popcorn	23	2	-	-	-	-	-	1,5 - 1,8
oranżada w proszku / sherbet	24	1	-	-	-	-	-	0,3 - 1,0	
Przekąski Snacks	chipsy / chips	4	2	3	1	5	5	5	0,4 - 4,0
	paluszki / salted sticks	12	4	8	-	1	-	-	0,6 - 1,5 (do 2,9)
Dania fast food Fast food dishes	zapiekanki / casseroles	15	8	2	-	-	-	-	1,0 - 3,2
	hamburgery / hamburgers	19	6	-	-	-	-	-	3,0 - 3,5
	hot dogi / hot dogs	19	5	1	-	-	-	-	1,8 - 3,5
	pizza / pizza	21	3	1	-	-	-	-	1,5 - 2,0 (do 5)
frytki, kebab / French fries, kebabs	24	1	-	-	-	-	-	2,2/ 6,0	
Inne Others	kanapki, tosty / sandwiches, toasts	12	1	8	2	-	-	2	1,0 - 2,0 (do 4)
	budyń, kisiel / pudding, jelly	24	1	-	-	-	-	-	1,0
	Gorący kubek / Hot mug	23	2	-	-	-	-	-	1,0 - 3,0
	owoce / fruits	23	2	-	-	-	-	-	0,8 - 1,5

\*Zróżnicowanie cen zależy od miejsca sprzedaży i wielkości opakowania, uwzględnia również sprzedaż na sztuki / Price variety depends on sales places and largeness of packaging, taking under consideration sales in pieces.

Uczniowie kupują przekąski o niskiej wartości odżywczej prawdopodobnie z uwagi na fakt, że przy wyborach kierują się głównie smakiem (słodkie, słone, o znacznej zawartości tłuszczu – nośnika smaku) i ich niską ceną. Jeżewska-Zychowicz [6] wskazuje na niski poziom wiedzy żywieniowej młodzieży, w tym niezajomość konsekwencji nadmiernego spożycia słodczy, a także konieczności ograniczania soli oraz tłuszczów w diecie.

Programy dotyczące zmiany i kontroli asortymentu produktów spożywczych w sklepikach szkolnych wprowadzane przez niektóre miasta i wycofywanie z nich zwłaszcza słodzonych napojów gazowanych są niezbędne wobec nadmiernego wzrostu liczby dzieci otyłych. Zazwyczaj w okolicy szkoły znajduje się jednak sklep spożywczy, w którym te produkty można kupić, dlatego też niezbędna jest właściwa edukacja nie tylko młodzieży, ale również ich rodziców. Edukacja prozdrowotna powinna być prowadzona od najmłodszych lat, gdyż wtedy kształtują się nawyki żywieniowe, które w znacznym stopniu powielane są w życiu dorosłym. Szkoła powinna podejmować działania prozdrowotne w celu poprawy nawyków żywieniowych m.in. poprzez odpowiedni dobór asortymentu w sklepikach szkolnych, który stanowiłby alternatywę dla ogromnego wyboru słodczy, przekąsek i dań typu fast food.

W sklepikach szkolnych powinny być więc dostępne: produkty mleczne (serki, jogurty z muesli, kefir, maślanka), kanapki z pieczywa razowego, pszennego lub mieszanego, z chudą wędliną, rybą, serem żółtym lub białym, z dodatkiem warzyw, napoje, takie jak: wody mineralne, soki owocowe i warzywne, mleko w kartonikach (np. smakowe) oraz owoce i warzywa, migdały, nasiona słonecznika oraz dyni. Niestety w żadnej z badanych szkół nie było w sprzedaży takich produktów.

## **Wnioski**

1. Stwierdzono, że młodzież pomiędzy głównymi posiłkami (śniadaniem, obiadem, kolacją) bardzo często spożywa słodczy i słone przekąski oraz pije słodzone napoje gazowane.
2. W sklepikach szkolnych brak jest wyboru produktów prozdrowotnych (o dużej wartości żywieniowej), które powinny stanowić alternatywę dla ogromnego wyboru oferowanych tam słodczy, przekąsek i dań fast food.
3. Niezbędna jest przede wszystkim edukacja dzieci i młodzieży, a także ich rodziców. Dzieci przyzwyczajone w domu do wyboru zdrowych produktów, będą je również wybierać poza domem.

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] Bawa S., Gajewska D.: The contribution of beverage consumption to the obesity epidemic in industrialized nations: mechanisms of action, *Culinary Arts and Sciences V, Global and National Perspectives*, 2005, Ed.J.S.A. Edwards, Bournemouth University, UK, B.Kowrygo and K. Rejman, Warsaw Agricultural University (SGGW), Poland, pp. 136-145.
- [2] Bush L.M., Williams R.A.: Diet and health: new problems/ new solutions. *Food Policy*, 1999, **24**, 135-144.
- [3] Czapska D., Ostrowska L., Stefańska E., Karczewski J.: Wybrane nawyki żywieniowe kohorty studentów Akademii Medycznej w Białymstoku w latach 2000-2003. *Rocz. PZH*, 2005, **56**, 2, 149-155.
- [4] Gacek M., Fiedor M.: Charakterystyka sposobu odżywiania się młodzieży w wieku 14 - 18 lat. *Rocz. PZH*, 2005, **56**, 1, 49-55.
- [5] Gross S.M., Cinelli B.: Coordinated School Health Program and Dietetics Professionals: Partners in promoting healthful eating. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2004, **104**, 5, 793-798.
- [6] Jeżewska-Zychowicz M.: Ocena poziomu wiedzy żywieniowej młodzieży w wieku 13-15 lat w perspektywie prewencji chorób dietozależnych, *Żyw. Człow. Metab.*, 2004, **31**, Supl. 2, cz. II, 86-97.
- [7] Jeżewska-Zychowicz M.: Zachowania żywieniowe konsumentów a proces edukacji żywieniowej. Wyd. SGGW, Warszawa 1996.
- [8] Komosińska K., Woynarowska B., Mazur J.: Zachowania zdrowotne związane z żywieniem u młodzieży szkolnej w Polsce w latach 1990-1998. *Żyw. Człow. Metab.*, 2001, **28**, 1, 17-30.
- [9] Kośmider A., Gronowska-Senger A.: Postawa wobec żywności typu "fast-food" i jej popularność wśród młodzieży szkolnej z rejonu Mazowsza, *Rocz. PZH*, 2005, **56**, 2, 139-148.
- [10] Kozłowska-Wojciechowska M., Makarewicz-Wujec M.: Badanie preferencji żywieniowych dzieci w wieku przedszkolnym, *Rocz. PZH*, 2005, **56**, 2, 165-169.
- [11] Kubik M.Y., Lytle L.A., Story M.: Soft drinks, candy, and fast food: what parents and teachers think about the middle school food environment. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2005, **105**, 2, 233-239.
- [12] Noble C., Corney M., Eves A., Kipps M., Lumbers M.: Food choice and school meals: primary schoolchildren's perceptions of the healthiness of foods and nutritional implications of food choices. *Hospitality Management*, 2000, **19**, 413-432.
- [13] O'dea J.A.: Why do kids eat healthful food? Perceived benefits of and barriers to healthful eating and physical activity among children and adolescents. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2003, **103**, 4, 497-501.
- [14] Ogden C., Flegal K., Carroll M., Johnson C.: Prevalence and trends in overweight among US children and adolescents. *J. Am. Med. Assoc.*, 2000, **288**, 1728-1732.
- [15] Shanley E.L., Thompson C.A., Fiore S.S.: Vending in US schools: addressing concerns about the obesity epidemic, *Culinary Arts and Sciences V, Global and National Perspectives*, 2005, Ed.J.S.A. Edwards, Bournemouth University, UK, B.Kowrygo and K. Rejman, Warsaw Agricultural University (SGGW), Poland, pp. 146-155.
- [16] US Department of Agriculture, Food and Nutrition Service. Foods sold in competition with USDA school meal programs. A report to Congress, January 12, 2001, [www.fns.usda.gov/cnd/Lunch/CompetitiveFoods/report\\_congress.htm](http://www.fns.usda.gov/cnd/Lunch/CompetitiveFoods/report_congress.htm).
- [17] Ward-Begnoche W.L., Gance-Cleveland B.: Promoting behavioral change in overweight youth, *J. Ped. Health Care*, 2005, **19**, 318-328.

**FOOD PRODUCTS CONSUMPTION FREQUENCY OF YOUTH OFFERED  
BY SCHOOL SHOPS****S u m m a r y**

The aim of this study was assessment of food products offered in 25 school shops as well as frequency of consumption by youth. Range of products in investigated shops were large but did not fit to products recommended by scientists. Sweet sparkling soft drinks (coca-cola, sprite, fanta, orangeade), sweets and confectioners articles, salt snacks and fast food type dishes were the main food products in the shops. There was lack of healthy snacks and products which may established as second breakfast. Health behaviors of the significant part of youths were not regular, however it was caused by limited offer. They often consumed sparkling soft drinks, chocolate bars, cakes, chocolate and sweets. Youth and their parents need healthy education and the school shop assortments should be monitored.

**Key words:** school shops, range of products, youth, frequency of consumption ☒

ARKADIUSZ STACHOWIAK, WIESŁAW ZWIERZYCKI,  
KRZYSZTOF BIEŃCZAK, TOMASZ ROCHATKA, PRZEMYSŁAW TYCZEWSKI

## DOSKONALENIE JAKOŚCI DROGOWYCH ŚRODKÓW ORAZ PROCESU CHŁODNICZEGO TRANSPORTU ŻYWNOSCI

### Streszczenie

W artykule scharakteryzowano prace wykonane w Instytucie Maszyn Roboczych i Pojazdów samochodowych Politechniki Poznańskiej wspomagające rozwój drogowych środków chłodniczego transportu żywności (badania certyfikacyjne ATP, kompleksowe diagnozy zabudów termoizolacyjnych, narzędzia komputerowe).

W drugiej (zasadniczej) części zaprezentowano możliwości programu komputerowego umożliwiającego symulowanie wymiany ciepła w chłodniczych komorach ładunkowych. Algorytm obliczeniowy programu stanowią równania różniczkowe chwilowych mocy cieplnych przepływających pomiędzy przewożonym ładunkiem, powietrzem wewnątrz przestrzeni ładunkowej, agregatem chłodniczym, ścianami nadwozia i otoczeniem środka transportu. Praca zawiera wyniki obliczeń symulacyjnych dotyczące oceny:

- możliwości obniżenia temperatury ładunku podczas transportu,
- skutków niedostatecznego schładzania wnętrza nadwozia przed załadunkiem,
- nieprawidłowego przepływu powietrza wewnątrz nadwozia (np. wskutek niewłaściwego rozmieszczenia ładunku).

Wymienione przypadki stanowią najczęstsze przyczyny problemów związanych z utrzymaniem wymaganej temperatury ładunku żywnościowego w trakcie transportu.

**Słowa kluczowe:** chłodniczy transport żywności, symulacja, wymiana ciepła, termowizja

### Wprowadzenie

Wiele nowoczesnych technologii utrwalania żywności wymaga stosowania obniżonej temperatury w ogniwach przechowalniczych i transportowych. Zasadnicze znaczenie ma dobór temperatury optymalnej dla poszczególnych grup produktów oraz utrzymanie jej zmian (wahań) w minimalnym zakresie.

---

*Dr inż. A. Stachowiak, prof. dr hab. inż. W. Zwierzycki, dr inż. K. Bieńczak, dr inż. T. Rochatka, dr inż. P. Tyczewski, Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych, Wydz. Maszyn Roboczych i Transportu, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań*

Szczegółowe informacje o warunkach chłodniczego transportu żywności zawiera międzynarodowa umowa ATP (ang. A - agreement, T - transportation, P - perishable) [1-3]. Dokument ten określa: zalecane zakresy temperatury transportu grup towarów żywnościowych łatwo psujących się, klasyfikację pojazdów i wymagania jakie powinny one spełniać, metody badań i znakowania nadwozi do transportu żywności. Podstawą klasyfikowania nadwozi pod względem termoizolacyjności jest globalny współczynnik przenikania ciepła „k” [ $W/(m^2 \cdot K)$ ], podający w istocie ilość ciepła [w Watach), które przenika przez przegrodę izolacyjną o powierzchni  $1 m^2$ , przeliczoną na różnicę temperatur  $= 1K$ . Im niższa wartość współczynnika „k”, tym lepsze właściwości termoizolacyjne.

Badaniami samochodowych nadwozi chłodniczych na zgodność z wymaganiami międzynarodowej umowy ATP zajmują się w Polsce dwie stacje: Centralny Ośrodek Chłodnictwa (COCH) w Krakowie i Instytut Maszyn Roboczych i Pojazdów Samochodowych w Poznaniu. Przedstawiciele tych instytucji biorą również udział w pracach komisji ONZ WP11, zajmującej się rozwojem metod badania środków technicznych do transportu żywności łatwo psującej się.

W Politechnice Poznańskiej prowadzi się prace zarówno nad doskonaleniem metod badania zabudów chłodniczych [4-6], jak i nad modelowaniem temperaturowych warunków transportu żywności w komorach samochodowych. Prace z tych obu zasygnalizowanych kierunków badań sprzyjają rozwojowi pojazdów chłodniczych (ich układów magazynowo-przechowalniczych) oraz optymalizacji samego procesu przechowania żywności w układach transportowych.

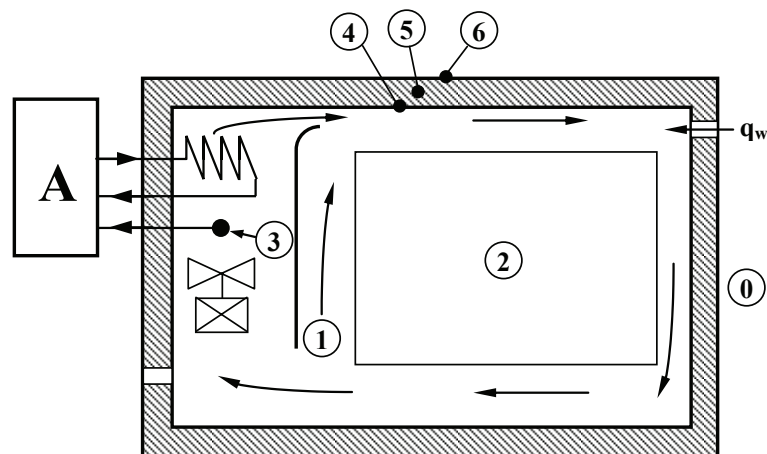
W wyniku realizacji w latach 2002-2004 projektu badawczego KBN5T07B02022 nt. „Fizyczne podstawy diagnostyki układów termoizolacyjnych do transportu żywności” opracowano i wdrożono kompleksowy system diagnostyczny, w którym procedury pomiarowe proponowane w umowach ATP zostały uzupełnione o metody pomocnicze (między innymi o technikę termowizyjną czy też metody ścianki pomocniczej i skrzynki grzejnej). W efekcie końcowym powstał system diagnostyczny wspomagający (weryfikujący) rozwiązania konstrukcyjne, technologiczne (montażowe) w grupie produktów nowych oraz ułatwiający dobór technologii naprawczych zabudów eksploatowanych [4, 5].

W ramach projektu autorzy wspomnianego artykułu wykonali badania termowizyjne kilkuset zabudów chłodniczych, rejestrując występujące w nich mostki cieplne. Uzyskany materiał opracowano w formie „katalogu” pomocnego w doskonaleniu konstrukcji i montażu zabudów oraz planowaniu ich napraw w przypadku awarii lub zużycia eksploatacyjnego [4-6]. Wnioski z tej pracy znalazły liczne praktyczne zastosowania w gospodarce krajowej. W projekcie [4, 5] opracowano również modele matematyczne wiążące parametry termoizolacyjne zabudów samochodowych i zmiany temperatury wewnątrz przestrzeni ładunkowej (jeden z modeli utworzono stosując metodę



elementów skończonych do rozwiązywania ogólnego równania nieustalonego przewodnictwa ciepła [5]). Zajęto się również prawidłowością doboru agregatów chłodniczych, opracowując odpowiedni program komputerowy, którego podstawą była norma DIN 8959 [7].

W najnowszych pracach zespołu podjęto próby modelowania warunków temperaturowych w komorach (ładowniach) samochodowych pojazdów chłodniczych. W Zakładzie Maszyn Spożywczych i Transportu Żywności Politechniki Poznańskiej opracowano program komputerowy, który umożliwia symulowanie procesu wymiany ciepła w chłodniczym środku transportu w różnych sytuacjach eksploatacyjnych. Działanie programu polega na prognozowaniu zmian temperatury ładunku, powietrza i elementów konstrukcyjnych nadwozia. Zasadniczo opracowane narzędzie ma ułatwiać wskazywanie prawdopodobnych przyczyn wystąpienia w trakcie transportu znaczących zmian temperatury ładunku. Tworząc program komputerowy wykorzystano model opisany w pracy [8]. Chłodniczy środek transportu żywności podzielono na 6 elementów składowych przedstawionych na rys. 1.



0 – otoczenie nadwozia / body surrounding, 1 – powietrze wewnątrz zabudowy / inside air, 2 – ładunek / load, 3 – czujnik temperatury wew. nadwozia / inside temperature sensor, 4 – poszycie wewnętrzne nadwozia / inside sheathing, 5 – izolacja termiczna nadwozia / thermal isolation, 6 – poszycie zewnętrzne nadwozia / outside sheathing, A – agregat chłodniczy / cooling aggregate,  $q_w$  – strumień ciepła wymieniany wskutek wentylacji / air flow changed through ventilation

Rys. 1. Model nadwozia chłodniczego.

Fig. 1. Model of refrigerated body.

Źródło: [8].

Do opisu wymiany ciepła zastosowano równania różniczkowe chwilowych mocy cieplnych przepływających między sąsiednimi węzłami (i-1), (i) oraz (i+1). Zasadniczą postać takiego równania można przedstawić następująco:

$$q_i = q_{i-1,i} + q_{i+1,i} \quad (1)$$

Lewa strona równania jest strumieniem ciepła akumulacji ( $q_i$ ) w kolejnych węzłach układu. Strumień ten jest iloczynem pojemności cieplnej skupionej w danym węźle układu oraz temperatury rozpatrywanego węzła. Prawa strona równania to moc cieplna przepływająca między rozpatrywanym aktualnie i-tym węzłem, a jego najbliższym otoczeniem tzn. węzłami (i-1) oraz (i+1).

Opracowany na podstawie omówionego algorytmu program komputerowy poddano weryfikacji. Wstępna weryfikacja polegała na wykonaniu obliczeń symulacyjnych przypadków odzwierciedlających ogólne standardy w zakresie doboru i eksploatacji chłodniczych środków transportu żywności. Takie normatywne wytyczne stanowią w tym zakresie:

- międzynarodowa umowa ATP [1-3],
- dane katalogowe producentów agregatów chłodniczych zawierające maksymalne gabaryty nadwozia (objętość lub długość), wewnątrz którego dane urządzenie chłodnicze jest w stanie utrzymać wymaganą temperaturę [9],
- norma DIN 8959 [10] umożliwiająca analityczne oszacowanie zapotrzebowania wydajności chłodniczej odnoszącej się do rzeczywistych warunków eksploatacji.

Na rys. 2. przedstawiono przykładową zależność między maksymalną objętością nadwozia a zapotrzebowaniem wydajności chłodniczej według wytycznych producenta agregatów (symbole punktowe aproksymowane linią przerywaną). Dane te charakteryzują transport ładunku:

- schłodzonego w temperaturze 6°C (temp. otoczenie 30°C),
- w trybie dystrybucyjnym z czterokrotnym rozładunkiem w ciągu godziny (czas otwarcia drzwi podczas rozładunku nie przekracza 3 min),
- z wykorzystaniem nadwozia o współczynniku przenikania ciepła 0,5 W/(m<sup>2</sup>K).

Linią ciągłą zaznaczono zapotrzebowanie wydajności chłodniczej oszacowane na podstawie normy DIN 8959 odnoszące się do powyższych warunków eksploatacji.

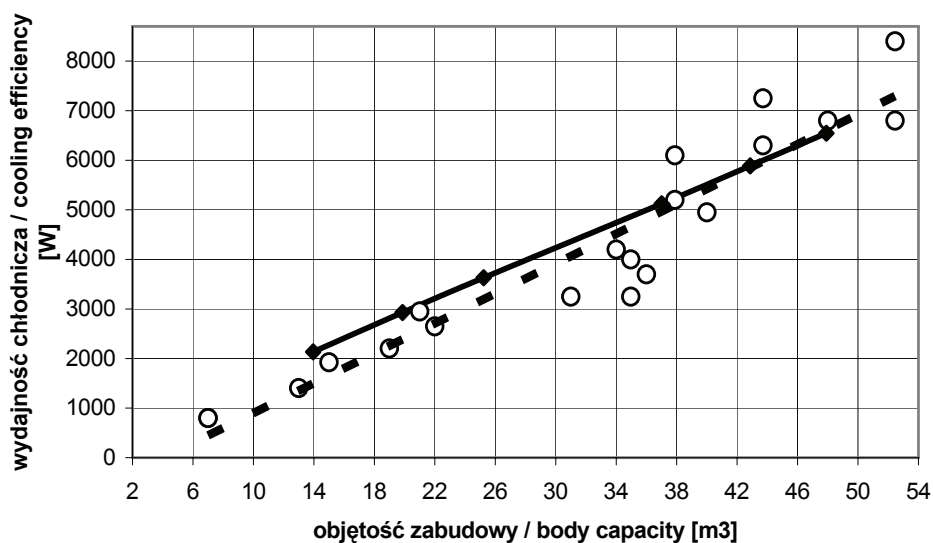
Przystępując do weryfikacji programu przyjęto następujące kryterium oceny: jeżeli zastosowany w programie algorytm właściwie opisuje proces wymiany ciepła w chłodniczym środku transportu żywności, to uzyskane za jego pomocą wyniki obliczeń symulacyjnych nie powinny wykazywać znaczącego wzrostu temperatury ładunku przewożonego w nadwoziu wyposażonym w agregat chłodniczy dobrany i eksploatowany zgodnie z wytycznymi producenta.

Badania kryterium dokonano w zakresie długości nadwozi od 3 do 7 m. Przedstawione w dalszej części wyniki charakteryzują nadwozie o długości 4,6 m, objętości

22 m<sup>3</sup> i ładowności 2500 kg. Wykonane symulacje dot. dwóch różnych agregatów chłodniczych:

- V-200 MAX – zgodnie z wytycznymi producenta przeznaczony do utrzymania temperatury 6°C w przestrzeni ładunkowej o maksymalnej objętości 22 m<sup>3</sup>,
- V-200 – kolejne w typoszeregu producenta urządzenie o wydajności chłodniczej mniejszej o 25%.

Otrzymane za pomocą programu w obu wariantach zmiany temperatury ładunku przedstawiono na rys. 3. Uzyskane przebiegi pozwalają pozytywnie zweryfikować zastosowany w programie model wymiany ciepła. Zgodnie z przyjętym kryterium oceny w przypadku agregatu dobraneo i eksploatowanego zgodnie z wytycznymi producenta wyniki symulacji nie wykazują znaczącego wzrostu temperatury ładunku. Przy zastosowaniu agregatu chłodniczego o niższej wydajności tendencja wzrostowa pojawia się już w początkowej fazie transportu dystrybucyjnego. Widoczny na wykresie chwilowy wzrost temperatury ładunku odpowiada okresowi rozładunku, kiedy agregat chłodniczy jest wyłączony. Po zakończeniu czynności rozładunkowych (po zamknięciu drzwi) następuje ponowne uruchomienie agregatu i dość szybkie obniżenie temperatury.



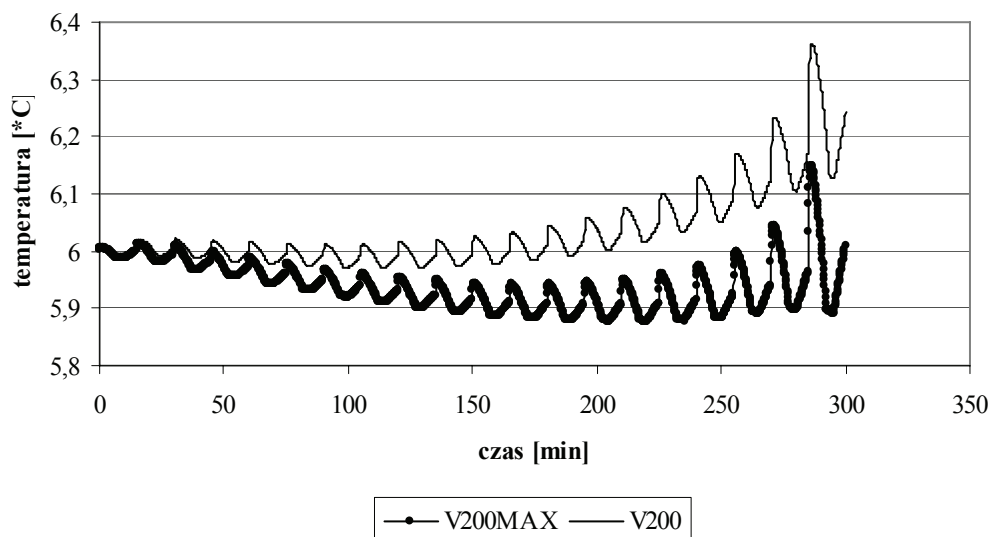
Rys. 2. Zależność między maksymalną objętością nadwozia a zapotrzebowaniem wydajności chłodniczej.

Fig. 2. Relationship between maximal capacity of the body and request of cooling efficiency.

Zasadnicza weryfikacja programu komputerowego polegała na porównaniu wyników symulacji z rezultatami badań. Eksperymenty badawcze dotyczyły nadwozia o objętości około 8 m<sup>3</sup> i współczynnika przenikania ciepła 0,7 W/(m<sup>2</sup>K). Nadwozie

wyposażono w agregat chłodniczy osiągający przy temp. 6°C wydajność rzędu 2 kW. Ładunek stanowiły kartoniki o pojemności 1 dm<sup>3</sup> napelnione wodą. Kartoniki umieszczono w skrzynkach o wymiarach 600 × 400 × 230 mm. Wzdłuż nadwozia ulokowano 3 rzędy skrzynek. W każdym rzędzie znajdowało się 5 warstw opakowań. Skrzynki umieszczono na paletach. Szerokość kanału umożliwiającego przepływ powietrza między opakowaniami wynosiła około 60 mm. Badania polegały na pomiarze temperatury ładunku i powietrza w trakcie schładzania. Początkowa temp. ładunku wynosiła około 13°C. Agregat chłodniczy pracował przy nastawie termostatu na poziomie 6°C. W trakcie badań dokonywano pomiaru i rejestracji temperatury:

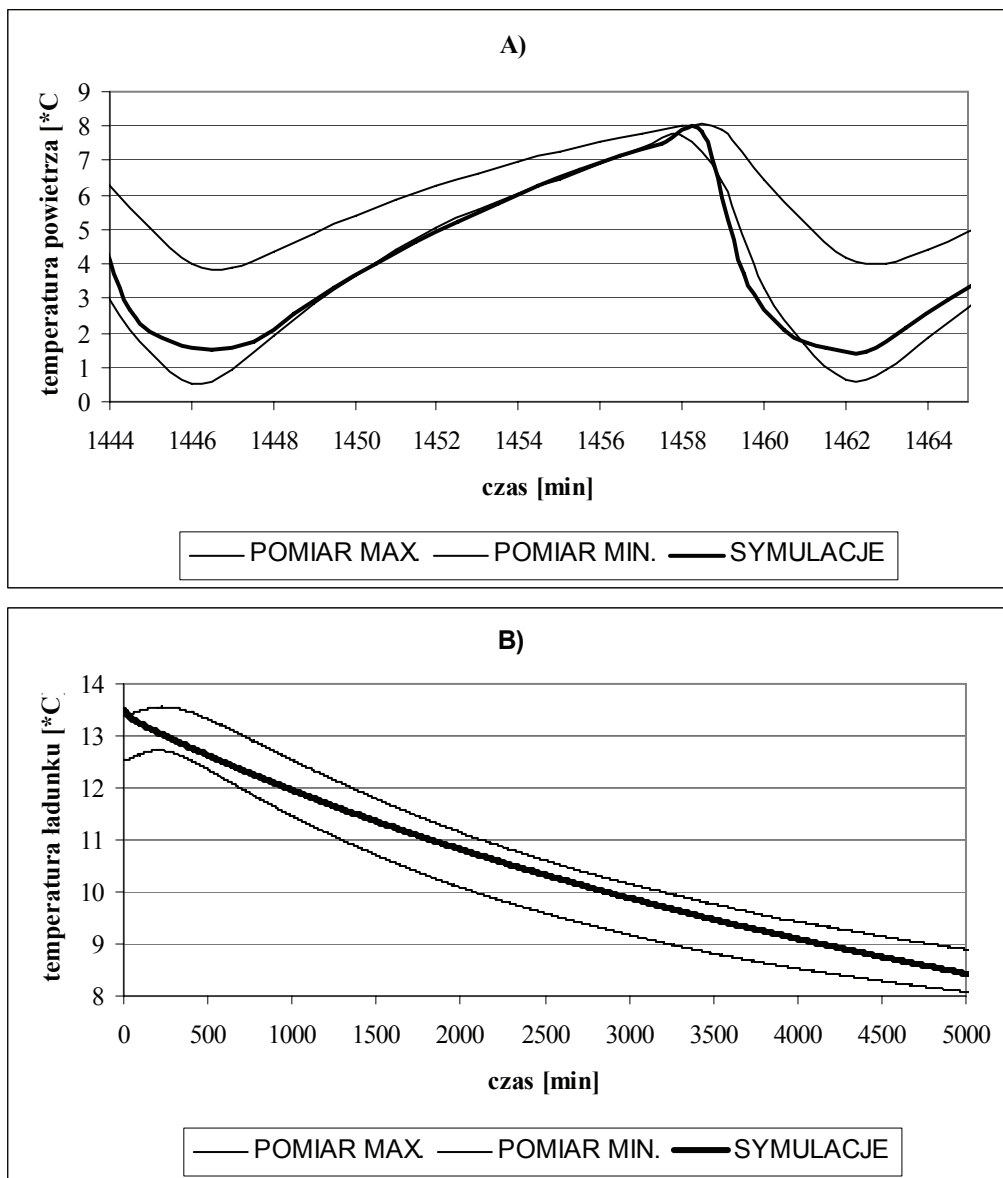
- ładunku (w 40 punktach) – w dolnej, środkowej i górnej warstwie z przodu oraz z tyłu nadwozia,
- powietrza (w 16 punktach) – w kanałach między skrzynkami oraz między skrzynkami i ścianą nadwozia, na wlocie i wylocie powietrza z agregatu chłodniczego.



Rys. 3. Temperatura ładunku w nadwoziu o objętości 22 m<sup>3</sup> z agregatem chłodniczym: a) V-200 MAX, b) V 200.

Fig. 3. Temperature of the load of the body of 22 m<sup>3</sup> capacity for cooling unit: a) V-200 MAX, b) V 200.

Porównanie wyników badań i obliczeń dotyczyło zmian temperatury ładunku oraz powietrza wewnątrz nadwozia. Kluczowe znaczenie dla tempa schładzania ładunku ma cykl pracy agregatu chłodniczego w trybie WŁĄCZ/WYŁĄCZ. Rys. 4A wskazuje, że w przypadku odpowiednich danych charakteryzujących układ sterowania pracą agregatu chłodniczego wyniki programu dość dobrze odwzorowują relacje między czasem pracy i czasem wyłączenia z uwzględnieniem zakresu zmian temperatury powietrza.



Rys. 4. Wyniki badań i symulacji: a) temperatura powietrza, b) temperatura ładunku.

Fig. 4. Result of research and simulation: a) Air temperature, b) Load temperature.

Uzyskane dla tych samych danych zmiany temperatury ładunku przedstawiono na rys. 4B. W całym analizowanym zakresie wyniki obliczeń mieszczą się w obszarze zmienności wyników pomiarów. Można zatem uznać, że zastosowany w programie komputerowym model analityczny (traktujący każdy element środka transportu – w tym ładun-

nek i powietrze – jako obiekt jednorodny) właściwie odzwierciedla ogólne tendencje złożonego procesu wymiany ciepła w rzeczywistych warunkach eksploatacji.

Po dokonaniu wstępnej oceny wyników generowanych przez program przystąpiono do analizowania sytuacji eksploatacyjnych stanowiących najczęstsze przyczyny problemów związanych z utrzymaniem wymaganej temperatury ładunku żywnościowego w trakcie transportu. Za pomocą programu zbadano następujące przypadki:

1. Ładunek przed umieszczeniem wewnątrz nadwozia nie został schłodzony do temperatury wymaganej w trakcie transportu – celem analizy było oszacowanie możliwości obniżenia temperatury ładunku w trakcie transportu,
2. Wnętrze nadwozia nie zostało schłodzone przed załadunkiem do temperatury wymaganej w trakcie transportu – celem analizy było sprawdzenie jak w zaistniałej sytuacji zmieni się temperatura ładunku,
3. Nieprawidłowy przepływ powietrza w nadwoziu – analiza ma na celu wykazanie jak niekorzystny jest przewóz ładunku z wykorzystywaniem całej przestrzeni ładunkowej (bez pozostawienia miejsca na cyrkulację powietrza).

W tab. 1. zamieszczono wartości wskazujące czas potrzebny w trakcie transportu na obniżenie temperatury ładunku z poziomu  $6,5^{\circ}\text{C}$  do wymaganych  $6,0^{\circ}\text{C}$ . Przedstawione wyniki otrzymano przy założeniu, że nie występują przerwy w pracy agregatu związane z rozładunkami. W każdym z analizowanych przypadków prognozowany czas schładzania przekraczał potencjalny dobowy czas pracy kierowcy (8 godz.). Należy zatem podkreślić, że urządzenia chłodnicze stosowane w transporcie żywności dobrze spełniają swoją rolę tylko wtedy, gdy ich zadaniem jest wyłącznie utrzymywanie temperatury ładunku na poziomie ustalonym w warunkach przewozu. Przygotowanie ładunku (obniżenie temperatury) musi nastąpić przed załadunkiem.

Tabela 1

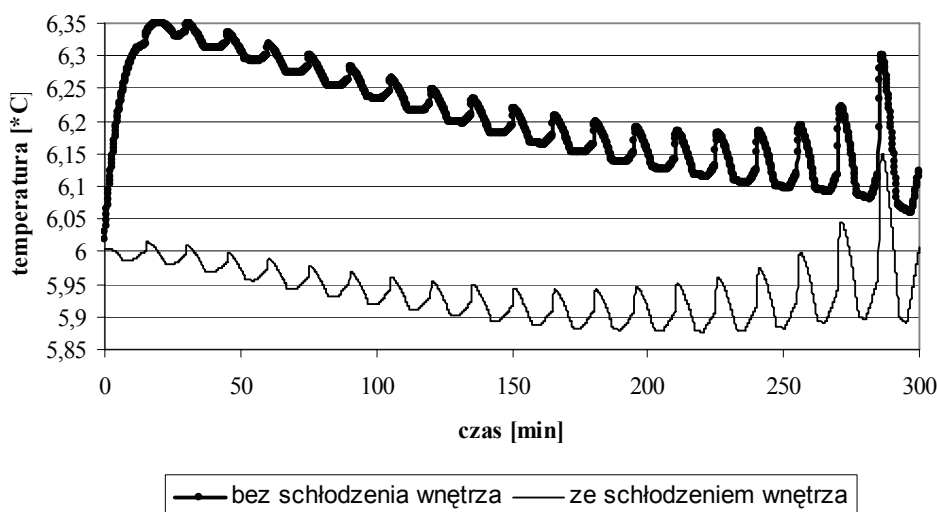
Czas schładzania ładunku.  
Time of chilling the load.

Objętość nadwozia [ $\text{m}^3$ ] Body capacity [ $\text{m}^3$ ]	15	22	29
Czas schładzania ładunku od $6,5$ do $6,0^{\circ}\text{C}$ [h] Time of chilling the load [h]	14,8	12,5	9,5

Przed załadunkiem należy schłodzić wnętrze nadwozia. Skutki zaniedbań w tym względzie przedstawiono na rys. 5., z którego można odczytać, jak zmienia się temperatura ładunku w przypadku, gdy początkowa temperatura wewnątrz nadwozia równa jest temperaturze otoczenia ( $30^{\circ}\text{C}$ ). Symulacje dotyczą opisanego wcześniej nadwozia o objętości  $22 \text{ m}^3$ . Porównując przebiegi z rys. 5. łatwo zauważyć, że brak schłodzenia wnętrza nadwozia skutkuje znacznym wzrostem temperatury ładunku w początkowej

fazie transportu. Wzrost ten jest na tyle duży, że mimo wydłużenia czasu pracy agregatu chłodniczego (o około 10%) nie udaje się osiągnąć wymaganego poziomu 6°C. Zaniedbanie schłodzenia wnętrza nadwozia przed załadunkiem może prowadzić do:

- pogorszenia jakości ładunku wskutek wzrostu jego temperatury,
- wzrostu kosztów transportu w wyniku wydłużenia czasu pracy agregatu chłodniczego.



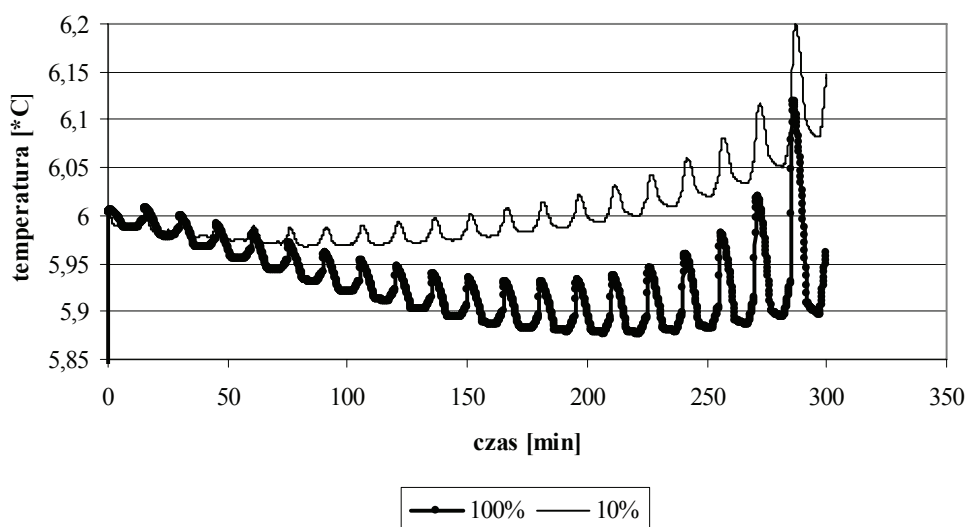
Rys. 5. Temperatura ładunku w sytuacji, gdy wnętrze nadwozia nie zostało schłodzone przed załadunkiem.

Fig. 5. Load temperature when the body was not chilled before loading.

Pełne wykorzystanie wydajności chłodniczej zamontowanego agregatu możliwe jest tylko w przypadku, gdy strumień schłodzonego powietrza może swobodnie przepływać wokół ładunku. Warunkiem zaistnienia takiego stanu jest właściwe rozmieszczenie ładunku wewnątrz nadwozia. Zbyt wąskie kanały między sąsiednimi rzędami opakowań lub opakowaniami i ścianami nadwozia mogą znacząco ograniczyć przepływ powietrza schłodzonego w agregacie (zmniejszyć intensywność wymiany ciepła). Opracowany w Zakładzie Maszyn Spożywczych i Transportu Żywności Politechniki Poznańskiej program komputerowy umożliwia symulowanie takich sytuacji poprzez przyjęcie do obliczeń mniejszej niż nominalna wartości wydatku wentylatorów agregatu chłodniczego. Na rys. 6. przedstawiono zmiany temperatury ładunku w sytuacji, gdy wydatek powietrza stanowi:

- 100% wartości nominalnej – odwzorowanie prawidłowego wykorzystania schłodzonego strumienia powietrza (cały strumień schłodzonego powietrza przepływa w kanałach między opakowaniami),

- 10% wartości nominalnej – odwzorowanie nieprawidłowego wykorzystania schłodzonego strumienia powietrza (niewielka część strumienia schłodzonego powietrza przepływa w kanałach między opakowaniami).



Rys. 6. Temperatura ładunku przy różnym wykorzystaniu strumienia schłodzonego powietrza.

Fig. 6. Load temperature with different usage of cooled air flow.

Na podstawie prezentowanych wyników można sformułować następujące wnioski:

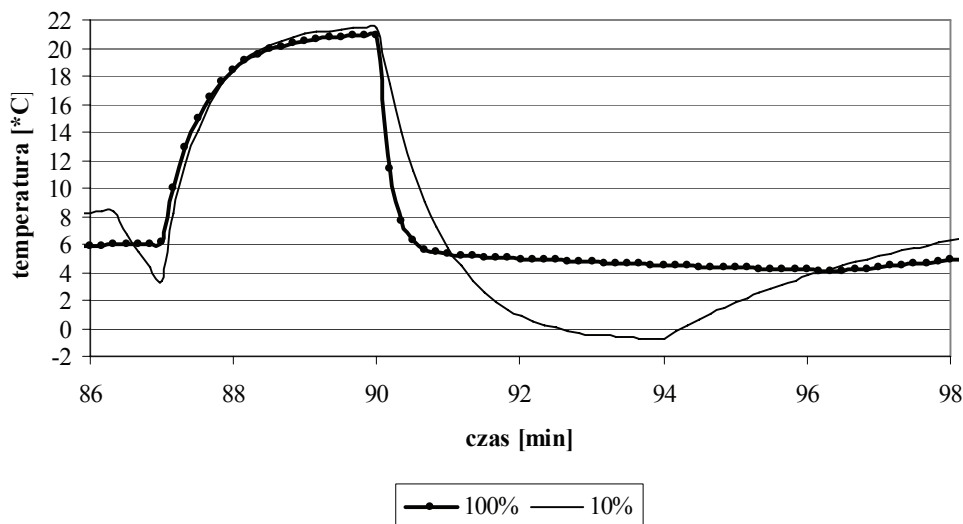
- przy częściowym (10%) wykorzystaniu strumienia powietrza schłodzonego w agregacie następuje stopniowy wzrost temperatury ładunku w trakcie eksploatacji do 6,08°C – wzrost ten wynika z gorszych warunków wymiany ciepła w kanałach między opakowaniami (niższa wartość współczynnika konwekcji),
- w warunkach gorszej wymiany powietrza wyłączenie agregatu następuje przy znacznie niższej temperaturze powietrza (rys. 7) – obniżanie temperatury powietrza poniżej 0°C jest szczególnie niebezpieczne, w przypadku ładunków o dużej zawartości wody może bowiem spowodować zamrożenie, obniżenie własności i w efekcie utratę wartości handlowej.

Przedstawione przykłady obliczeniowe wskazują, że omawiany program komputerowy potrafi w sposób właściwy prognozować skutki (zasadniczo w postaci zmiany temperatury ładunku) wynikające z eksploatacji chłodniczego środka transportu żywności w warunkach innych niż standardy „dobrej praktyki transportowej”. Dotychczasowe analizy dotyczyły jednak pojedynczych wymuszeń, stąd celowe jest przeanalizowanie przykładu wykorzystania programu do analizy bardziej złożonej sytuacji eksploatacyjnej. Korzystając z możliwości programu podjęto próbę ustalenia przyczyn wzro-



stu temperatury ładunku (w konsekwencji zniszczenie ładunku) w sytuacji, która miała miejsce w praktyce transportowej i została opisana w pracy [11]. „Mrożony drób był przewożony latem podczas silnych upałów. Wymagana temperatura przewozu wynosiła  $-20^{\circ}\text{C}$ . Wskutek powtarzających się kłopotów z przekroczeniem granicy Ukrainy i Mołdawii naczepa z ładunkiem przez kilka dni stała na przejściu granicznym narażona na oddziaływanie wysokiej temperatury (około  $46^{\circ}\text{C}$ ). Po 20 upalnych dniach ładunek powrócił do kraju. Po wjeździe na teren Polski stwierdzono wycieki z przewożonego mięsa i zmierzono jego temperaturę, która wynosiła od  $-3$  do  $0^{\circ}\text{C}$ ” [11]. Jako główną przyczynę wzrostu temperatury uznano zbyt długi czas przewozu (20 dni zamiast 3 dni). W opisanym przypadku wykonano symulację zmian temperatury ładunku w ciągu 20 dni eksploatacji. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 8. Obliczenia dotyczyły 3 wariantów:

- A) właściwości termoizolacyjne nadwozia ( $k = 0,4 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ) i wydajność chłodnicza agregatu odpowiednia do transportu ładunku w temp.  $-20^{\circ}\text{C}$  – w tym przypadku nie stwierdzono znaczącego wzrostu temperatury ładunku, a czas pracy agregatu stanowił około 80% czasu eksploatacji,
- B) bardzo złe właściwości termoizolacyjne nadwozia ( $k = 1,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ ) – zmiana spowodowana długotrwałą eksploatacją i procesami starzeniowymi) i wydajność chłodnicza typowa dla naczep przewożących ładunek zamrożony – w tej sytuacji następuje wzrost temperatury ładunku (do około  $-15^{\circ}\text{C}$ ) a agregat pracuje w sposób ciągły,

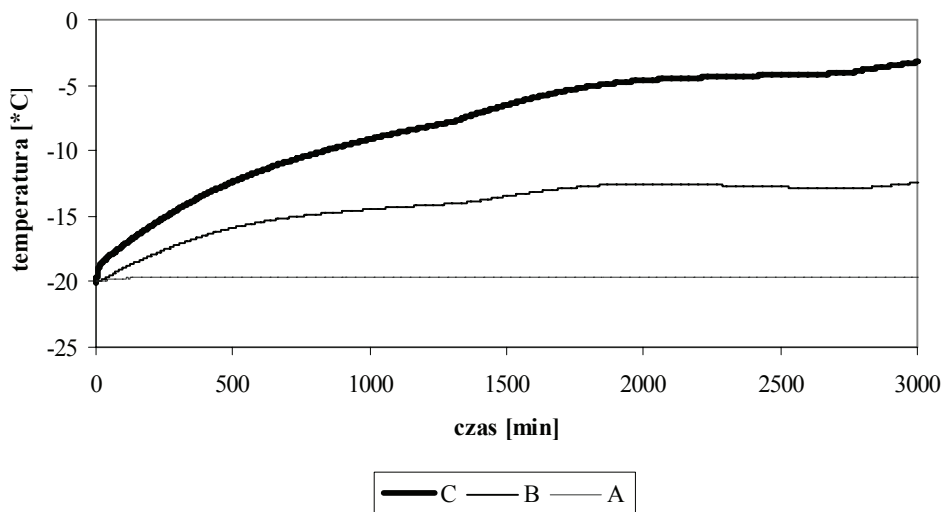


Rys. 7. Temperatura powietrza przy różnym wykorzystaniu strumienia schłodzonego powietrza.

Fig. 7. Air temperature with different usage of cooled air flow.

C) przy zachowaniu właściwości termoizolacyjnych z poprzedniego punktu przyjęto niższą o 30% wydajność chłodniczą (zmiana wynikająca z bardzo wysokiej temperatury otoczenia oraz wyťažonej pracy urządzenia) – dopiero w tym przypadku temperatura ładunku wzrosła do poziomu (około  $-4^{\circ}\text{C}$ ) porównywalnego z opisem historii zdarzenia [11].

Uzyskane wyniki wskazują, że zasadniczą przyczyną wzrostu temperatury mrożonych korpusów drobiowych mógł być spadek wydajności chłodniczej agregatu, spowodowany wysoką temperaturą otoczenia i ciągłą pracą. Negatywny efekt może również być związany z pogorszeniem właściwości termoizolacyjnych nadwozia (efekt starzenia). Należy zauważyć, że gdyby ładunek dotarł do celu zgodnie z planem (po 3 dniach), w żadnym z analizowanych przypadków nie nastąpiłoby rozmrożenie.



Rys. 8. Temperatura mrożonego drobiu.

A)  $k=0,4 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ , 7700 W B)  $k=1,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ , 7700 W C)  $k=1,0 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ , 5900 W

Fig. 8. Frozen poultry temperature.

## Podsumowanie

Omówione w artykule przykłady obliczeniowe wskazują, że program komputerowy opracowany w Zakładzie Maszyn Spożywczych i Transportu Żywności Politechniki Poznańskiej pozwala dość dobrze określić:

- optymalne warunki eksploatacji danego środka transportu,
- skutki niewłaściwej eksploatacji nadwozia chłodniczego.

Cechy te umożliwiają wykorzystanie programu do identyfikacji prawdopodobnych przyczyn uszkodzenia ładunku w następstwie wzrostu temperatury podczas transportu (rozwiązywanie problemów na styku przewoźnik – ubezpieczyciel).

*Praca była prezentowana podczas XXXVII Ogólnopolskiej Sesji Komitetu Nauk o Żywności PAN, Gdynia, 26 – 27.IX.2006.*

### Literatura

- [1] Umowa o międzynarodowych przewozach szybko psujących się artykułów żywnościowych i o specjalnych środkach transportu przeznaczonych do tych przewozów (ATP) z dnia 26.XI.1984. Dz. U. 1984 r. Nr 49, poz. 254. Zał.
- [2] Umowa ATP z Uzupełnieniami (tekst angielski); <http://www.unece.org/trans/main/wp11/atp.html>
- [3] <http://www.unece.org/trans/main/wp11/teststation04.pdf>
- [4] Projekt badawczy KBN5T07B02022 nt „Fizyczne podstawy diagnostyki układów termoizolacyjnych do transportu żywności”. Pod kier. K. Bieńczaka (IMRiPS Pol. Poznańskiej, 2002-2004)
- [5] Bieńczak K. (pod red.): Fizyczne podstawy diagnostyki układów termowizyjnych do transportu żywności. Wyd. ITeE, s. Biblioteka Problemów Eksploatacji”, Radom 2004
- [6] Zwierzycki W., Bieńczak K., Rochatka T., Stachowiak A., Tyczewski P.: Termowizja w badaniach samochodowych nadwozi chłodniczych; cz. I Założenia kompleksowego systemu diagnozy nadwozi chłodniczych, *Chłodnictwo & Klimatyzacja*, 1-2/2006, **1-2**, 68-71. cz. II , *Chłodnictwo & Klimatyzacja*, 2006, **3**, 60-63.
- [7] Bieńczak K., Stachowiak A., Tyczewski P. Zwierzycki W.: Dobór samochodowych agregatów chłodniczych, *Chłodnictwo & Klimatyzacja*, 2005, **11**, 57-61.
- [8] Grajner J., Kwaśniewski S.: Dynamika wymiany ciepła w pojazdach chłodniczych, *Chłodnictwo & Klimatyzacja*, 1998, **1**, 37-39.
- [9] [www.thermoking.pl](http://www.thermoking.pl)
- [10] DIN 8959: Insulated food carriers – Requirements and testing
- [11] Samochody chłodnicze w transporcie żywności. Wyd. SYSTHERM, Poznań 2005.

### QUALITY IMPROVEMENT OF TRANSPORTATION UNITS AND COOLING PROCESSES OF FOOD TRANSPORTATION


#### Summary

There was described survey lead by Poznan University of Technology scientists supporting development of transportation units for cooling food transportation (certification tests ATP, complex tests of thermal insulation bodies, computer tools) in this article.

In the second part, there was presented possibilities of the computer program which allows simulating the heat exchange in cooling load chambers. The counting algorithm consists of differential equation of temporary thermal power going through between: transported load, air flow inside the cargo space, cooling aggregate, walls of the body and the surroundings of mean of transportation. The survey includes the results of the following simulations:

- decreasing temperature ability of the load,
- consequences of improper cooling of the inside cargo space before loading,
- incorrect air flow inside the body (ex. by wrong disposing of the load).

All those mentioned above accidents are the most common reasons of the problems connected to keeping the appropriate temperature of the food load during transportation.

**Key words:** cooling food transport, simulation, thermal exchange, thermo-vision 

GRAŻYNA MORKIS, WIOLETTA KARAŚ

## PROBLEMATYKA ŻYWNOŚCIOWA W USTAWODAWSTWIE POLSKIM I UNIJNYM

Publikujemy kolejny przegląd aktów prawnych, które ukazały się w Dzienniku Ustaw RP oraz w Dzienniku Urzędowym UE. Poniższe zestawienie zawiera akty prawne dotyczące szeroko omawianej problematyki żywnościowej wg stanu na dzień 15 lipca 2007 r.

### *Polskie akty prawne*

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 9 maja 2007 r. w sprawie wykazu jednostek badawczo-rozwojowych realizujących zadania dotyczące programu monitoringu żywności i żywienia oraz opracowujących opinie niezbędne dla oceny ryzyka (Dz. U. 2007 r. Nr 97, poz. 645).  
Wykaz zawiera 7 jednostek badawczo-rozwojowych opracowujących wytyczne do prowadzenia badań i koordynujących te badania, w ramach programu monitoringu żywności, żywienia i pasz oraz opracowujących opinie naukowe niezbędne do oceny ryzyka.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dn. 17 maja 2007 r. w sprawie wykazu laboratoriów upoważnionych do prowadzenia badań pasz oraz pasz leczniczych w ramach urzędowej kontroli (Dz. U. 2007 r. Nr 98, poz. 653).  
Wykaz zawiera listę 18 laboratoriów upoważnionych do prowadzenia badań pasz oraz pasz leczniczych w ramach urzędowej kontroli.
3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 6 czerwca 2007 r. w sprawie dostaw bezpośrednich środków spożywczych (Dz. U. 2007 r. Nr 112, poz. 774).  
Rozporządzenie określa:
  - zakres działalności prowadzonej w ramach dostaw bezpośrednich środków spożywczych, w tym wielkość i obszar dostaw bezpośrednich,
  - szczegółowe wymagania higieniczne dla działalności prowadzonej w ramach dostaw bezpośrednich żywności.

4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 16 maja 2007 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni (Dz. U. 2007 r. Nr 119, poz. 817).

W rozporządzeniu zostały określone:

- najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych pochodzenia roślinnego lub na ich powierzchni, z wyłączeniem ziarna zbóż,
  - najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w ziarnie zbóż lub na jego powierzchni, a także stosowanych przy fumigacji ziarna zbóż,
  - najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości pestycydów, które mogą znajdować się w środkach spożywczych pochodzenia zwierzęcego lub na ich powierzchni,
  - najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości pestycydów w środkach spożywczych przeznaczonych dla niemowląt (do 12. miesiąca życia włącznie) i małych dzieci (w wieku od roku do 3 lat), określonych w przepisach wydanych na podstawie art. 26 ust. 1 ustawy z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 20 czerwca 2007 r. w sprawie rejestrów produktów wprowadzanych po raz pierwszy do obrotu na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej jako środki spożywcze, wzoru powiadomienia oraz metod obliczania kosztów związanych z wydaniem opinii o tych produktach (Dz. U. 2007 r. Nr 120, poz. 830).
- Rozporządzenie określa:
- wzór powiadomienia Głównego Inspektora Sanitarnego przez podmiot działający na rynku spożywczym o pierwszym wprowadzeniu do obrotu na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej produktu, jako środka spożywczego,
  - dane zawarte w rejestrze produktów objętych powiadomieniem umożliwiające ich identyfikację,
  - wykaz krajowych jednostek naukowych właściwych do wydawania opinii, metody obliczania kosztów ponoszonych przez krajową jednostkę naukową w związku z wydaniem opinii,
  - wysokość opłaty pobieranej przez Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, w przypadku wydawania opinii stwierdzającej, że wymienione w powiadomieniu produkty, jako środki spożywcze, nie mają właściwości produktu leczniczego, określonego przepisami prawa farmaceutycznego.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 20 czerwca 2007 r. w sprawie napromieniania żywności promieniowaniem jonizującym (Dz. U. 2007 r. Nr 121, poz. 841).

Rozporządzenie określa:

- środki spożywcze, które mogą być poddane napromienianiu promieniowaniem jonizującym,
  - maksymalne dopuszczalne dawki oraz dozwolone źródła promieniowania jonizującego,
  - szczegółowe warunki napromieniania żywności promieniowaniem jonizującym, w tym wymagania dotyczące urządzeń służących do napromieniania oraz procedury pomiarowe,
  - szczególne wymagania w zakresie opakowania i oznakowania środków spożywczych poddanych napromienianiu promieniowaniem jonizującym,
  - zakres informacji zamieszczanych w rejestrach dla każdego z używanych źródeł promieniowania jonizującego oraz okres ich przechowywania,
  - szczególne warunki przywozu z państw trzecich środków spożywczych poddanych napromienianiu promieniowaniem jonizującym.
7. Ustawa z dn. 29 stycznia 2004 r. o Inspekcji Weterynaryjnej (tekst jednolity) (Dz. U. 2007 r. Nr 121, poz. 842).  
Akt prawny zawiera jednolity tekst ustawy z dn. 29 stycznia 2004 r. o Inspekcji Weterynaryjnej.

### ***Unijne akty prawne***

1. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 642/2007 z dn. 11 czerwca 2007 r. rejestrujące w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych nazwę Bryndza Podhalańska (ChNP). (Dz. Urz. UE L 150 z dn. 12.06.2007 r., str. 4).  
W rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych zarejestrowano nazwę: Bryndza Podhalańska (ChNP).
2. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 641/2007 z dn. 11 czerwca 2007 r. rejestrujące w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych nazwę Banon (ChNP). (Dz. Urz. UE L 150 z dn. 12.06.2007 r., str. 3).  
W rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych zarejestrowano nazwę sera: Banon (ChNP).
3. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 503/2007 z dn. 8 maja 2007 r. rejestrujące niektóre nazwy w rejestrze chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych (Pohořelický kapr (ChNP) – Žatecký chmel (ChNP) – Pomme du Limousin (ChNP) – Tome des Bauges (ChNP)). (Dz. Urz. UE L 119 z dn. 09.05.2007 r., str. 5).  
Nazwy produktów rolnych przeznaczonych do spożycia przez ludzi, tj.: Tome des Bauges (ChNP), Pomme du Limousin (ChNP), Pohořelický kapr (ChNP), Žatecký

- chmel (ChNP) wpisano do rejestru chronionych nazw pochodzenia i chronionych oznaczeń geograficznych.
4. Sprostowanie do dyrektywy 94/35/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 30 czerwca 1994 r. w sprawie substancji słodzących używanych w środkach spożywczych. (Dz. Urz. UE L 175 z dn. 05.07.2007 r., str. 40).  
Sprostowanie dotyczy zmiany nazwy substancji słodzącej wyszczególnionej w załączniku dyrektywy 94/35/WE, w którym "Cyklamian sodu i wapnia" zastąpiono na "Kwas cyklaminowy oraz jego sole Na i Ca".
  5. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 702/2007 z dn. 21 czerwca 2007 r. zmieniające rozporządzenie (EWG) nr 2568/91 w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wytlóczyn oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy. (Dz. Urz. UE L 161 z dn. 22.06.2007 r., str. 11).  
Zmiana dotyczy m.in. metod określania właściwości olejów. Wprowadzono również zmiany tytułów załączników.  
Rozporządzenie będzie obowiązywać od dn. 1 stycznia 2008 r.
  6. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 782/2007 z dn. 3 lipca 2007 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 634/2006 ustanawiające normę handlową dla kapusty głowiastej. (Dz. Urz. UE L 174 z dn. 04.07.2007 r., str. 7).  
Wprowadzona zmiana dotyczącego przepisów znakowania kapusty głowiastej.
  7. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 557/2007 z dn. 23 maja 2007 r. ustanawiające szczegółowe zasady wykonywania rozporządzenia Rady (WE) nr 1028/2006 w sprawie norm handlowych w odniesieniu do jaj. (Dz. Urz. UE L 132 z dn. 24.05.2007 r., str. 5).  
Rozporządzenie zawiera definicję: opakowanie, sprzedaż luzem, punkt odbioru jaj, zalecana data sprzedaży, przemysł spożywczy, przemysł niespożywczy, zakłady żywienia zbiorowego, jaja przemysłowe, partia, przepakowywanie.  
Określone zostały m.in. cechy jakościowe i klasyfikacja jaj, wymagania dotyczące znakowania i pakowania jaj oraz tolerancje wagowe jaj oraz tolerancje w zakresie znakowania jaj.  
Niniejsze rozporządzenie stosuje się od dnia 1 lipca 2007 r.
  8. Decyzja Komisji z dn. 29 czerwca 2007 r. ustanawiająca status BSE państw członkowskich i krajów trzecich lub ich regionów zgodnie z ryzykiem wystąpienia BSE (notyfikowana jako dokument nr C(2007) 3114) (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 172 z dn. 30.06.2007 r., str. 84).  
Argentyna, Australia, Nowa Zelandia, Singapur, Urugwaj należą do państw o znikomym ryzyku BSE, natomiast państwa członkowskie, kraje EFTA i kraje trzecie do państw lub regionów o kontrolowanym ryzyku BSE.
  9. Decyzja Komisji z dn. 25 czerwca 2007 r. zmieniająca dodatek B do załącznika XII do Aktu przystąpienia z 2003 r. w odniesieniu do niektórych zakładów w sek-



torze mięsnym w Polsce (notyfikowana jako dokument nr C(2007) 2608) (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 166 z dn. 28.06.2007 r., str. 24).

Załącznik do decyzji zawiera wykaz polskich zakładów mięsnych, które zakończyły proces modernizacji i obecnie spełniają wymogi prawa wspólnotowego.

10. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 703/2007 z dn. 21 czerwca 2007 r. zmieniające załącznik I do rozporządzenia Rady (EWG) nr 2377/90 ustanawiającego wspólnotową procedurę dla określania maksymalnego limitu pozostałości weterynaryjnych produktów leczniczych w środkach spożywczych pochodzenia zwierzęcego w odniesieniu do dihydrostreptomycyny i streptomycyny (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 161 z dn. 22.06.2007 r., str. 28).

Zmiany w rozporządzeniu dotyczą wykazu substancji czynnych farmakologicznie, dla których ustalone zostały najwyższe dopuszczalne poziomy pozostałości (załącznik I). Wprowadzono następujące substancje: dihydrostreptomycyna i streptomycyna.

Rozporządzenie stosuje się od dnia 21 sierpnia 2007 r.

11. Rozporządzenie Rady (WE) nr 700/2007 z dn. 11 czerwca 2007 r. w sprawie wprowadzania do obrotu mięsa pochodzącego z bydła w wieku do dwunastu miesięcy. (Dz. Urz. UE L 161 z dn. 22.06.2007 r., str. 1).

W rozporządzeniu określono warunki wprowadzania do obrotu we Wspólnocie mięsa pochodzącego z bydła w wieku do dwunastu miesięcy, którego ubój będzie dokonany po dniu 1 lipca 2008 r.

Rozporządzenie zawiera definicje mięsa, klasyfikacje bydła i ubojni, wymagania odnośnie znakowania mięsa oraz wymagania dotyczące mięsa przywożonego z państw trzecich.

Niniejsze rozporządzenie wejdzie w życie z dn. 1 lipca 2008 r.

12. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 786/2007 z dn. 4 lipca 2007 r. dotyczące zezwolenia na endo-1,4-beta-mannanazę EC 3.2.1.78 (Hemicell) jako dodatku paszowego (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 175 z dn. 05.07.2007 r., str. 8).

Endo-1,4-beta-mannanaza EC 3.2.1.78 (Hemicell) może być stosowana, przy zachowaniu określonych warunków, jako dodatek zootechniczny w żywieniu kurcząt rzeźnych.

13. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 785/2007 z dn. 4 lipca 2007 r. dotyczące zezwolenia na 6-fitazę EC 3.1.3.26 (Phyzyme XP 5000G Phyzyme XP 5000L) jako dodatku paszowego (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 175 z dn. 05.07.2007 r., str. 5).

6-fitaza EC 3.1.3.26 (Phyzyme XP 5000G Phyzyme XP 5000L) może być stosowana, przy zachowaniu określonych warunków, jako dodatek zootechniczny

- w żywieniu takich zwierząt, jak: kurczęta rzeźne, indyki rzeźne, kury nioski, kaczki rzeźne, prosięta (odsadzone), tuczniki, maciory.
14. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 757/2007 z dn. 29 czerwca 2007 r. dotyczące stałego zezwolenia na niektóre dodatki paszowe (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 172 z dn. 30.06.2007 r., str. 43).  
Benzoosan sodu 140 g/kg, kwas propionowy 370 g/kg, propionian sodu 110 g/kg mogą być stosowane w żywieniu bydła opasowego oraz kwas benzoesowy może być stosowany w żywieniu tuczników, przy zachowaniu określonych warunków.
  15. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 634/2007 z dn. 7 czerwca 2007 r. dotyczące dopuszczenia selenometioniny wytwarzanej przez *Saccharomyces cerevisiae* NCYC R397 jako dodatku do pasz (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 146 z dn. 08.06.2007 r., str. 14).  
Selenometionina wytwarzana przez *Saccharomyces cerevisiae* NCYC R397 (drożdże inaktywowane wzbogacone selenem) może być stosowana, przy zachowaniu określonych warunków, jako dodatek dietetyczny w żywieniu wszystkich gatunków zwierząt.
  16. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 538/2007 z dn. 15 maja 2007 r. dotyczące dopuszczenia nowego zastosowania *Enterococcus faecium* DSM 7134 (Bonvital) jako dodatku do pasz (Tekst mający znaczenie dla EOG). (Dz. Urz. UE L 128 z dn. 16.05.2007 r., str. 16).  
*Enterococcus faecium* DSM 7134 (Bonvital) może być stosowany, przy zachowaniu określonych warunków, jako dodatek zootechniczny w żywieniu prosiąt (odstawionych od maciory) oraz tuczników.
  17. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 537/2007 z dn. 15 maja 2007 r. dotyczące dopuszczenia produktu fermentacji *Aspergillus oryzae* (NRRL 458) (Amaferm) jako dodatku do pasz (Tekst mający znaczenie dla EOG). (Dz. Urz. UE L 128 z dn. 16.05.2007 r., str. 13).  
Produkt fermentacji *Aspergillus oryzae* (NRRL 458) (Amaferm) może być stosowany, przy zachowaniu określonych warunków, jako dodatek zootechniczny w żywieniu krów mlecznych.
  18. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 516/2007 z dn. 10 maja 2007 r. dotyczące stałego zezwolenia na dodatek do pasz (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L 122 z dn. 11.05.2007 r., str. 22).  
Enzym endo-1,4-beta-ksylanaza EC 3.2.1.8 może być stosowany, przy zachowaniu określonych warunków, jako dodatek w żywieniu tuczników oraz indyków przeznaczonych na tucz. ☒

HENRYK KOSTYRA, ELŻBIETA KOSTYRA, DAGMARA MIERZEJEWSKA

### WSPÓŁCZESNY LEKSYKON WIEDZY O ŻYWNOSCI

Prezentujemy 26. część haseł *Współczesnego leksykonu wiedzy o żywności*. Druk leksykonu rozpoczęliśmy w *Żywności* nr 3 (28), 2001.

**AUTOLIZYNY BAKTERYJNE / BACTERIAL AUTOLYSINS** – grupa enzymów hydrolitycznych biorąca udział w autolizie komórki bakteryjnej. Autoliza komórki bakteryjnej związana jest z degradacją murei (polisacharydu) przez endogenne enzymy, którymi są  $\beta$ -N-acetyloglukozaminidaza, N-acetylmuramidaza oraz tzw. lityczna transglikozydaza. Innymi przykładami enzymów litycznych są występujące u większości bakterii gramdodatnich amidaza, glukozaminidaza oraz DD-karboksypeptydazy

**BAKTERIOCYNINY / BACTERIOCINS** – białkowe metabolity wytwarzane przez bakterie gramdodatnie i gramujemne wykazujące działanie przeciwdrobnoustrojowe. Pod względem funkcjonalnym należą do grupy związków antymikrobiologicznych. Ich działanie przeciwbakteryjne skierowane jest wobec organizmów patogennych jak *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* czy *Clostridium*

**DYSLIPIDEMIA / DISLIPIDEMIA** – nieprawidłowe stężenie jednego lub więcej lipidów we krwi, np. podwyższony poziom cholesterolu LDL lub obniżony poziom cholesterolu HDL

**LUNAZYNA / LUNASIN** – 43-aminokwasowa podjednostka 2S albuminy soi. C-końcowy fragment lunazyny zawiera domenę wiążącą chromatynę, ko-

mórkowy fragment adhezyjny, Arg-Gly- Asp (AGD), z ośmioma po sobie występującymi resztami kwasu asparaginowego

**NUTRIGENETYKA / NUTRIGENETICS** – subdyscyplina nutrigenomiki, zwykle odnosząca się do powiązania wariantu genowego z pośrednim czynnikiem ryzyka (np. poziom cholesterolu lub glukozy), który oddziałuje za pomocą szczególnego składnika żywności (np. nasyconych kwasów tłuszczowych). Z powodu interakcji gen-gen, nutrigenetyka jest lepszym źródłem informacji, kiedy rozpatrywana jest w kontekście całego genomu

**PARWOWIRUS / PARVOVIRUS** – jest jednym z najmniejszych wirusów. Jego wirion nie ma osłonki i średnicę od 18 do 26 nm. Materiałem genetycznym wirusa jest jednoniciowy DNA o polarności dodatniej lub ujemnej, zbudowany z około 4 tys. zasad. Jest wykorzystywany jako wektor w terapii genowej

**PRZECIWCIAŁA REAGINOWE / REAGIN ANTIBODIES** – przeciwciała, które w porównaniu z przeciwciałami przeciw mikroorganizmom mają pewne odrębne cechy. Nie można ich oznaczyć w surowicy za pomocą zwykłej precipitacji, są wrażliwe na temperaturę oraz mają szczególną zdolność do wiązania się ze skórą na długi czas i wywoływania reakcji w postaci bąbla i rumienia. Nie są związane z IgG, IgM, IgA czy IgD

**„SPINAE” / SPINAE** – składniki bakterii, sztywne, cylindryczne twory występujące na całej powierzchni komórki. Zbudowane są z podjednostek białkowych zwanych spininami. Skład aminokwasowy takiej podjednostki przypomina skład białek fibrylarnych, lecz charakteryzuje się bardzo niską zawartością reszt o charakterze zasadowym. Występuje natomiast stosunkowo wysoki odsetek reszt metioniny. Cząsteczki spininy układają się w oligomeryczny filament o budowie helikalnej, będący podstawą struktury tych wyrostków ☒

## NOWE KSIĄŻKI

### **Vitamin E: Food Chemistry, Composition and Analysis**

[Witamina E: chemia żywności, skład i analiza]

Eitenmiller R., Lee J.

Wydawnictwo: Elsevier Science, 2007, ISBN 978-0-12-242352-9, stron 688, cena 74,95 € Zamówienia: [www.foodscience.elsevier.com](http://www.foodscience.elsevier.com)

W książce zawarto ogromny materiał naukowy na temat witaminy E. Opisano jej budowę chemiczną, właściwości i mechanizmy działania, uwzględniając zastosowanie w przemyśle żywnościowym, farmaceutycznym, paszowym i kosmetycznym, z podkreśleniem wpływu witaminy E na zdrowie konsumenta i na jakość żywności. Jak podkreślają autorzy, publikacja stanowi najwszechstronniejsze dostępne źródło informacji dotyczących analizy, funkcjonalności i optymalizacji witaminy E w produktach żywnościowych. Zawiera równocześnie szeroką bazę danych o tokoferolach i tokotrienolach w żywności. Omówienie ww. tematyki połączone jest z opisem systemu dostaw żywności, zasadami żywienia i przepisami dotyczącymi żywności.

### **Vitamins In Foods: Analysis, Bioavailability and Stability**

[Witaminy w żywności: analizy, biodostępność i trwałość]

Ball G.F.M.

Wydawnictwo: Elsevier Science, 2007, ISBN 978-0-12-373657-4, stron 640, cena 58,95 €

Zamówienia: [www.foodscience.elsevier.com](http://www.foodscience.elsevier.com)

W celu osiągnięcia i zachowania zdrowia konieczna jest obecność witamin w żywności w dostatecznej ilości i w formie przyswajalnej dla organizmu. W książce przedstawiono najnowsze informacje o witaminach, ich analizie, biodostępności i trwałości. Materiał podzielono na dwie części. W części I – Właściwości witamin – omówiono wpływ przetwarzania żywności na zachowanie witamin, fizjologię ich przyswajania i właściwości fizykochemiczne. Szczegółowo omówiono również czynniki mające wpływ na biodostępność witamin. W II części – Analiza witamin – opisano zasady metod analitycznych dot. ilościowego ekstrahowania witamin z żywności, technik oznaczania,

łącznie z badaniami na podatność na różne czynniki. Wśród technik oznaczania szczególnie potraktowano wysokowydajną chromatografię cieczową (HPLC). Książka ilustrowana jest tabelami wraz ze szczegółowymi opisami przygotowania próbek; zawiera objaśnienie rozdzielania reprezentatywnego (chromatogramy) na podstawie reprodukowanych oryginalnych dokumentacji badawczych, łącznie z badaniami widma ultrafioletowego.

### **Meat science**

[Nauka o mięsie]

Lawrie L., Lawrie's D.L.

Wydawnictwo: Elsevier Science, 2007, ISBN 978-0-12-543590-8, stron 511, cena 118,0 €

Zamówienia: [www.foodscience.elsevier.com](http://www.foodscience.elsevier.com)

Jest to siódme wydanie podręcznika stanowiącego standard opracowania zarówno dla studentów, jak i profesjonalistów przemysłu mięsnego. Jej podstawowym tematem pozostaje biochemia mięsa, jako wiedza konieczna do zrozumienia metod przetwarzania, warunków składowania i wartości żywieniowej tego surowca. Książka stanowi przewodnik umożliwiający czytelnikowi poznanie problematyki mięsnej od rozwoju zwierzęcia aż do przekształcenia mięśni w mięso konsumpcyjne. Autorzy przedstawili także postępy w nauce o mięsie, jakie miały miejsce w ostatnich ośmiu latach, zwłaszcza w dziedzinach biochemii mięsa i jego wartości żywieniowej.

### **Bromatologia. Zarys nauki o żywności i żywieniu**

Gertig H., Przysławski J.

Wydawnictwo: Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2007, ISBN 978-83-200-3603-9, stron 468, cena 82,49 zł

Autorzy opracowali nowoczesny, przejrzysty podręcznik akademicki, w którym omówiono podstawowe składniki odżywcze, witaminy i składniki mineralne oraz ich przemiany w organizmie. Przedstawiono też główne grupy produktów żywnościowych, ich wartość odżywczą, występowanie i pożądaną wielkość spożycia. Cenne jest uwzględnienie problemu interakcji witamin z lekami.

### **Zamrażanie żywności**

Gruda Z., Postolski J.

Wydawnictwo: WNT, Warszawa 2007, ISBN 83-204-2332-5, stron 685, cena 67,00 zł

W książce omówiono teoretyczne podstawy procesu zamrażania żywności oraz problemy techniczne i technologiczne związane z wprowadzeniem tego procesu do prze-

mysłu. Przedstawiono wyniki najnowszych prac badawczych i rozwiązań konstrukcyjnych w tej dziedzinie, a także podano obszernie informacje dotyczące składowania, transportu i użytkowania mrożonej żywności. Publikacja przeznaczona jest dla studentów politechnik i akademii rolniczych specjalizujących się w technologii zamrażania żywności oraz konstrukcji aparatury przemysłu spożywczego, a także dla konstruktorów urządzeń zamrażalniczych i projektantów zakładów wytwarzających mrożoną żywność.

### **Pojazdy chłodnicze w transporcie żywności**

Bińczak K. (red.), Zwierzycki W. (red.)

Wydawnictwo: SYSTHERM, Poznań 2007, ISBN 83-204-2353-7, stron 192, cena 42,00 zł

W książce przedstawiono charakterystykę żywności przewożonej w stanie zamrożonym lub schłodzonym, uwarunkowania technologiczne, w tym dotyczące transportu owoców i warzyw, uregulowania prawne oraz klasyfikację i badania środków transportu, pozwalające na prawidłowy ich dobór i funkcjonowanie oraz zagadnienia dotyczące budowy oraz eksploatacji pojazdów chłodniczych stosowanych w transporcie żywności. W końcowej części Autorzy omówili zasady dobrej praktyki transportowej wraz elementami systemu HACCP dla przedsiębiorstw transportu chłodniczego.

Opracował: *Stanisław Popek*

## Z ŻAŁOBNEJ KARTY

### WSPOMNIENIE O PROF. DR HAB. BARBARZE DZIERŻYŃSKIEJ-CYBULKO

Profesor Barbara Dzierżyńska-Cybulko rozpoczęła pracę naukowo-dydaktyczną w Wyższej Szkole Rolniczej w Poznaniu w 1952 r. w Katedrze Technologii Rolnej kierowanej przez prof. dr hab. Józefa Janickiego, po odbyciu półrocznego stażu w przemyśle mięsnym.

W 1960 r. Barbara Dzierżyńska-Cybulko uzyskała stopień doktora na Wydziale Rolnym Oddziału Technologii Rolno-Spożywczej WSR w Poznaniu, przedstawiając pracę dotyczącą zmian fizykochemicznych i technologicznych mięsa bydłęcego nasświetlanego promieniami ultrafioletowymi, której promotorem był prof. dr hab. Józef Janicki. Stopień naukowy doktora habilitowanego nauk rolniczych w zakresie towaroznawstwa produktów zwierzęcych uzyskała w 1969 r. na Wydziale Zootechnicznym WSR w Poznaniu za dorobek i pracę pt.: „Morfologiczna charakterystyka przydatności technologicznej tuszy bekonowej”. W 1970 r. została powołana na stanowisko docenta. Tytuł naukowy profesora nadzwyczajnego nauk technicznych otrzymała w 1983 r., a stanowisko profesora zwyczajnego w 1993 r.

Zainteresowania naukowe Pani Profesor dotyczyły takich kierunków badawczych jak: ocena fizykochemiczna, mikrobiologiczna i histologiczna surowca zwierząt rzeźnych; wpływ żywienia zwierząt na jakość i wartość technologiczną surowca mięsnego i tłuszczowego; biofizykochemiczne przemiany zachodzące w surowcu rzeźnym oraz etiologia wad technologicznych tkanki mięśniowej.

Badania dot. przemian zachodzących w surowcu mięsnym po uboju zwierzęcia prowadzone były przez Barbarę Dzierżyńską-Cybulko od 1952 r., najczęściej na surowcu pochodzącym ze zwierząt znanych pod względem genetycznym i hodowanych w określonych warunkach środowiskowych. Badania te pokazały, w jaki sposób można modelować temperaturę przechowywania w czasie procesu dojrzewania mięsa, bez stosowania środków chemicznych czy biologicznych.

Od 1960 r. B. Dzierżyńska-Cybulko pracowała nad możliwością zastosowania pomiaru ciężaru właściwego tusz świńskich i innych gatunków zwierząt rzeźnych do oceny jego składu morfologicznego w pierwszej godzinie po uboju. Badania wykazały,



że pomiar ciężaru właściwego tusz można z powodzeniem stosować w stacjach kontroli użytkowej zwierząt rzeźnych do oceny efektów hodowlanych, zastępując częściowo kosztowną dysekcję. Wyniki tych badań zostały przekazane zakładom mięsnym do wdrożenia. Problem ten był tematem pracy habilitacyjnej B. Dzierżyńskiej-Cybulko.

W ramach poszukiwań źródeł surowca białkowego B. Dzierżyńska-Cybulko badała surowiec o niższej jakości, pochodzący z krów 8-12 letnich. Opracowała metodę mechanicznego skruszania tego mięsa. Przeanalizowała możliwość skruszania mięsa preparatami niektórych enzymów proteolitycznych. Opracowała sposób wprowadzania ich do tkanki i sprawdziła skuteczność działania oraz przydatność technologiczną tego surowca mięsnego do przetwórstwa, jak i do celów kulinarnych.

Profesor B. Dzierżyńska-Cybulko zajęła się zagadnieniem lepszego wykorzystania mięsa królików i dziczyzny, jak również zwierząt futerkowych. Wyniki badań wykazały, że zmieniając sposób przechowywania dziczyzny w mroźni można zmniejszyć wysorty i niekorzystne przebarwienia tkanki mięśniowej o co najmniej 10%. Dalsze badania w tym zakresie wskazywały na możliwość wykorzystania mięsa z nerek i lisów jako karmy dla innych zwierząt futerkowych.

Przedmiotem zainteresowań naukowych B. Dzierżyńskiej-Cybulko od wielu lat był problem ustalenia przyczyn powstawania wad mięsa typu PSE i DFD, które obniżają jego wartość kulinarną i przetwórczą. Badania prowadziła w kierunku ustalenia wpływu stresu przedubojowego na powstawanie tych wad, jak również wykorzystania surowca z tymi wadami do celów przetwórczych. Problem ten jest bardzo aktualny także dzisiaj.

Prowadziła Ona również wiele badań nad ustaleniem wartości rzeźnej różnych ras trzody chlewnej i krzyżówek bydła mięsnego, które miały duże znaczenie dla praktyki.

Wyniki prac własnych i współpracowników przedstawiała na wielu konferencjach i sympozjach krajowych oraz zagranicznych wzbudzając zwykle duże zainteresowanie.

Charakter naukowo-dydaktyczny Zakładu Surowców Zwierzęcych Instytutu Technologii Mięsa WSR i AR zmuszał Panią Profesor do podejmowania takiej tematyki badań, która miała znaczenie zarówno dla rolniczej produkcji surowca mięsnego, jak i dla przemysłu mięsnego. W konsekwencji powstawał zwarty ciąg tematyczny badań dotyczący związków między producentem żywca, przetwórcą i rynkiem konsumenta. Swym programem badawczym Zakład odbiegał od podobnych w kraju, za to zbliżony był do tego typu placówek zagranicznych. W związku z takim charakterem badań, Pani Profesor współpracowała zarówno z technologami mięsa, jak i z hodowcami oraz zootechnikami. Należy także wspomnieć o stałej współpracy Pani Profesor z takimi osobami z naszej Uczelni, jak: prof. dr hab. Stefan Aleksandrowicz, prof. dr hab. Antoni Kaczmarek, prof. dr hab. Lucjan Rosochowicz, dr hab. Mieczysław Ratajszczak, dr Włodzimierz Maruniewicz, mgr Władysław Darul z Przybrody oraz z naukowcami z innych ośrodków badawczych w kraju: prof. dr hab. Ireną Górską

i prof. dr hab. Teresą Smolińską z AR we Wrocławiu, prof. dr hab. Skrabką-Błotnicką z AE we Wrocławiu oraz z prof. dr hab. Marią Koćwin-Podsiadło z AP w Siedlcach.

W czasie swojej kariery naukowej Pani Profesor była również na krótkoterminowych stażach naukowych w: NRD (1969), Czechosłowacji (1972) i Moskwie (1980). Była również kierownikiem wielu tematów zleconych, projektów badawczych oraz jednego Centralnego Projektu Badawczo-Rozwojowego (CPBR 10.13).

Profesor B. Dzierżyńska-Cybulko ma duży dorobek publikacyjny. Składa się on ogółem ze 119 tytułów, z czego 102 stanowią oryginalne prace twórcze. Ponadto jest Ona współautorem 3 podręczników, 2 skryptów, kilkudziesięciu komunikatów naukowych przedstawianych na sesjach w kraju i poza jego granicami. Ponadto wykonała Ona wiele recenzji publikacji dla różnych wydawnictw naukowych, programów kursów podyplomowych, podręczników oraz przewodników do ćwiczeń, sprawozdań z badań, wniosków o nagrody MEN, prac magisterskich na konkurs: „Młoda myśl dla kraju”. Pisała również recenzje dla fundacji Alexandra von Humboldta i British Council.

Pod kierunkiem Profesor lub przy Jej współudziale wykonano 272 prace magisterskie i inżynierskie, zakończono 6 przewodów doktorskich. Dwóch pracowników spośród Jej doktorantów uzyskało stopień doktora habilitowanego, a jeden profesora. Prof. zw. dr hab. B. Dzierżyńska-Cybulko recenzowała 19 rozpraw doktorskich, 8 habilitacyjnych oraz 8 wniosków o tytuł naukowy profesora. W Zakładzie, którym kierowała odbyło staż naukowo-dydaktyczny troje asystentów z Akademii Rolniczej w Krakowie i jej filii krakowskiej w Rzeszowie.

W czasie 43-letniej pracy na Uczelni pełniła funkcje w licznych komisjach. Poza Uczelnią uczestniczyła w pracach Sekcji Technologii i Chemii Białka PAN, Zespołu Technologii Żywności i Żywnienia Człowieka przy MNiSzWiT. Uczestniczyła w organizacji wielu Sesji Naukowych Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN. Ponadto prowadziła wykłady w Polskim Towarzystwie Nauk Weterynaryjnych, uczestniczyła w „wykładach otwartych” organizowanych przez Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Była otwarta na szeroką współpracę, w ramach Uczelni i poza nią. Pani Profesor była również członkiem: Polskiego Towarzystwa Technologów Żywności (przewodnicząca Sekcji Technologii Mięsa w latach 1994/95), Polskiego Towarzystwa Nauki o Żywności, Polskiego Towarzystwa Zootechnicznego, Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk.

Prof. Barbara Dzierżyńska-Cybulko w latach 1965-1994 pełniła funkcję kierownika Zespołu, a następnie Zakładu Surowców Zwierzęcych. Była wice dyrektorem Instytutu Technologii Żywności Pochodzenia Zwierzęcego, a w latach 1991-1994 dyrektorem Instytutu Technologii Mięsa. Pełniła również funkcję Kierownika Studium Wiejskiego Gospodarstwa Domowego (1970-1978), a do czasu przejścia na emeryturę przewodniczyła jego Radzie.

Za swą działalność naukową i dydaktyczną otrzymała wiele najwyższych odznaczeń, w tym m.in. nagrody Ministra Nauki Szkolnictwa Wyższego i Techniki: zespołową I° (podręcznik „Technologia Mięsa”), indywidualną II° (za działalność dydaktyczną) i III° (za pracę habilitacyjną), Złoty Krzyż Zasługi (1973), Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski (1984), Medal Edukacji Narodowej (1990), Odznakę Honorową m. Poznania (1972), Odznakę Honorową za Zasługi w Rozwoju Woj. Poznańskiego (1976), Złotą Odznakę „Zasłużony dla Przemysłu Spożywczego”. Była laureatką licznych nagród indywidualnych i zespołowych J.M. Rektora Akademii Rolniczej.

W 1995 roku przeszła na emeryturę. Mimo tego nie zaprzestała swej działalności naukowej, czego efektem była jedna książka i kilka publikacji.

W osobie Pani Profesor B. Dzierżyńskiej-Cybulko straciliśmy wybitnego specjalistę w zakresie surowców pochodzenia zwierzęcego, człowieka o bardzo dużym autorytecie naukowym, oddanego nauce, postępowi wiedzy i dydaktyce, wychowawcę wielu pokoleń studentów i kadry naukowej, osobę otwartą i życzliwą, wrażliwą na problemy dnia codziennego, żarliwą patriotkę.

*Włodzimierz Dolata, Edward Pospiech*

## TECHNOLOG ŻYWNOSCI

### INFORMATOR POLSKIEGO TOWARZYSTWA TECHNOLOGÓW ŻYWNOSCI

Rok 17 Nr 3

wrzesień 2007

---

#### DZIAŁALNOŚĆ TOWARZYSTWA

##### Zarząd Główny

W dniu 12 lipca 2007 r., na podstawie zgłoszonych opinii Zespołu Recenzentów, Zarząd Główny PTTŻ dokonał wyboru trzech najlepszych artykułów opublikowanych w 2006 roku w kwartalniku „ŻYWNOSĆ”. Miano najlepszych publikacji 2006 r. uzyskały artykuły:

I. Olejnik A., Szmidt M., Wojnarowska K.: Wpływ toksycznych metabolitów trawienia na proliferację i uszkodzenia DNA nabłonkowych komórek jelitowych *in vitro*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2006, 1 (46), 46-57.

II. Baraniak B. M., Szymanowska U.: Lipooksygenaza w żywności pochodzenia roślinnego. Żywność, Nauka. Technologia. Jakość, 2006, 2 (47), 29-45.

III. Reps A., Wachowska M., Wiśniewska K.: Wpływ wysokich ciśnień na proces dojrzewania sera holenderskiego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2006, 2 (47), 59-68.

Podczas Sesji KNoŻ PAN w Olsztynie, w dniu 20.09. br. odbędzie się kolejne zebranie Zarządu Głównego PTTŻ.

##### Rada Programowa kwartalnika „ŻYWNOSĆ”

W dniu 20.09. br. w Olsztynie, podczas Sesji KNoŻ PAN w Olsztynie odbędzie się posiedzenie Rady Programowej kwartalnika „ŻYWNOSĆ”, na którym zostanie m.in. przeprowadzona ocena czasopisma za ostatni rok .

#### WAŻNIEJSZE MIĘDZYNARODOWE I KRAJOWE KONFERENCJE I KONGRESY NAUKOWE

**2007 r.**

##### Wrzesień

2 – 8 BANGKOK, Thailand = 10th International Symposium on the Properties of Water,

and ISOPOW Practicum III

Contact: Dr Tanaboon Sajjaanantakul, e-mail: tanaboon.s@ku.ac.th

09 – 12 **POZNAŃ = III Krajowy Kongres Biotechnologii**

Organizatorzy: Komitet Biotechnologii przy Prezydium PAN oraz poznańskie środowisko naukowe, e-mail: [Kongresbiotech@au.poznan.pl](mailto:Kongresbiotech@au.poznan.pl)

19 **OLSZTYN** = „Alergeny i składniki powodujące nietolerancje pokarmowe występujące w surowcach i żywności” – Organizatorzy: Oddział Olsztyński PTTŻ i Uniwersytet Warmińsko-Mazurski

20 – 21 **OLSZTYN = XXXVIII SESJA NAUKOWA KNOŻ PAN: „Żywność a jakość życia. Uwarunkowania technologiczne, higieniczne, żywieniowe i kulturowe”**

Wrzesień / październik

29 - 4 DUBLIN, Irlandia = The IDF World Dairy Summit 2007

Contact: DR Phil Kelly, e-mail: [pkelly@moorepark](mailto:pkelly@moorepark). Teagasc.ie; [www.wdc2007.com](http://www.wdc2007.com)

Październik

12 – 14 BUENOS AIRES, Argentyna = Congress CYTAL

Contact: e-mail: [tecnologos@alimentos.org.ar](mailto:tecnologos@alimentos.org.ar)

Listopad

5 – 8 AMBATO, Ekwador = 6\* American Congress of Food Engineering (CIBIA VI)

Contact: e-mail: [dvelastequi@uta.edu.ec](mailto:dvelastequi@uta.edu.ec); [www.uta.edu.ec](http://www.uta.edu.ec)

**2008 r.**

Październik

SHANGHAI, Chiny = The 14\* IUFoST World Congress of Food Science and Technology, Food for Health and Wellbeing: Tradition Meets the Future,.

Contact: e-mail: [cifst@yahoo.com.cn](mailto:cifst@yahoo.com.cn)

CZŁONKOWIE WSPIERAJĄCY POLSKIEGO TOWARZYSTWA  
TECHNOLOGÓW ŻYWNOCI

Przy Zarządzie Głównym: **TCHIBO – WARSZAWA Sp. z o.o. Marki, RAISIO POLSKA FOODS Sp. z o.o. Karczew, FRITO – LAY POLAND Sp. z o.o. Grodzisk Mazowiecki, HORTIMEX Sp. z o.o. Konin.**

Przy Oddziale Łódzkim: **POLFARMEX S.A.**

Przy Oddziale Małopolskim: **ZAKŁADY PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO BIELMAR Sp. z o.o., Bielsko-Biała.**

---

Przy Oddziale Szczecińskim: **TEHNEX Sp. z o.o., Szczecin.**

Przy Oddziale Warszawskim: **ZAKŁADY PRZEMYSŁU TŁUSZCZOWEGO S.A., WARSZAWA.**

Przy Oddziale Wielkopolskim: **PRZEDSIĘBIORSTWO PRZEMYSŁU FERMENTACYJNEGO „AKWAWIT” S.A., Leszno, HORTIMEX Sp. z o.o., Konin, SŁAWSKI ZAKŁAD PRZETWÓRSTWA MIĘSA I DROBIU s.c. „BALCERZAK I SPÓŁKA”, Wróblów k. Sławy, POZMET S.A., Poznań.**

Przy Oddziale Wrocławskim: **REGIS Wieliczka.**

---

---

*Material zawarty w Nr 3/2007 Biuletynu podano według stanu informacji do dnia 1 września 2007 r.*

*Materiały do Nr 4/2007 prosimy nadsyłać do dnia 1 grudnia 2007 r. na adres Redakcji Czasopisma.*

---

#### KOMUNIKAT

Informujemy P.T. Autorów, że aktualne *Informacje dla Autorów oraz wymagania redakcyjne* publikujemy na stronie **www.ptz.org**